

1001



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

04-75092

54. TITULO "MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA TRATAR FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBURO GELATINIZADOS"

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL E21B 37/00

71. SOLICITANTE HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.

DOMICILIO DUNCAN, OKLAHOMA, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA.

74. APODERADO HUMBERTO RUBIO CAMACHO

22. BOGOTA, D.C., AGOSTO 3, 2004.

PETITORIO

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
2000-3

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

SOLICITANTE
(71)
Nombre: **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC** IDENTIFICACIÓN
Dirección: **P.O. Box 1431** C.C. ☐ NIT ☐
Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** C.E. ☐ OTRO ☐
E-mail: ☐ Número
Domicilio: **DUNCAN, OKLAHOMA, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA.**
Lugar de constitución: **DUNCAN, OKLAHOMA, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA.**

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)
Nombre: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO** / IDENTIFICACIÓN
Dirección: **Carrera 7 No. 74 - 64, Of. 506** C.C. ☒ NIT ☐
Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** C.E. ☐ OTRO ☐
E-mail: ☐ No.17192.002 T.P. 50.007 CSJ

INVENTOR(ES):
(72)
Nombre: **Robert S. TAYLOR, Gary P. FUNKHOUSER,** IDENTIFICACIÓN
Michael A. McCABE, R. Raghuva REDDY. C.C. ☐ NIT ☐
Dirección: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐
Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** Número
E-mail: ☐
Domicilio: **CANADÁ; ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA.**

TÍTULO (54) "MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBURO GELATINIZADOS"

Clasificación Internacional (51) _____

Prioridad	(33) País de origen	(32) Fecha	(31) Número de solicitud
SI ☒ NO ☐	ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA	29 DE ENERO DE 2.004	10/767,647

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

6 meses ☐ 12 meses ☐ ☒ 18 meses ☐ Otro ☐

Comprobante de pago No. **04 - 60,217** Fecha: **AGOSTO 2 DE 2.004**
04 - 60,218 **AGOSTO 2 DE 2.004**

2

**EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
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: 10/767,647

**(72) INVENTORES: Robert S. TAYLOR,
Gary P. FUNKHOUSER
Michael A. McCABE,
B. Raghava REDDY**

**(32) FECHA DE
PRESENTACIÓN: 29 DE ENERO DE 2.004**

(33) PAÍS:

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA (74) APODERADO: Humberto RUBIO CANACHO

**(54) TÍTULO: "MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA TRATAR FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBURO GELATINIZADOS"**

RESUMEN:

Un método para el tratamiento de una formación subterránea que comprende:
proveer un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado que
comprende un hidrocarburo líquido y un agente de gelación el cual comprende una sal
metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de
un ácido organofosfónico, y tratar la formación subterránea con el fluido de tratamiento de
un hidrocarburo líquido gelatinizado.

El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo
líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

El método de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo líquido comprende una α -
olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo
liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla
de aceite crudo, o una mezcla de lo mismo.

El método de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo líquido está diseñado para uso
con CO₂.

3

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 ABRIL DE 1998
☒ 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 el 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
La Judicatura

REGISTRO
Patente de Invención: "MÉTODOS Y
COMPOSICIONES PARA TRATAR
FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON
FLUIDOS DE HIDROCARBURO
GELATINIZADOS"

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 84873092 00000000

Folios: 108

Fecha (GPO): 2004-08-03 16:37:26

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAR

Dependencia: 2003 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 60,217
FECHA : AGOSTO 2 DE 2004

CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	10674223	02/08/2004	4,256,000.00

CONCEPTO

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
	TOTAL :	422,000.

SOM: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA S.A.

REGISTRO
Patente de Invención: "MÉTODOS Y
COMPOSICIONES PARA TRATAR
FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON
FLUIDOS DE HIDROCARBURO
GELATINIZADOS"

NIT : 800176089

SUPERINDUSTRIA C/ERECIO
Radical: 0475092 0000000
Fecha (IMP): 2004-08-02 16:37:26
Trámite : 002 PATENTES 1 REGISTRO/ 111 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 108

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 60,218
FECHA : AGOSTO 2 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO.
HUMBERTO RUBIO ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	10674223	02/08/2004	4,256,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 30005-01-01 SOLICITUDES	02 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN MU	118,000.00
	TOTAL 1	118,000.00

SOM: CIENTO DIEZ Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBURO GELATINIZADOS

Esta invención se refiere a fluidos para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado y métodos para su uso y preparación.

Los fluidos de hidrocarburos líquidos gelatinizados han sido utilizados en el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por medio de hoyos, por ej: para tratamientos de estimulación y control de arena, tales como fracturación o empaquetadura de gravilla, respectivamente. En tratamientos de fracturación, un fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados puede comprender material particulado, denominado en ocasiones como agente de soporte, por ej: arena, suspendido allí, es bombeado por medio de un pozo a la formación subterránea a una tasa y presión tales que una o más fracturas se forman o amplían en una porción de la formación. El material de soporte puede depositarse en las fracturas, entre otras cosas, para prevenir que se cierren las fracturas formadas, manteniendo de este modo que permanezcan los canales de conducto a través de los cuales los fluidos producidos pueden pasar al pozo. En un momento deseado, se puede reducir o "romper" la viscosidad del fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado y recuperar el fluido.

Igualmente, las operaciones de control de arena, tal como empaquetadura de gravilla, utilizan fluidos de hidrocarburo líquido gelatinizado, denominados en ocasiones como fluidos de empaque de gravilla. Por lo general, los fluidos de empaque de gravilla se utilizan para suspender partículas de gravilla para entrega a un área deseada en un pozo, por ej: material particulado de formación casi sin consolidar o muy poco consolidado, para formar un empaque de gravilla y mejorar así el control de arena. Un tipo común de operación de empaque de gravilla incluye colocar un tamiz de empaque de gravilla en el pozo y empaquetar el espacio anular entre el tamiz y el pozo con una gravilla de un tamaño específico diseñado para prevenir el paso de arena de la formación. La gravilla, entre otras cosas, actúa para prevenir que el material en partículas obstruya el tamiz o mugre con los fluidos producidos, y el tamiz, entre otras cosas, actúa para prevenir que la gravilla ingrese a la tubería de producción. Una vez el empaque de gravilla esté sustancialmente en su lugar, la viscosidad del fluido del empaque de gravilla se reduce en ocasiones para dejar que se recupere o se vuelva a producir en el pozo.

Sales metálicas polivalentes de ésteres de ácido ortofosfórico han sido utilizadas como agentes de gelación para formar fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de alta viscosidad. Con frecuencia, estos fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados incluyen materiales particulados tales como agentes de soporte o gravilla, y algunas veces, separadores demorados para hacer que los fluidos de tratamiento se rompan en fluidos relativamente pequeños de modo que se puedan volver a producir fluidos de tratamiento. Descripciones de este tipo de fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de alta viscosidad y método para su uso se divulgan en parte en la Patente U.S. No. 4,622,155 expedida a Harris y colaboradores el 11 de noviembre de 1986, y en la Patente U.S. No. 5,486,915 expedida a Smith y colaboradores el 8 de diciembre de 1998.

Si bien los fluidos y métodos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de alta viscosidad han sido utilizados con éxito en algunos casos, se han encontrado problemas en los procesos aguas abajo como resultado de uso del agente de gelación de éster de ácido fosfórico. Por ejemplo, hace poco, el taponamiento de torres de refinación (que a menudo procesan hidrocarburos producidos de formaciones tratadas con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados), ha causado muchos cierres costosos y no planeados de esas torres. El material de taponamiento es alto en fósforo y ha sido atribuido a los ésteres de ácido fosfórico utilizados como agentes de gelación en fluidos para el tratamiento convencional de hidrocarburos líquidos gelatinizados utilizados durante la producción de hidrocarburos de una formación subterránea. Se cree que los ésteres de ácido fosfórico contribuyen a fósforo volátil, el cual se puede condensar en bandejas de torres de destilación, resultando en el taponamiento de las bandejas, lo cual puede resultar en el cierre de las torres. El fósforo volátil también puede pasarse a la parte superior de las torres de destilación, causando la contaminación de los productos de hidrocarburo producidos.

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados y métodos para su uso y preparación.

En una realización, la presente invención provee un método para el tratamiento de una formación subterránea que comprende los pasos de proveer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados, el cual incluye

un hidrocarburo líquido y un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfórico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfórico, y el tratamiento de la formación subterránea con el fluido de tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados.

- 5 En otra realización, la presente invención provee un método para fracturar una porción de una formación subterránea, que comprende los pasos de proveer un fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados, que comprende un agente de gelación el cual incluye una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfórico,
10 y que contacta la porción de la formación subterránea con el fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados bajo condiciones efectivas para crear o mejorar al menos una fractura en la formación subterránea.

- En otra realización, la presente invención provee un método de control de arena a una porción de una formación subterránea, que comprende: proveer un
15 fluido de empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende material particulado de gravilla y un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico, de tal modo que forme un paquete de gravilla cerca de la porción de la formación subterránea.

- En otra realización, la presente invención provee un método para preparar
20 un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados, que comprende adicionar éster de ácido organofosfónico metálico polivalente o materiales particulados de sal de ácido organofosfónico a un hidrocarburo líquido para formar un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados.

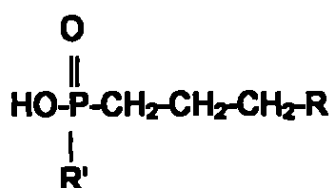
- En otra realización, la presente invención provee un método para preparar
25 un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados, que comprende los pasos de formar un gel inicial de hidrocarburo líquido el cual comprende un hidrocarburo líquido y un primer agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico; y agregar un segundo
30 agente de gelación a la gel inicial de hidrocarburo líquido en un momento deseado para formar una gel viscosa.

 En otra realización, la presente invención provee un método para preparar un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizado que comprende

los pasos de preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado; diluir el fluido concentrado de hidrocarburo líquido gelatinizado con un hidrocarburo para preparar un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados.

En otra realización, la presente invención provee un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende los pasos de

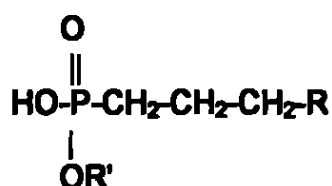
adicionar un ácido organofosfínico con la siguiente fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 a aproximadamente 21, y R' es metilo o etilo; agregar una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes que reaccionan con el ácido organofosfínico para formar una sal metálica polivalente adecuada de lo mismo; y dejar que el hidrocarburo líquido se gelatinice.

En otra realización, la presente invención provee un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende los pasos de

agregar un éster de ácido organofosfónico con la siguiente fórmula:



donde R representa un grupo de hidrocarburo de la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y aproximadamente 21, y R' es metilo o etilo; agregar una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes que reaccionan con el ácido organofosfínico para formar una sal metálica polivalente adecuada; y dejar que el hidrocarburo líquido se gelatinice.

En otra realización, la presente invención provee un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados que comprende: un hidrocarburo líquido; y un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico.

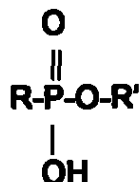
Otras características y ventajas de la presente invención serán fácilmente aparentes para las personas versadas en la técnica luego de leer la siguiente descripción de las realizaciones preferidas.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

- 5 Esta invención se refiere a fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados y métodos para su uso y preparación. Los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención, son adecuados para uso en operaciones de tratamiento subterráneo, tales como tratamientos de estimulación subterránea y control de arena, como fracturación y
- 10 empaque de gravilla que se pueden hacer en formaciones subterráneas. Las composiciones y métodos de la presente invención también pueden ser adecuados, por ejemplo, para ser utilizados como agentes taponadores, fluidos de limpieza de pozo, fluidos de barrido viscosos o fluidos de aislamiento para ser utilizados en métodos asociados.
- 15 Las composiciones de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención incluyen un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico. La expresión "sal" tal como se utiliza en este contexto y en solicitudes conexas, se refiere a sales de iones metálicos polivalentes que
- 20 pueden formarse directamente de un éster de ácido organofosfónico (o un ácido organofosfónico) mediante una reacción de metátesis que comprende un metal alcali o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico (o el ácido organofosfónico), o mediante una reacción de metátesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico (o alquiléster de ácido organofosfónico). Al
- 25 contrario de los ésteres de ácido fosfórico que se habían utilizado hasta ahora, las sales metálicas polivalentes de los agentes de gelación de la presente invención, entre otras cosas, no se descomponen o disocian tan fácilmente como los agentes de gelación convencionales del éster de ácido fosfórico. Es por ello que no presentan un gran problema potencial para procesamiento aguas abajo.
- 30 Opcionalmente, los agentes de gelación de la presente invención pueden comprender agua y/o una base si se desea.

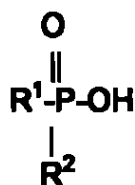
En algunas realizaciones, los hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención comprenden una sal metálica polivalente de un éster de ácido

organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico. Ésteres organofosfónicos adecuados tienen la fórmula:



donde R comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono. Si R es un grupo relativamente pequeño, entonces R' puede comprender un grupo hidrocarburo similar al que se menciona arriba con respecto a R, tal como un grupo de alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo que pueda tener entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono. Al seleccionar un R y R' adecuados, se debe tener en cuenta que si tanto R como R' son grupos relativamente voluminosos (por ej: si tanto R como R' son grupos 2-etilexilo), entonces es posible que no se forme un hidrocarburo líquido gelatinizado adecuado. Técnicas que se pueden utilizar para la preparación de ésteres de ácido organofosfónico útiles de acuerdo con esta invención, incluyen por ejemplo, las que describe la Patente U.S. No. 3,798,162 expedida a Dickert, Jr. El 19 de marzo de 1974, cuya divulgación se incorpora en este contexto por referencia.

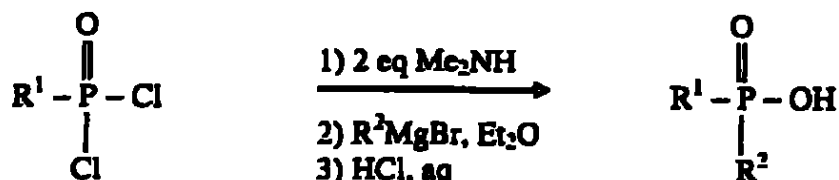
Ácidos organofosfínicos adecuados tienen la fórmula:



donde R¹ puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R² puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Al seleccionar un R¹ y un R² adecuados, se debe tener en cuenta que si R¹ y R² son grupos relativamente voluminosos, entonces es posible que no se forme un hidrocarburo líquido

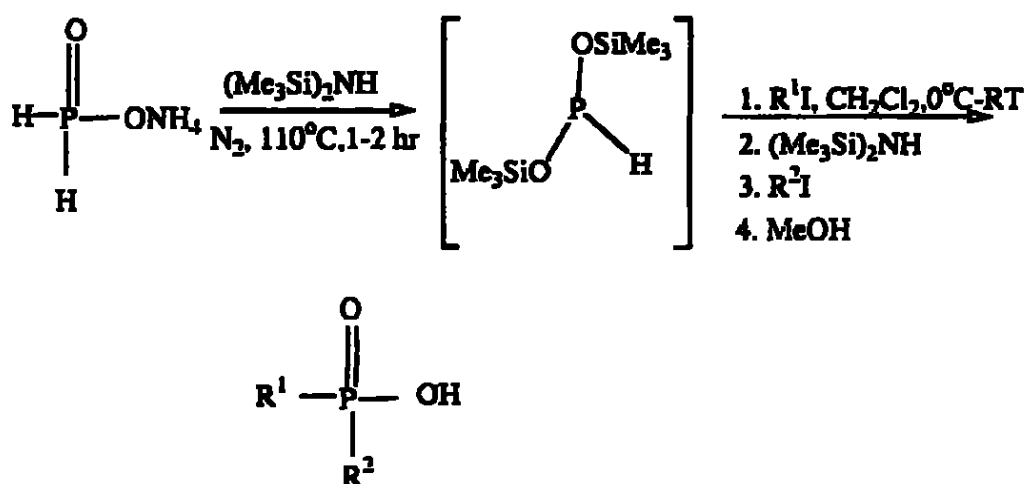
gelatinizado adecuado. Se conocen las técnicas que se pueden utilizar para la preparación de un ácido organofosfínico según esta invención. Por ejemplo, el ácido organofosfínico puede prepararse de la reacción de bicloruro alquilfosfónico con un reactivo Grignard tal como lo reportan Crofts y Fox en la publicación

5 "Unsymmetrical Dialkylphosphinic Acids" J. Chem. Soc. 1958, 2995-2997, cuya divulgación se incorpora en este contexto por referencia. A continuación se ilustra un ejemplo de la secuencia de reacción:



10 Alternativamente, se pueden preparar ácidos organofosfínicos asimétricos en una síntesis de un pote utilizando el método de Boyd y colaboradores en "Synthesis of γ -keto-substituted phosphinic acids from bis(trimethylsilyl)phosphonite and α,β -unsaturated ketones," Tetrahedron Lett., 1992, 33, 813-816 y Boyd, EA, Regan, A.C.; James, K, "Synthesis of Alkyl Phosphinic Acids from Silyl

15 Phosphonites and Alkyl Halides," Tetrahedron Lett., 1994, 35, 4223-4226, cuyas divulgaciones se incorporan en este contexto por referencia. A continuación se ilustra un ejemplo de una secuencia de reacción:



Composiciones activadoras adecuadas comprenden una fuente de iones

20 metálicos polivalentes adecuados para formar las sales metálicas polivalentes de ésteres de ácido organofosfónico o ácidos organofosfínicos de los agentes de

gelación de la presente invención. Ejemplos de estos iones adecuados incluyen, sin limitar, a iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro o iones de las series de tierras raras de lantánido. Iones metálicos polivalentes preferidos tienen un estado de oxidación de +3. Cuando se utiliza un
5 ión férreo para formar el agente de gelación, la fuente de los iones es preferiblemente sulfato férrico o cloruro férrico, prefiriéndose sulfato férrico. Típicamente, la sal de hierro férrico se mezcla con aminas, surfactantes y agua para formar una composición activadora líquida. Un ejemplo de una composición activadora de hierro férrico es "EA-3T[™]" de Ethox Chemicals, Inc. de Greenville,
10 South Carolina. Cuando se utiliza un compuesto de aluminio, éste es preferiblemente seleccionado de cloruro de aluminio, aluminato sódico o isopropóxido de aluminio. En algunas realizaciones, la relación de metal a fósforo en un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados debe ser aproximadamente 1:3; en otras realizaciones, la relación metal a fósforo puede
15 ser aproximadamente 2:3. Las composiciones activadoras también pueden comprender aminas, surfactantes, agua u otros componentes adecuados.

Las sales metálicas polivalentes de ésteres de ácidos organofosfóricos o de ácidos organofosfinicos de los agentes de gelación de la presente invención, pueden hacerse por cualquier método adecuado el cual será aparente para la
20 persona versada en la técnica una vez lea esta descripción.

El hidrocarburo líquido utilizado para formar los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención pueden comprender cualquier hidrocarburo líquido adecuado incluidos, más no limitados a α -olefinas, olefinas internas, alcanos, solventes aromáticos, cicloalcanos, gas
25 petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas (conocido también como condensado de gas), fuel oil, otros destilados de petróleo, algunas mezclas de crudo, o mezclas de lo mismo. En algunos casos generalmente se prefieren, hidrocarburos líquidos que puedan designarse específicamente para uso con CO₂ como por ejemplo, un pozo de gas seco. Un ejemplo de un hidrocarburo líquido
30 adecuado se consigue comercialmente de Trysol Corporation of Sindre, Alberta, Canada, bajo el nombre comercial de "FRACSOL[™]".

Si se desea, se pueden agregar reforzadores, entre otras cosas, para proveer alcalinidad, mejorar la estabilidad de los iones metálicos polivalentes en la composición activadora, y/o mejorar la dispersibilidad de los iones metálicos en el
35 líquido del hidrocarburo de modo que facilite la formación del fluido para el

tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. Los reforzadores preferidos deben proveer alcalinidad y facilitar la gelación del hidrocarburo líquido. Reforzadores adecuados pueden definirse por la fórmula general $C_nH_mO_xN_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y el número de hidrógenos necesarios para cumplir con los requisitos de valencia del compuesto reforzador, x es entre 1 y 10 (preferiblemente alrededor de 2), y es entre 0 a aproximadamente 10 (preferiblemente por debajo de 3). Ejemplos adecuados serían donde la relación de C a N en el reforzador varíe entre aproximadamente 1:1 a 50:1, y C a O, entre aproximadamente 1:1 a 20:1. Ejemplos específicos incluyen aminas etoxiladas, como triethanolaminas, aminas *N-N*-dibutil etanol, y di- C_2-C_8 alquilaminas oxialquiladas; aminas grasas de *N-N*-di-*alquil* más bajo; amina grasa oxialquilada; citrato de monoamonio; amina de sebo bis(hidroxietyl) y dehidroabietilamina etoxilada. También son adecuadas mezclas de estos reforzadores adecuados. Un ejemplo de un reforzador adecuado es un surfactante. Se pueden agregar surfactantes para facilitar la formación de un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. Los surfactantes pueden reducir el tiempo de gelación del hidrocarburo líquido gelatinizado porque permiten una mejor dispersión de los iones metálicos en el fluido del hidrocarburo. Surfactantes adecuados que pueden utilizarse incluyen surfactantes básicos, especialmente aquellos que pueden comprender un grupo amina. El uso de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10,0% de un surfactante adecuado basado en la cantidad del agente de gelación puede ser ventajoso, entre otras cosas, para ayudar a la formación rápida del fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado o para impartir características reológicas deseables. Algunos ejemplos específicos de surfactantes adecuados incluyen imidazolina, un jabón de ácido graso, un ácido graso, dioctil sulfosuccinato, alquil benceno sulfonato sódico, ésteres de ácido graso, alcanolamidas de ácido graso y amido betainas.

En algunas realizaciones, los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos gelatinizados de la presente invención pueden comprender materiales particulados tal como agentes de soporte o gravilla los cuales pueden utilizarse por ejemplo en fracturación u operaciones de empaque de gravilla. Materiales particulados adecuados incluyen, sin limitar, nuez graduada u otras nueces, nuez recubierta con resina u otras nueces, arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita porosa, varios materiales de cerámica particulada, perlas de vidrio, varios materiales poliméricos particulados y similares. El tamaño particular del material particulado empleado puede depender de la aplicación particular para la cual se

utilicen los materiales particulados, las características de la formación subterránea, las características del fluido para el tratamiento de hidrocarburo líquido gelatinizado que se utilice, así como otras variables. Por lo general, los tamaños particulados pueden variar entre 2 y 200 de malla, escala de U.S. Sieve Series.

- 5 Una persona versada en la técnica luego de leer esta descripción, podrá escoger un material particulado adecuado para una aplicación determinada.

Además, en una realización preferida, si el hidrocarburo líquido no contiene agua o no se le agrega agua como componente de un componente, por ej: en una composición activadora o un reforzador, se puede agregar agua en una cantidad
10 por ejemplo entre 0,05% o más por el volumen total del fluido de tratamiento. La presencia de agua, entre otras cosas, puede usarse ventajosamente en las composiciones y métodos de la presente invención, por ejemplo para dejar que los rompedores encapsulados o lentamente solubles en agua que se vayan a dispersar o liberar y que se utilicen, reduzcan la viscosidad del fluido para el
15 tratamiento de hidrocarburo líquido gelatinizado de la presente invención cuando se desee. Ver por ejemplo, Smith y colaboradores en la Patente US NO. 5,846,915 expedida el 8 de diciembre de 1995, cuya descripción se incorpora en este contexto por referencia.

Si un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la
20 presente invención es utilizado en una aplicación en la que eventualmente sea aconsejable reducir la viscosidad del fluido de tratamiento, por ejemplo, para recuperarlo de la formación subterránea en un momento deseado, entonces se puede incluir o agregar al fluido un rompedor adecuado. Cualquier rompedor que pueda reducir la viscosidad del fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos
25 gelatinizados cuando se desee, es adecuado para uso en las composiciones y métodos de la presente invención. En algunas realizaciones preferidas, se pueden utilizar rompedores de gel demorados que reaccionarán con el fluido de tratamiento luego de un periodo demorado deseado. Rompedores de gel demorados adecuados pueden ser materiales que sean lentamente solubles en
30 agua, los que están encapsulados, o los que de otra forma se designen para solubilizarse lentamente en el fluido. En algunas realizaciones preferidas, en donde se utilizan estos tipos de rompedores, la ruptura del gel no se hace sino hasta que los rompedores lentamente solubles se disuelvan parcialmente en el agua. Ejemplos de este tipo de rompedores lentamente solubles aparecen en la
35 Patente U.S. No. 5,486,915 expedida a Smith y colaboradores el 8 de diciembre

de 1998. El óxido de magnesio quemado en duro, especialmente el que tiene un tamaño de partícula que pase a través de un tamiz Tyler de malla 200, es un rompedor de gel demorado preferido. Otros rompedores tales como carbonatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino, otros
5 óxidos térreos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, aminas, ácidos débiles y similares pueden encapsularse con materiales lentamente solubles en agua u otros materiales similares de encapsulamiento para hacerlos actuar luego de un periodo demorado deseado. Este tipo de materiales son bien conocidos por las personas versadas en la técnica y funcionan para demorar la ruptura del
10 hidrocarburo líquido gelatinizado por un periodo de tiempo requerido. Ejemplos de materiales solubles en agua y otros materiales de encapsulamiento similares que pueden ser adecuados, incluyen, más no limitan a materiales sólidos porosos, tales como sílice precipitada, elastómeros, cloruro de polivinilideno (PVDC), nylon, ceras, poliuretanos, poliésteres, acrílicos cruzados hidrolizados parcialmente y
15 similares. De los rompedores lentamente solubles o encapsulados antes mencionados, se prefiere el óxido de magnesio quemado en duro, el cual puede conseguirse comercialmente de Clearwater Inc. de Pittsburgh, Pennsylvania. En algunas realizaciones, cuando se utiliza una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico y un rompedor alcalino, por ejemplo: óxido de magnesio,
20 se puede lograr un aumento inicial en la viscosidad del líquido hidrocarburo gelatinizado, luego de lo cual se rompe el gel. Si se utiliza, el rompedor de gel demorado puede estar presente en los líquidos de hidrocarburo gelatinizados de la presente invención, en una cantidad entre aproximadamente 0,01% y 3% peso/volumen, más preferiblemente en una cantidad entre 0,05% y 1%
25 peso/volumen. "Porcentaje peso/volumen" tal como se utiliza en este contexto, se refiere al peso del componente basado en el volumen del hidrocarburo líquido presente en el fluido de tratamiento (es decir, g/100 ml expresado como %).

Otro tipo de rompedor que puede utilizarse cuando el agente de gelación es una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido organofosfónico
30 o una sal metálica polivalente de hierro férrico del ácido organofosfónico, es un agente reductor que reduce el hierro férrico a hierro ferroso. De los varios estados de oxidación de hierro, el hierro férrico puede formar una sal de coordinación viscosificante con un éster de ácido organofosfónico o ácido organofosfónico, y por lo tanto, se puede desasociar la sal reduciendo el hierro férrico al estado ferroso.
35 La desasociación puede hacer que se rompa el fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. Ejemplos de agentes reductores que se

pueden utilizar incluyen, sin limitar, a cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, 2-mercaptostanol, ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionito sódico y sulfito sódico. De éstos, los agentes reductores preferidos para uso a una temperatura de aproximadamente 90°C son cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidrazina, dietilditiocarbamato sódico y dimetilditiocarbamato sódico. El agente reductor más preferido es ácido tioglicólico, el cual puede ser demorado mediante formación o encapsulamiento de la sal. Tal como se menciona arriba con respecto a otros rompedores que se puedan utilizar, el agente reductor utilizado también puede demorarse encapsulándolo con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulamiento similar. Si se utiliza, el rompedor de gel está generalmente presente allí en una cantidad entre aproximadamente 0,01% y 3% peso/volumen, más preferiblemente, en una cantidad entre aproximadamente 0,05% y 1% peso/volumen.

Los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención pueden prepararse por cualquier método adecuado. Por ejemplo, un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizado que comprende un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o un ácido organofosfínico puede producirse en el sitio del pozo. En un ejemplo de este tipo de método en el sitio, se puede agregar un éster de ácido organofosfónico o un ácido organofosfínico a una cantidad adecuada de una composición activadora la cual comprende una fuente de iones metálicos polivalentes para formar un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico. Esto puede hacerse en un fluido de hidrocarburo líquido de modo que el agente de gelación resultante pueda gelatinizar el fluido del hidrocarburo líquido. En algunas realizaciones, la relación de metal a fósforo en el fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados debe ser aproximadamente de 1:3; en otras realizaciones, la relación metal a fósforo puede ser aproximadamente 2:3

Un agente de gelación de la presente invención que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico puede formarse fuera del sitio y luego agregarse al hidrocarburo líquido en el sitio del pozo con el fin de formar un fluido

para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. En un ejemplo de dicho método, la sal metálica polivalente puede prepararse por cualquier método adecuado para formar particulados de sal sólidos (por ej: hojuelas, píldoras u otro material en partículas) que posteriormente puedan introducirse a un fluido de hidrocarburo líquido. Los particulados de sal metálica polivalente pueden transportarse al sitio del pozo donde pueden agregarse a un fluido de hidrocarburo líquido. En algunas realizaciones de este tipo de métodos, el fluido de hidrocarburo líquido puede pre-gelatinizarse o gelatinizarse parcialmente utilizando una técnica adecuada. En una realización de dicha técnica, una vez se hayan agregado los particulados de sal al fluido de hidrocarburo líquido, no se puede hacer un aumento significativo en la viscosidad del fluido de hidrocarburo líquido sino hasta cuando la temperatura del fluido sea suficiente para que los particulados de sal se disuelvan en el fluido de hidrocarburo líquido para aumentar eventualmente su viscosidad.

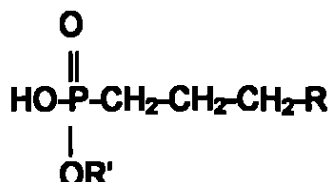
Otro método de preparar un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención, comprende formar un gel inicial de hidrocarburo líquido agregando un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico a un fluido de hidrocarburo líquido para formar un gel inicial. En un momento deseado, una cantidad adicional de un agente de gelación que puede comprender una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica de un ácido organofosfónico puede agregarse a la gel inicial, por ejemplo, a medida que se bombee en un pozo penetrando una formación subterránea, para formar un gel más viscoso.

Otro ejemplo de un método para formar los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención consiste en preparar un gel de hidrocarburo líquido que tenga una alta concentración de una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico. Este gel puede ser altamente viscoso. Este gel altamente viscoso puede prepararse fuera del sitio y luego entregarse al lugar de uso en el momento deseado. En el lugar, el gel altamente viscoso puede diluirse con un hidrocarburo si se desea para uso (por ejemplo, si el gel se va a utilizar en una fracturación o en un método de tratamiento de control de arena).

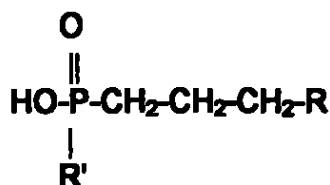
Aunque ya se han visto algunas metodologías para hacer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención, se

debe tener en cuenta que el orden de adición de cada componente no es crítico, y por lo tanto, otros métodos también son adecuados.

Un método preferido para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado de esta invención comprende agregar una composición activadora que comprenda una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico a un hidrocarburo líquido; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+4}$, donde n es entre 3 y 21 y R' comprende preferiblemente un grupo metilo o etilo, o agregar un ácido organofosfónico que tenga la siguiente fórmula:

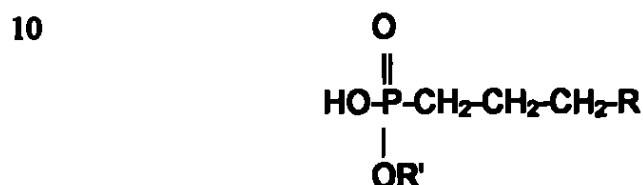


donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+4}$, donde n es entre 3 y 21, y R' preferiblemente es metilo o etilo, para formar una sal metálica polivalente de lo mismo que gelatinice el hidrocarburo líquido. En una realización preferida, la fuente de los iones metálicos polivalentes comprende aluminio o hierro. La sal metálica polivalente que resulte del éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente del ácido organofosfónico puede estar presente entre 0,1% y 10,0% peso/volumen, preferiblemente en una cantidad entre 0,2% y 2%, peso/volumen. Opcionalmente, se puede agregar un rompedor al fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado. Si se utiliza un rompedor de gel demorado, éste puede estar presente en el líquido de hidrocarburo en una cantidad entre 0,01% y 3% por peso del líquido de hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad entre 0,05% y 1%.

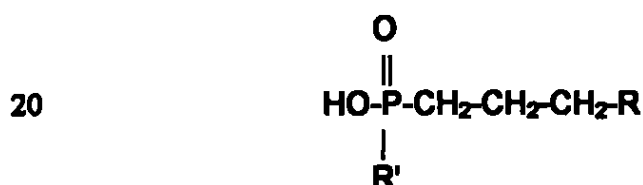
Una composición preferida del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un líquido de hidrocarburo y un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico. La composición de hidrocarburo líquido gelatinizado puede comprender agua y/o base. Opcionalmente, la composición de

hidrocarburo líquido gelatinizado puede comprender un reforzador y/o un rompedor. En algunas realizaciones, el reforzador comprende un surfactante. En algunas realizaciones, el rompedor es un rompedor de gel demorado. El rompedor de gel demorado puede comprender un agente reductor que pueda reducir hierro férrico en hierro ferroso, y puede estar encapsulado con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulamiento similar.

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

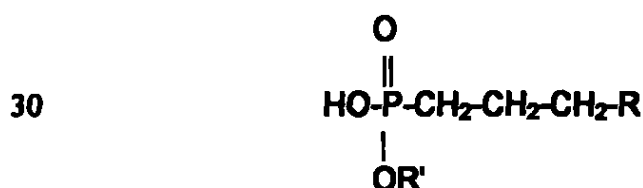


donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21 y R' es preferiblemente metilo o etilo, o un ácido organofosfínico que tenga la fórmula:



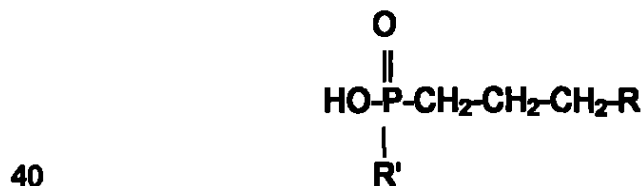
donde R representa una cadena de alquilo, lineal o ramificada, con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 1 y 21, y R' es preferiblemente un metilo o etilo.

Un agente de gelación líquido de hidrocarburo preferido comprende una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido organofosfónico; el éster que tenga la fórmula:



donde R representa una cadena alquilo lineal o ramificada, con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 1 y 21, y R' es preferiblemente un grupo metilo o etilo, o

un ácido organofosfínico que tenga la siguiente fórmula:

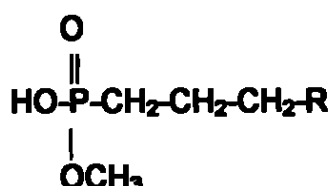


donde R representa una cadena alquilo, lineal o ramificada, con la fórmula general C_nH_{2n+1} , donde n es entre 1 y 21 y R' es preferiblemente un grupo metilo o etilo.

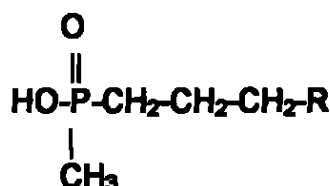
En una realización de fluido de tratamiento, un agente de gelación que comprenda un éster de ácido organofosfónico o un ácido organofosfínico puede agregarse al hidrocarburo líquido junto con una composición activadora que comprenda una fuente de iones metálicos polivalentes al gel del hidrocarburo líquido. Ejemplo de un método de la presente invención para el tratamiento de formaciones subterráneas comprende los pasos de: proveer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados que comprenda un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico, y tratar la formación subterránea con el fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. El tratamiento de una formación subterránea puede incluir fracturar la formación subterránea, hacer un tratamiento de control de arena (por ej: empaque de gravilla), proveer un agente taponador (por ej: píldora), proveer un fluido de limpieza de pozo, hacer un barrido viscoso o proveer un fluido de aislamiento. La Patente U.S. No. 5,271,464 asignada a Halliburton Company, cuya descripción se incorpora en este contexto por referencia, describe un agente taponador con una gel. Las Patentes U.S. Nos. 4,473,408 y 4,003,393, ambas asignadas a The Dow Chemical Company, cuyo contenido relevante se incorpora en este contexto por referencia, describen el uso de geles orgánicos para limpiar el interior de una tubería. La Patente U.S. No. 5,034,139 asignada a Nalco Chemical Company, cuyo contenido relevante se incorpora en este contexto, describe el uso de un gel tixotrópico como barrido viscoso. La Patente U.S. No. 6,283,215 asignada a Institut Francais Du Petrole, cuyo contenido relevante se incorpora en este contexto por referencia, describe el aislamiento de tubería instalada en un pozo. En dichas realizaciones, el agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente del éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico puede estar presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,1% y 10% peso/volumen.

En una realización de fluido para el tratamiento de fracturas, un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico puede agregarse al hidrocarburo líquido junto con una composición activadora que comprenda una fuente de iones metálicos polivalentes al gel del hidrocarburo

líquido. En ciertas realizaciones, la sal metálica polivalente del éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente del ácido organofosfínico puede agregarse en una cantidad entre 0,1% y 10% peso/volumen. Opcionalmente, un fluido de fracturación de la presente invención puede comprender agua y/o base para obtener el gel deseado. Un fluido de fracturación de la presente invención también puede comprender un agente de soporte. Un método preferido para fracturar una formación subterránea según la presente invención comprende los pasos de: (a) proveer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados que comprenda un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico que tenga la siguiente fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21, o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico que tenga la siguiente fórmula



donde R representa una cadena alquilo, lineal o ramificada con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21; y (b) contactar la formación subterránea con el fluido para el tratamiento de hidrocarburo líquido gelatinizado bajo condiciones efectivas para crear o reforzar al menos una fractura en la formación subterránea. En ciertas realizaciones, el agente de gelación puede estar presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,1% y 50% peso/volumen, más preferiblemente entre 0,2% y 2,5% peso/volumen. En ciertas realizaciones, el fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados puede comprender un material de soporte. En ciertas realizaciones, el material de soporte puede estar presente en el fluido en una cantidad entre 1 y 32 libras de material de soporte por galón de hidrocarburo líquido, más preferiblemente entre 1 y 22 libras por galón. Tal como se mencionó, si se desea se puede agregar agua si no está presente en el fluido para el tratamiento del hidrocarburo líquido gelatinizado, de modo que se pueda utilizar, por ej. un rompedor de gel demorado.

Un rompedor de gel demorado puede estar presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen, más preferiblemente en una cantidad entre 0,05% y 1% peso/volumen.

En una realización de fluido para el tratamiento de empaque de gravilla, un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico puede agregarse al hidrocarburo líquido en una cantidad entre 0,1% y 10% peso/volumen con una porción de particulados de gravilla. Opcionalmente, un fluido de tratamiento de empaque de gravilla de la presente invención puede comprender agua y/o una base para obtener el gel deseado. Un método de la presente invención para proveer control de arena a una formación subterránea, comprende los pasos de contactar una porción de la formación subterránea con un fluido de empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado de la presente invención, que comprenda gravilla y un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico de modo que se cree un paquete de gravilla cerca de esa porción de la formación subterránea. En ciertas realizaciones, el agente de gelación puede estar presente en el fluido de empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado en una cantidad entre 0,1% y 5,0% peso/volumen, más preferiblemente en una cantidad entre 0,2% y 2,5% peso/volumen. En ciertas realizaciones, los particulados de gravilla pueden estar presentes en el fluido en una cantidad entre 1 y 32 libras de material de soporte por galón del hidrocarburo líquido, más preferiblemente entre 1 y 22 libras por galón. Tal como se mencionó antes, si se desea se puede agregar agua, si ya no está presente en el fluido de empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado, de modo que se pueda utilizar, por ejemplo, un rompedor de gel demorado. Un rompedor de gel demorado adecuado puede estar presente en el fluido de empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado en una cantidad entre 0,01 y 10% peso/volumen, más preferiblemente en una cantidad entre 0,05% y 3% peso/volumen.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más aún los métodos y la composición de la presente invención. De ningún modo dichos ejemplos deben leerse para limitar o definir el alcance de la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se preparó en el laboratorio un número de monoésteres de ácidos alquilfosfónicos de la siguiente forma: monometil éster de ácido dodecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido tetradecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido octadecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido fosfónico C_{20-24} sólido, monobutil éster de ácido octadecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido octilfosfónico líquido y monometil éster de ácido decilfosfónico líquido.

Para la preparación de los ésteres arriba indicados se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio: primero se prepararon dimetil (o dibutil) ésteres de ácido alquilfosfónico cargando un frasco de fondo redondo de tres cuellos de 250 mililitros con 0,2 mol de 1-alqueno y 0,5 mol de dimetil o dibutil fosfito. El frasco tenía un condensador de reflujo, un termómetro, un controlador de temperatura, un retenedor de septo y una purga de nitrógeno. Se agitó la mezcla en forma magnética y se calentó a 150°C o al punto de ebullición del 1-alqueno, el que fuera más bajo. Se agregaron lentamente 2,5 mililitros de 1-butil peróxido con una jeringa durante 1 hora. La mezcla se calentó a 150°C por otras 1,5 horas. El exceso de dialquil fosfito se retiró utilizando destilación al vacío.

Se usó el siguiente proceso de laboratorio para la preparación de monometil (o monobutil) ésteres que son líquidos a temperatura ambiente. Es decir, los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquilfosfónico se prepararon usando los dimetil (o dibutil) ésteres de ácido alquilfosfónico preparados de acuerdo con el procedimiento arriba descrito, así. Se cargó 0,045 mol de dimetil (o dibutil) éster de ácido alquilfosfónico a un frasco de fondo redondo de 100 mililitros. Al frasco se agregó una solución de 1,9 gramos (0,048 mol) de hidróxido de sodio en 38 mililitros de metanol y al frasco se le puso un condensador de reflujo. La mezcla se agitó en forma magnética y se calentó a reflujo durante 3 horas. Se agregaron 10 mililitros de agua y 50 mililitros de hexano y se agitó la mezcla resultante. Se separaron las fases y se descartó la capa de hexano que contenía dimetil (o dibutil) éster sin reaccionar. La capa acuosa se lavó dos veces con porciones de hexano de 20 mililitros, y se descartó la capa de hexano. Se agregaron 3,6 mililitros de ácido clorhídrico a 38% (0,045 mol) a la fase acuosa seguidos por 40 mililitros de agua. La mezcla se extrajo 3 veces con porciones de hexano de 20

mililitros. Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con agua y se secaron en sulfato de magnesio anhidro. El solvente se retiró utilizando un evaporador rotatorio. Los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquilfosfónico se produjeron a temperatura ambiente.

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

Ejemplo 2

- 20 Se obtuvo un monometil éster de ácido octilfosfónico comercial, el cual contenía monometil éster de ácido octilfosfónico al 55-65%, ácido octilfosfónico al 20-30% y dimetil éster de ácido octilfosfónico al 10-20%. Se agregaron 2 mililitros del monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y 2 mililitros de activador de hierro férrico disponible de Clearwater Inc. de Pittsburg, Pennsylvania, bajo el
25 nombre de "HGA-65™" a 200 mililitros de kerosene. Se observó enlace cruzado inicial luego de 20 segundos de agitación con un agitador aéreo. Luego de un minuto se observó un fuerte gel de enlace cruzado.

Esta prueba demuestra que el éster de ácido organofosfónico puede comprender porciones del ácido fosfónico y del dialquil éster de ácido fosfónico.

30 Ejemplo 3

Se agregaron 2 mililitros del monometil éster de ácido octilfosfónico comercial que se describió en el Ejemplo 2 a 200 mililitros de kerosene junto con

una composición activadora de hierro férrico. La composición activadora de hierro férrico contenía 240 gramos de agua desionizada, 60 gramos de pentahidrato de sulfato férrico y 33,3 gramos de triethanolamina.

5 Al mezclar, la reacción de enlace cruzado fue más lenta que la que se observó en el Ejemplo 2, pero se observó buen enlace cruzado luego de 2 ó 3 minutos.

Ejemplo 4

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

2A
27

TABLA I

Viscosidades de Aceite Diesel gelatinizado utilizando componentes de agente de gelación comerciales a 68°C

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

5

¹La Mezcla A contenía 6 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercial "ITC™-998" de Albright & Wilson por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

10

²La Mezcla B contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercial "ITC™-998" de Albright & Wilson por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

15

³La Mezcla C contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercial "ITC™-998" de Albright & Wilson por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

Se puede observar de la Tabla I que el monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y el activador produjeron fluidos viscosos.

Ejemplo 5

20

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

25

TABLA II

Viscosidades de Aceite Diesel gelatinizado utilizando monometilmetil de ácido octilfosfónico sintetizado y composición activadora de hierro férrico a 68°C

5

Tiempo minutos	Viscosidad, cp @ 170/seg		
	Mezcla D ¹	Mezcla E ²	Mezcla F ³
4	299	388	395
30	131	143	85
60	135	146	47
90	140	151	34
120	146	156	25
150	149	160	17
180	-	162	10
210	-	153	-
240	-	164	-

¹La Mezcla D contenía 6 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

10

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

15

³La Mezcla F contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

De la Tabla II se puede observar que el monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado produjo geles. Además, la mezcla F que incluía rompedor de gel de óxido de magnesio demostró viscosidad aumentada como resultado de la neutralización del éster de ácido organofosfónico por el rompedor de oxido de magnesio, luego de lo cual el gel se rompió.

20

Ejemplo 6

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

25

TABLA III

Viscosidades de Aceite Diesel Gelatinizado utilizando monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y composición activadora de hierro férrico a 68°C

Tiempo, minutos	Viscosidad, cp @ 170/seg							
	Mezcla G ¹	Mezcla H	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	176	174
195	193	209	190	222	181	203	181	174

¹La mezcla G contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 4,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel

²La mezcla H contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel

³La mezcla I contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5,5 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel

⁴La mezcla J contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel

⁵La mezcla K contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6,5 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel

⁶La mezcla L contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 7,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel

⁷La mezcla M contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 9,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel

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

De la Tabla III se puede observar que el monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y el activador de hierro férrico utilizados forman geles en aceite diesel a 68°C

Ejemplo 7

El procedimiento del Ejemplo 4 se repitió, salvo que se utilizó éster monometil de ácido octadecilfosfónico sintetizado, la temperatura del aceite diesel gelatinizado se aumentó con el tiempo y dos de las cuatro mezclas gelatinizadas probadas contenían un rompedor de óxido de magnesio. La Tabla IV muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA IV

Viscosidades de Aceite Diesel gelatinizado utilizando monometil éster de ácido octadecilfosfónico y composición activadora de hierro férrico a varias temperaturas

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

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

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

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

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

32

Tal como puede observarse de la Tabla IV, el monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado y el activador de hierro férrico utilizado forman geles en aceite diesel en un amplio rango de temperatura. Además, el rompedor de óxido de magnesio neutralizó el éster del ácido lo cual 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 viscosidades aparentes a varias temperaturas con fluidos que contenían CO₂ al 40% por volumen. Una de las mezclas se formó con un fluido de hidrocarburo Diesel #2 y otra mezcla de la prueba incluía óxido de magnesio. La Tabla V muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA V

Viscosidades de diesel gelatinizado utilizando componente de agente de gelación comerciales y dióxido de carbono al 40% por volumen a varias temperaturas

Tiempo, minutos	Mezcla S ¹		Mezcla T ²		Mezcla U ³	
	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg
0	10	120	7	120	7	100
10	66	155	52	195	60	285
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

¹La mezcla S contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC™986" De Albright & Wilson por litro de diesel fuel # 2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de diesel fuel #2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

²La mezcla T contenía 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC™986" De Albright & Wilson por litro de diesel fuel # 2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 7 mililitros de composición

activadora de hierro férrico Ethox "EA-3"TM por litro de diesel fuel #2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

³La mezcla U contenía 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC"TM 906" De Albright & Wilson por litro de diesel fuel # 2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3"TM por litro de diesel fuel #2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 0,240 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

De la Tabla V se puede observar que los geles se formaron aun cuando los geles contenían 40% por volumen de dióxido de carbono. También se alcanzó un aumento importante en viscosidad cuando el gel incluía solo rompedor de óxido de magnesio para neutralizar parcialmente el monometil éster de ácido octilfosfónico.

Ejemplo 9

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, salvo que el rompedor de óxido de magnesio se incluyó en las tres mezclas probadas. Además, uno de los geles se produjo utilizando un líquido hidrocarburo comercial de Trysol Corp. De Sundre, Alberta, Canada, bajo el nombre comercial de "FRACSOL"TM al cual se le agregó 40% por total de volumen de dióxido de carbono. La Tabla VI siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA VI

Tiempos de ruptura de varios geles con óxido de magnesio

Tiempo, minutos	Mezcla V ¹		Mezcla W ²		Mezcla X ³	
	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg
5	31	388	33	375	39	370
10	46	365	48	307	58	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	78	85	15
45	66	353	65	67	85	13
40	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				

¹La mezcla V contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC™966" De Albright & Wilson por litro de aceite diesel fuel, 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de aceite diesel y 2,4 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel. El aceite diesel contenía agua.

²La mezcla W contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel, 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de aceite diesel y 1,2 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel. El aceite diesel contenía agua.

³La mezcla X contenía 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC™966" De Albright & Wilson por litro de líquido de hidrocarburo "FRACSOL™" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de hidrocarburo líquido FRACSOL™ mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono y 1,1 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel. La mezcla X también contenía agua.

De la Tabla VII se puede observar que las rupturas progresivas se obtuvieron por la presencia de dióxido de magnesio. El éster de ácido organofosfónico sintetizado requirió considerablemente menos rompedor y aún así, demostró una tasa de ruptura más rápida que el éster de ácido

organofosfónico comercial. El gel que contenía 60% por volumen de hidrocarburo líquido "FRACSOLTM") y 40% por volumen de dióxido de carbono también alcanzó una ruptura progresiva y completa como resultado de la presencia del óxido de magnesio.

Ejemplo 10

Se prepararon muestras de pruebas de hidrocarburo líquido gelatinizado combinando 0,02M (6,4 g/L) del monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y 5 mililitros por litro de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3TM". Varios agentes reductores para reducir hierro férrico a hierro ferroso y con ello romper los geles, se agregaron a las muestras de pruebas. En seguida se midieron las viscosidades de las muestras de prueba para determinar la efectividad de los agentes reductores para romper los geles. La Tabla VII siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA VII

**Tiempo de ruptura de gel de aceite diesel¹
que contenía varios agentes reductores @ 90°C**

Agente reductor utilizado	Viscosidad, cp @ 170/seg a:				
	0	2 horas	21 horas	45 horas	242 horas
Blanco – Ninguno					
Agente reductor	60	66	66	66	66
Dihidrato de cloruro estanoso	7	3	-	-	-
Ácido tioglicólico	45	3	-	-	-
Dietilditiocarbamato sódico	141	18	3	-	-
Dimetilditiocarbamato sódico	123	42	30	3	-
Sulfato de hidrazina	45	96	57	33	3
Clorhidrato de hidrodiamina	75	69	15	3	-

¹ 0,02M (0,66 peso%) de monometil de ácido fosfónico hexadecil por litro de aceite diesel, 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de aceite diesel y 0,01M de agente reductor por litro de aceite diesel. [0,1 molar por dihidrato cloruro estanoso = 22,56 g/L; 0,1M para ácido tioglicólico (ácido mercaptoacético) = 9,21 g/L; 0,1 M por dietilditiocarbamato sódico = 22,53 g/L; 0,1 M por

dimetilditiocarbamato sódico = 14,32 g/L; 0,1 m de clorhidrato de hidroxilamina = 6,85 g/L]. Los geles de aceite diesel contenían agua.

De la Tabla VIII se puede observar que los agentes reductores que contenían cloruro estanoso, ácido tioglicólico, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico y sulfato de hidracina se pueden utilizar como eficientes rompedores de agentes reductores para los geles de hidrocarburos de esta invención, a 90°C

Otros agentes reductores podrían ser los agentes reductores preferidos a temperaturas más altas, donde se requiere una tasa más baja. Los otros agentes reductores incluyen, sin limitar, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, 2-mercaptoetanol (tioglicol), ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionito sódico, sulfito sódico y sales de lo mismo.

Ejemplo 11

Para demostrar un procedimiento de síntesis mejorado utilizando ácido octadecilfosfónico, monometil éster como ejemplo concreto, se cargó un frasco de fondo redondo de 500 ml con 0,3 moles de ácido octadecilfosfónico, dimetil éster, 225 ml de metanol y 15 g de hidróxido de sodio. Se adaptó al frasco un condensador de reflujo y se agitó en forma magnética mientras se calentaba a reflujo durante 30 horas. La mezcla se pasó a un rompedor de 1 litro y se dejó enfriar. Al tiempo que se agitaba, se agregaron 31 ml de ácido clorhídrico concentrado, seguido inmediatamente por 500 ml de agua. La mezcla se calentó para derretir el sólido y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se retiró el producto sólido del rompedor, se disolvió en 250 ml de hexanos y se secó en sulfato de magnesio anhidro. El solvente se retiró utilizando un evaporador rotatorio para dar el producto crudo en un rendimiento de 97% (94% de monoéster por ^{31}P NMR). Si se deseaba, el producto crudo se podía purificar aún más mediante recristalización de hexanos.

Para ésteres diferentes de metilo, se puede utilizar un procedimiento similar reemplazando el metanol con el alcohol consistente con el éster (por ej: n-butanol con el dibutil éster, isopropanol con el diisopropil éster, etc.) Debido a los altos puntos de ebullición de estos alcoholes en comparación con metanol, se pueden reducir los tiempos de reacción. Si se utiliza el alcohol apropiado, la pureza del

producto puede mejorarse posiblemente evitando transesterificación con el solvente de metanol.

Ejemplo 12

Este ejemplo demuestra el efecto de una base en la actuación de a gelación. En este ejemplo, tris(metil hexadecilfosfonato) hierro(III) se sintetizó a partir de dimetil éster de ácido hexadecilfosfónico con un procedimiento similar al descrito en: J.J. Kokalas, D.N. Kramer, F. Block, R. Levin, *"The Infrared Spectra of Tris(methyl metilphosphonate) iron(III), 'tris(ethyl ethilfosphonate) iron(III) and tris(isopropyl methylsulphonate) iron (III)" Spectroscopy letters*, 969, 2,273-281. Sin aislar el tris(metil hexadecilfosfonato) hierro(III) de la mezcla de reacción, se agregó el producto crudo a Normar 12 (mezcla de alcano, predominantemente C₁₂), para dar una concentración de 15 mM del complejo de hierro. La reología se determinó utilizando un barrido de tensión oscilatoria de frecuencia constante (1 Hz) en un reómetro Haake Rheostress adaptado con cono 2° y plato de 60 mm de diámetro. La reología luego se midió agregando 0,4% volumen/volumen de agua a la solución. Se midió nuevamente la reología luego de agregar 0,4% vol/vol de hidróxido de sodio. De acuerdo con las medidas tomadas, el módulo de almacenamiento G' fue bajo (lo cual indica un gel débil) hasta que se agregó hidróxido de sodio. El aumento en G' es coherente con un gel fuerte.

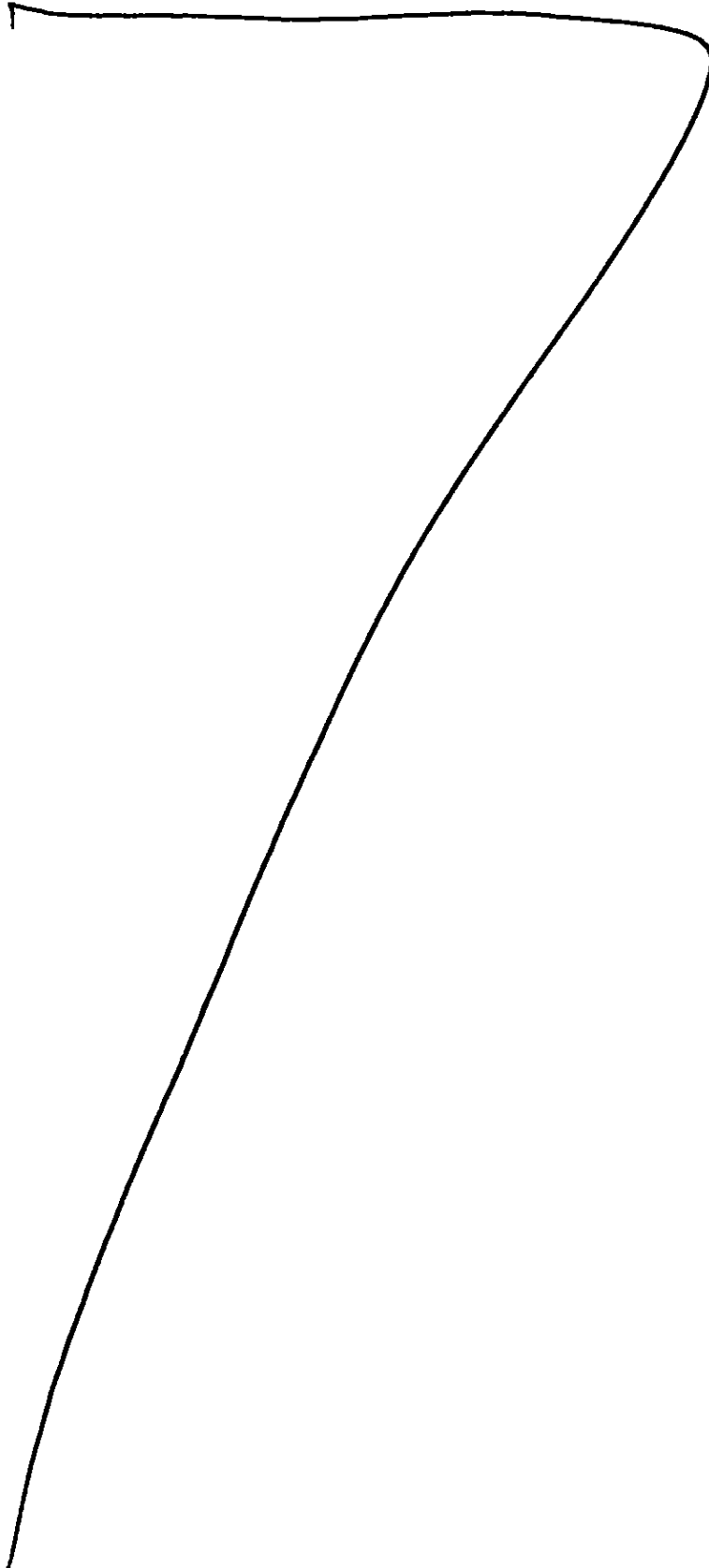
Tabla VIII

Efecto de agua y base en G'

	G' (Pa)		
Tensión (Pa)	Sin agua	0,4% agua	0,4% agua + 0,4% 25% NaOH
1,0	6,7	7,3	87
10,7	6,5	7,5	87

De este modo, la presente invención sirve para llevar a cabo los objetos y alcanzar los beneficios y ventajas mencionados, así como los que son inherentes a ellos. Si bien la persona versada en la técnica puede hacer varios cambios a los

métodos y composiciones, estos cambios se abarcan dentro del espíritu de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.



REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de una formación subterránea que comprende:

proveer un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado que comprende un hidrocarburo líquido y un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico, y

tratar la formación subterránea con el fluido de tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo líquido comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo, o una mezcla de lo mismo.

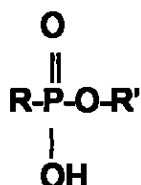
4. El método de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo líquido está diseñado para uso con CO₂.

5. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis, la cual comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forme mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

7. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante la reacción de una composición

activadora la cual comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

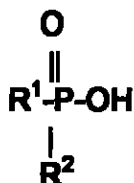
8. El método de la reivindicación 7, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro o de las series de tierras raras de lantánido.

9. El método de la reivindicación 7, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

10. El método de la reivindicación 7, en donde la composición activadora comprende una sal de hierro férrico, cloruro de aluminio, aluminato sódico o isopropóxido de aluminio.

11. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

12. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora la cual comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico, el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R^1 puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

13. El método de la reivindicación 12, en donde la fuente de iones metálicos polivalentes comprende iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro o de las series de tierras raras de lantánido.

14. El método de la reivindicación 12, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

15. El método de la reivindicación 15, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un surfactante.

16. El método de la reivindicación 15, en donde el surfactante comprende imidazolina, un jabón de ácido graso, un ácido graso, dioctil sulfosuccinato, alquil benceno sulfonato sódico, un éster de ácido graso, un alcanolamida de ácido graso o una amido betaina.

17. El método de la reivindicación 15, en donde el surfactante está presente en el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en una cantidad entre aproximadamente 0,1% y 10% basado en el agente de gelación.

18. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un reforzador.

19. El método de la reivindicación 18, en donde el reforzador provee al menos alquilo alcalinidad al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

20. El método de la reivindicación 18, en donde el reforzador tiene la fórmula general de $C_nH_mO_xN_y$, en donde n es entre 1 a aproximadamente 50, m es

entre 0 a aproximadamente el número necesario para satisfacer la valencia del reforzador, x es entre 1 y 10 y y es entre 0 y 10.

21. El método de la reivindicación 18, en donde el reforzador comprende una amina etoxilada, trietanolamina, *N-N*-dibutil etanol amina, una di-alquil amina C_2-C_8 oxialquilada, una amina grasa de *N-N*-di-alquil más bajo; amina grasa oxialquilada; citrato de monoamonio; amina de sebo bis(hidroxietil) y dehidroabietilamina etoxilada, o una mezcla de lo mismo.

22. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye fracturar una porción de la formación subterránea.

23. El método de la reivindicación 22, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un agente de soporte.

24. El método de la reivindicación 1,, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye proveer control de arena a al menos una porción de la formación subterránea.

25. El método de la reivindicación 24, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende gravilla.

26. El método de la reivindicación 23 ó 25, en donde el agente de soporte o gravilla comprende conchas de nuez, conchas de nuez recubierta con resina, arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita porosa, materiales de cerámica particulados, perlas de vidrio o materiales poliméricos particulados.

27. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua, estando presente el agua en una cantidad de al menos aproximadamente 0,05% por el volumen total del fluido de tratamiento.

28. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende además un rompedor, estando el rompedor presente en una cantidad suficiente para reducir la viscosidad del fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en un momento deseado.

29. El método de la reivindicación 28, en donde el rompedor comprende un rompedor de gel demorado.

30. El método de la reivindicación 29, en donde el rompedor de gel demorado comprende un rompedor de gel demorado encapsulado.

31. El método de la reivindicación 29, en donde el rompedor de gel demorado está presente en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen.

32. El método de la reivindicación 28, en donde el rompedor comprende óxido de magnesio quemado en duro, un carbonato de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino, acetato de metal alcalino, óxido téreo de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, amina o un ácido débil.

33. El método de la reivindicación 28, en donde el rompedor comprende un agente reductor que puede reducir hierro férrico a hierro ferroso

34. El método de la reivindicación 33, en donde el agente reductor comprende cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina 2-mercaptoetanol, ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionito sódico o sulfito sódico.

35. El método de la reivindicación 28, en donde el rompedor está presente en una cantidad entre 0,01% a aproximadamente 3% del volumen del fluido de tratamiento.

36. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye utilizar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado para proveer un agente taponador a una porción de la formación subterránea o a una porción de un pozo que penetre la formación subterránea.

37. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye utilizar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado como un fluido de limpieza de pozo.

38. El método de la reivindicación 1 en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye utilizar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado para hacer un barrido viscoso de una porción de la formación subterránea o de una porción de un pozo que penetre la formación subterránea.

39. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye aislar una porción de la formación subterránea, una porción del pozo que penetra la formación subterránea, o una tubería colocada en un pozo que penetre la formación subterránea.

40. El método de la reivindicación 1, que además comprende el paso de preparar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en un lugar de la formación subterránea.

41. El método de la reivindicación 1 que además comprende los pasos de preparar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en otro lugar de la formación subterránea y transportar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado a la formación subterránea.

42. Un método para fracturar una porción de una formación subterránea, que comprende:

proveer un fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados, que comprende un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico, y

contactar la porción de la formación subterránea con el líquido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados bajo condiciones efectivas para crear o reforzar al menos una fractura en la formación subterránea.

43. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido de fracturación el hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

44. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados comprende una α -olefina, una olefina

interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, un gas de petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo o una mezcla de lo mismo.

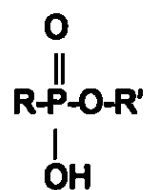
45. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico está presente en una cantidad entre 0,1% a aproximadamente 10% peso/volumen.

46. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico está presente en una cantidad entre aproximadamente, 0,2% y 5% peso/volumen.

47. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

48. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

49. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula

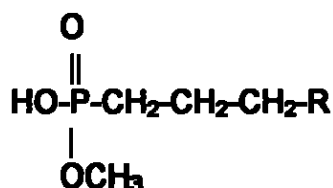


donde R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R o R'

comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

50. El método de la reivindicación 49, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

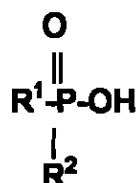
51. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico de la siguiente fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21.

52. El método de la reivindicación 42 en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

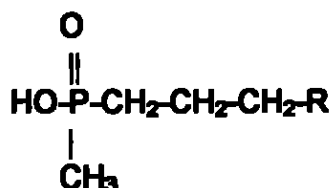
53. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R^1 o R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R^1 o R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

54. El método de la reivindicación 53, en donde la fuente de iones metálicos polivalentes comprende iones que tienen un estado de oxidación de +3.

55. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R representa una cadena alquilo, lineal o ramificada con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21.

56. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un reforzador.

57. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un surfactante.

58. El método de la reivindicación 56 tiene la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x\text{N}_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y el número necesario para satisfacer la valencia del reforzador, x es entre 1 y 10, y y es entre 0 y 10.

59. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido para la fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados comprende un agente de soporte.

60. El método de la reivindicación 58, en donde el agente de soporte está presente en una cantidad entre 1 y 32 libras de agente de soporte por galón de fluido de tratamiento.

61. El método de la reivindicación 59, en donde el agente de soporte comprende conchas de nuez, conchas de nuez recubiertas con resina, arena graduada, arena re recubierta con resina, bauxita porosa, materiales cerámicos particulados, perlas de vidrio, o materiales poliméricos particulados.

62. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido de fracturación del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende además un rompedor, estando presente el rompedor en una cantidad suficiente para reducir la viscosidad del fluido de tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados en un momento deseado.

63. El método de la reivindicación 62, en donde el rompedor está presente en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen.

64. Un método para proveer control de arena a una porción de una formación subterránea, que comprende:

proveer un fluido para empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado que comprende particulados de gravilla y un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico; y

contactar la porción de la formación subterránea con el fluido para empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado de modo que se forme un empaque de gravilla cerca de la porción de la formación subterránea.

65. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido del empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

66. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido de empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo o una mezcla de lo mismo.

67. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico están presentes en una cantidad entre 0,1% y 10% peso/volumen.

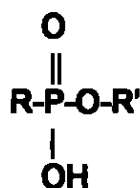
68. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente de un

ácido organofosfónico están presentes en una cantidad entre 0,1% y 5% peso/volumen.

69. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

70. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

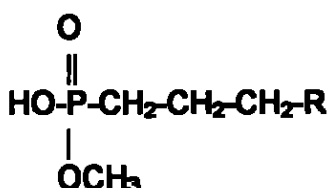
71. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenoilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

72. El método de la reivindicación 71, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

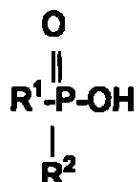
73. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico, el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21

74. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

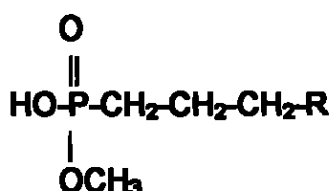
75. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R^1 o R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R^1 o R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

76. El método de la reivindicación 75, en donde la fuente de iones metálicos polivalentes comprende iones que tienen un estado de oxidación de +3.

77. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico que tiene la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21.

78. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido de empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un reforzador.

79. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido del empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un surfactante.

80. El método de la reivindicación 78, en donde el reforzador tiene la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x\text{N}_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y aproximadamente el número necesario para satisfacer la valencia, x es entre 1 y 10 y y es entre 0 y 10.

81. El método de la reivindicación 64, en donde la gravilla está presente en una cantidad entre 1 y 32 libras de gravilla por galón de fluido de tratamiento.

82. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido del empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un rompedor, estando el rompedor presente en una cantidad suficiente para reducir la viscosidad del fluido de tratamiento del hidrocarburo líquido gelatinizado en un momento deseado.

83. El método de la reivindicación 82, en donde el rompedor está presente en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen.

84. Un método para preparar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado que comprende agregar particulados de sal de éster de ácido organofosfónico metálico polivalente o particulados de sal de ácido organofosfínico polivalente a un hidrocarburo líquido para formar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

85. El método de la reivindicación 84, en donde los particulados de sal de éster de ácido organofosfónico metálico polivalente o los particulados de sal de ácido organofosfínico polivalente comprende hojuelas de sal metálica polivalente.

86. El método de la reivindicación 84, en donde el hidrocarburo líquido es pregelatinizado o gelatinizado parcialmente antes de la adición de los particulados de sal de éster de ácido organofosfónico metálico polivalente o los particulados de sal de ácido organofosfónico polivalente.

87. El método de la reivindicación 84, en donde los particulados de sal de éster del ácido organofosfónico metálico polivalente o los particulados de sal de ácido organofosfónico se agregan al hidrocarburo líquido en un sitio de pozo subterráneo.

88. El método de la reivindicación 84 que además comprende agregar una base al hidrocarburo líquido.

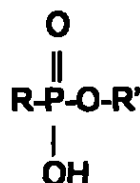
89. El método de la reivindicación 84 que además comprende agregar agua y/o una base al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

90. El método de la reivindicación 84, en donde el hidrocarburo líquido comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas petróleo liquidificado, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo o una mezcla de lo mismo.

91. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

92. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

93. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:

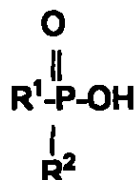


donde R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

94. El método de la reivindicación 93, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

95. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

96. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R¹ o R² puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R¹ ó R² puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

97. El método de la reivindicación 96, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

98. El método de la reivindicación 84 que además comprende agregar un surfactante al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

99. El método de la reivindicación 84, que además comprende agregar un reforzador al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

100. El método de la reivindicación 99, en donde el reforzador tiene la fórmula general $C_nH_mO_xN_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y aproximadamente el número necesario para satisfacer la valencia del reforzador, x es entre 1 y 10, y y es entre 0 y 10.

101. Un método para preparar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende:

formar un gel inicial de hidrocarburo líquido que comprende un hidrocarburo líquido y un primer agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico; y

agregar un segundo agente de gelación al gel inicial de hidrocarburo líquido en un momento deseado para formar un gel viscoso.

102. El método de la reivindicación 101, en donde el segundo agente de gelación comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico.

103. El método de la reivindicación 101, en donde el segundo agente de gelación se agrega al gel inicial del hidrocarburo líquido a medida que el gel inicial del hidrocarburo líquido es bombeado a un pozo que penetra una formación subterránea.

104. Un método para preparar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende:

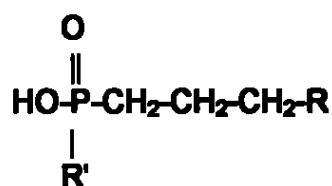
preparar un fluido concentrado de hidrocarburo líquido gelatinizado; y

diluir el fluido concentrado del hidrocarburo líquido gelatinizado con un hidrocarburo para preparar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

105. El método de la reivindicación 104, en donde la preparación del fluido concentrado del hidrocarburo líquido gelatinizado ocurre en un lugar diferente del lugar donde se usará el fluido para el tratamiento del hidrocarburo líquido gelatinizado.

106. Un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende:

agregar un ácido organofosfínico que tenga la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21, y R' preferiblemente es metilo o etilo;

agregar una composición activadora que comprenda una fuente de iones metálicos polivalentes que reaccionen con el ácido organofosfínico para formar una sal metálica polivalente adecuada; y

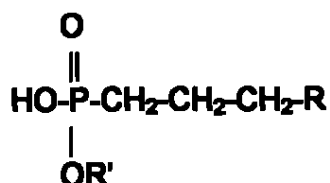
dejar que el hidrocarburo líquido se gelatinice.

107. El método de la reivindicación 106, donde el hidrocarburo líquido comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo liquidificado, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo, una mezcla de aceite crudo, o una mezcla de lo mismo.

108. El método de la reivindicación 106, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

109. Un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado que comprende:

agregar un éster de ácido organofosfónico de la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21 y R' es preferiblemente metilo o etilo,

agregar una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes que reaccionen con el éster de ácido organofosfónico para formar una sal metálica polivalente adecuada; y

dejar que el hidrocarburo líquido se gelatinice.

110. El método de la reivindicación 109, en donde el hidrocarburo líquido comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo o una mezcla de lo mismo.

111. El método de la reivindicación 109, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

112. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende:

un hidrocarburo líquido; y

un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico.

113. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

114. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el hidrocarburo comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo

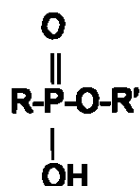
liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo, una mezcla de aceite crudo, o una mezcla de lo mismo.

115. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el hidrocarburo líquido está diseñado para uso con CO₂.

116. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

117. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

118. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

119. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 118, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden

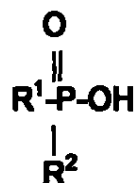
iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro, o iones de las series de tierras raras de lantánido.

120. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 118, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

121. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 118, en donde la composición activadora comprende una sal de hierro férrico, cloruro de aluminio, aluminado sódico o isopropóxido de aluminio.

122. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

123. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R¹ o R₂ puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R¹ o R² puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

124. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 1123, en donde la fuente de iones metálicos polivalentes comprende iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro o iones de las series de tierras raras de lantánido.

125. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 123, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

126. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un surfactante.

127. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 126, en donde el surfactante comprende imidazolina, un jabón de ácido graso, un ácido graso, dioctil sulfosuccinato, sulfonato de alquil benceno sódico, un éster de ácido graso, un alcanolamida de ácido graso o una amido betaina.

128. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 126, en donde el surfactante está presente en el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en una cantidad entre 0,1% a 10% basado en el agente de gelación.

129. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un reforzador.

130. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 129, en donde el reforzador provee al menos alguna alcalinidad al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

131. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 129, en donde el reforzador tiene la fórmula general $C_nH_mO_xN_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y aproximadamente el número necesario para satisfacer la valencia del reforzador, x es entre 1 y 10, y y es entre 0 y 10.

132. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende particulados.

82
60

133. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 132, en donde los particulados comprenden conchas de nuez, conchas de nuez recubiertas con resina, arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita porosa, materiales cerámicos particulados, perlas de vidrio o materiales poliméricos particulados.

134. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua, estando presente el agua en una cantidad entre al menos 0,05% por el total de volumen de fluido de tratamiento.

135. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende además un rompedor, estando el rompedor presente en una cantidad suficiente para reducir la viscosidad del fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en un momento deseado.

136. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor comprende un rompedor de gel demorado.

137. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor de gel demorado comprende un rompedor de gel demorado encapsulado.

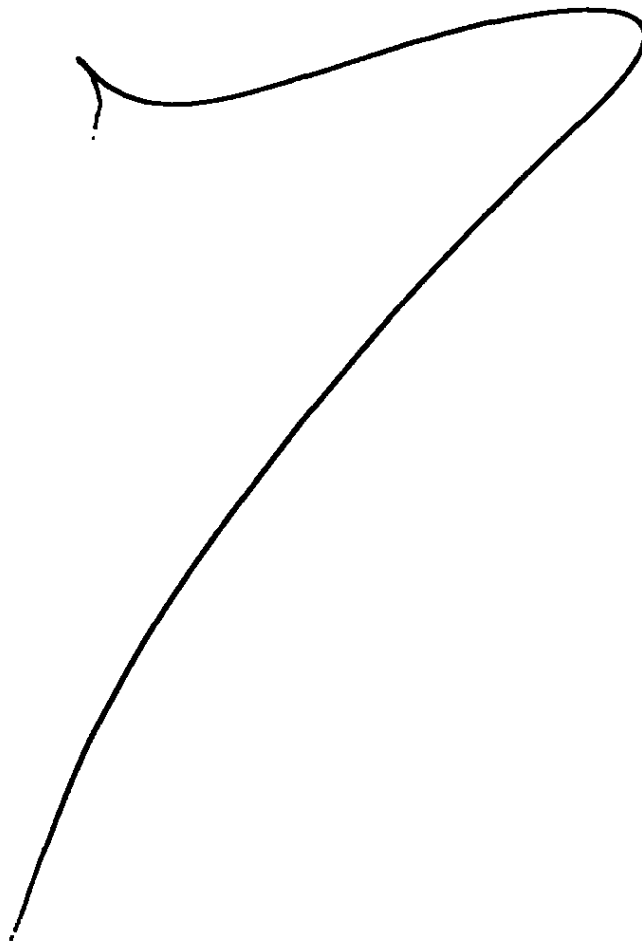
138. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 136, en donde el rompedor de gel demorado está presente en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen.

139. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor comprende un óxido de magnesio quemado en duro, un carbonato de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino, acetato de metal alcalino, un óxido de metal térreo alcalino, un hidróxido de metal alcalino, una amina, o un ácido débil.

140. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor comprende un agente reductor que pueda reducir hierro férrico a hierro ferroso.

141. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 140, en donde el agente reductor comprende cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, 2-mercaptoetanol, ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionito sódico o sulfito sódico.

142. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor está presente en una cantidad entre 0,01 y 3% del volumen del fluido de tratamiento.



MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBURO GELATINIZADOS

Resumen de la Invención

En una realización, la presente invención provee un método para el tratamiento de una formación subterránea que comprende los pasos de proveer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados el cual comprende un hidrocarburo líquido y un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico, y tratar la formación subterránea con el fluido para el tratamiento del hidrocarburo líquido gelatinizado. Los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención son adecuados para uso en operaciones de tratamiento subterráneo, tales como estimulación subterránea y tratamientos de control de arena como fracturación y empaque de gravilla que se puedan hacer en formaciones subterráneas para la producción de hidrocarburos. Las composiciones y métodos de la presente invención también pueden ser adecuados, por ejemplo, para ser utilizados como agentes taponadores, fluidos de limpieza de pozo, fluidos de barrido viscosos o fluidos de aislamiento que se vayan a utilizar en métodos relacionados.

63



DA 2288179

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

June 28, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 10/767,647

FILING DATE: *January 29, 2004*

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



T. Wallace
T. WALLACE
Certifying Officer

16
04

PATENT APPLICATION SERIAL NO. _____

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE
FEE RECORD SHEET

02/04/2004 WBSFM1 00000143 080300 10767647

01 FC:1001	770.00 DA
02 FC:1201	516.00 DA
03 FC:1202	2214.00 DA
04 FC:1203	290.00 DA

PTO-1556
(5/87)

*U.S. Government Printing Office: 2002 -- 485-889/88023

FEE TRANSMITTAL for FY 2004

Effective 10/01/2003. Patent fees are subject to annual revision.

☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27

TOTAL AMOUNT OF PAYMENT (\$ 3482.00

Complete if Known

Application Number
Filing Date
First Named Inventor Robert S. Taylor, et al
Examiner Name
Art Unit
Attorney Docket No. 2001-IP-003234U1P2

METHOD OF PAYMENT (check all that apply)

☐ Check ☐ Credit card ☐ Money Order ☐ Other ☐ None

☒ Deposit Account:

Deposit Account Number
Deposit Account Name

08-0300

The Director is authorized to: (check all that apply)

☐ Charge fee(s) indicated below ☒ Credit any overpayments

☐ Charge any additional fee(s) or any underpayment of fee(s)

☐ Charge fee(s) indicated below, except for the filing fee to the above-identified deposit account.

FEE CALCULATION

1. BASIC FILING FEE

Large Entity Fee Code (\$)	Small Entity Fee Code (\$)	Fee Description	Fee Paid
1001 770	2001 385	Utility filing fee	770
1002 340	2002 170	Design filing fee	
1003 530	2003 265	Plant filing fee	
1004 770	2004 385	Reissue filing fee	
1005 160	2005 80	Provisional filing fee	

SUBTOTAL (1) (\$ 770.00

2. EXTRA CLAIM FEES FOR UTILITY AND REISSUE

Total Claims	Extra Claims	Fee from below	Fee Paid
142	-30" = 122	x 18	2196
9	-3" = 6	x 86	516

Large Entity Fee Code (\$)	Small Entity Fee Code (\$)	Fee Description
1202 18	2202 9	Claims in excess of 20
1201 88	2201 43	Independent claims in excess of 3
1203 280	2203 145	Multiple dependent claims, if not paid
1204 88	2204 43	** Reissue independent claims over original patent
1205 18	2205 9	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent

SUBTOTAL (2) (\$ 2712.00

**or number previously paid, if greater; For Reissues, see above

FEE CALCULATION (continued)

3. ADDITIONAL FEES

Large Entity - Small Entity

Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	Fee Description	Fee Paid
1061 130	2061 65	Surcharge - late filing fee or cash	
1062 50	2062 25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	
1063 130	2063 130	Non-English specification	
1612 2,520	2612 2,520	For filing a request for ex parte reexamination	
1804 820	2804 820	Requesting publication of SR prior to Examiner action	
1806 1,840	2806 1,840	Requesting publication of SR after Examiner action	
1261 110	2251 55	Extension for reply within first month	
1262 420	2252 210	Extension for reply within second month	
1263 850	2253 475	Extension for reply within third month	
1264 1,480	2254 740	Extension for reply within fourth month	
1265 2,010	2255 1,005	Extension for reply within fifth month	
1401 330	2401 165	Notice of Appeal	
1402 330	2402 165	Filing a brief in support of an appeal	
1403 280	2403 145	Request for oral hearing	
1451 1,910	2451 1,910	Petition to institute a public use proceeding	
1462 110	2462 55	Petition to revive - unavoidable	
1463 1,320	2463 660	Petition to revive - unintentional	
1801 1,320	2801 660	Utility issue fee (or reissue)	
1902 480	2902 240	Design issue fee	
1903 640	2903 320	Plant issue fee	
1460 130	2460 130	Petitions to the Commissioner	
1807 80	2807 40	Processing fee under 37 CFR 1.17(e)	
1806 180	2806 180	Submission of Information Disclosure Sheet	
8021 40	2801 40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)	
1809 770	2809 385	Filing a submission after final rejection (37 CFR 1.129(a))	
1810 770	2810 385	For each additional invention to be examined (37 CFR 1.129(b))	
1801 770	2801 385	Request for Continued Examination (RCE)	
1802 900	2802 900	Request for expedited examination of a design application	

Other fee (specify)

*Reduced by Basic Filing Fee Paid

SUBTOTAL (3) (\$ 0

SUBMITTED BY

Name (Print/Type) ROBERT A. Kent Registration No. 28.626 Telephone 580-251-3125
Signature Date 1-28-2004

WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2035.

This collection of information is required by 37 CFR 1.17 and 1.27. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to be (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1480, Alexandria, VA 22313-1480. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1480, Alexandria, VA 22313-1480.

If you need assistance in completing this form, call 1-800-PTO-0198 and select option 2.

Practitioner's D k t N . 2001-IP-003234UIP2

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Robert S. Taylor, et al
Application No.: / Unknown Group No.: 1712
Filed: Concurrently Herewith Examiner: Unknown
For: Methods and Compositions for Treating Subterranean Formations
with Gelled Hydrocarbon Fluids

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

"Express Mail" label number ER27629931606

Date of Deposit 1-29-2004

I hereby state that the following attached paper or fee

Specification with 57 pages
Information Disclosure Statement with PTO-1449 & References
Declaration

Fee Transmittal
Patent Application Transmittal
Return Postcard

is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 C.F.R. § 1.10, on the date indicated above and is addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Tammy Knight

Typed or printed name of person mailing paper or fee

Signature of person mailing paper or fee

NOTE: The label number need not be placed on each page. It should, however, be placed on the first page of each separate document, such as, a new application, amendment, assignment, and transmittal letter for a fee, along with the certificate of mailing by "Express Mail." Although the label number may be on checks, such a practice is not required. In order not to dilute formal drawings it is suggested that the label number be placed on the back of each formal drawing or the drawings be accompanied by a set of informal drawings on which the label number is placed.

(Express Mail Certificate (B-5))

METHODS AND COMPOSITIONS FOR TREATING SUBTERRANEAN FORMATIONS WITH GELLED HYDROCARBON FLUIDS

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION

[0001] This application is a continuation-in-part of 10/409,240, filed April 8, 2003, entitled "Methods and Compositions for Treating Subterranean Formations with Gelled Hydrocarbon Fluids," which is a continuation-in-part of U.S. Patent Application Serial No. 09/792,165 filed February 23, 2001, entitled "Methods and Compositions for Treating Subterranean Formations with Gelled Hydrocarbon Fluids," now U.S. Patent 6,544,934.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] This invention relates to gelled liquid hydrocarbon treatment fluids and methods of their use and preparation.

[0003] Gelled liquid hydrocarbon fluids have been utilized in treating subterranean formations penetrated by well bores, *e.g.*, for stimulation or sand control treatments such as fracturing or gravel packing, respectively. In fracturing treatments, a gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid that may comprise particulate material, often referred to as proppant, *e.g.*, sand, suspended therein is pumped through a well bore into a subterranean formation at a rate and pressure such that one or more fractures are formed or enhanced in a portion of the formation. Proppant material may be deposited in the fractures, *inter alia*, to prevent the formed fractures from closing, thereby maintaining conductive channels remain through which produced fluids can flow to the well bore. At a desired time, the viscosity of the gelled liquid hydrocarbon fluid may be reduced, or "broken," and the fluid may be recovered.

[0004] Similarly, sand control operations, such as gravel packing, use gelled liquid hydrocarbon fluids, often referred to as gravel pack fluids. Gravel pack fluids usually are used to suspend gravel particles for delivery to a desired area in a well bore, *e.g.*, near unconsolidated or weakly consolidated formation particulates, to form a gravel pack to enhance sand control. One common type of gravel packing operation involves placing a gravel pack screen in the well bore and packing the annulus between the screen and the well bore with gravel of a specific size designed to prevent the passage of formation sand. The gravel, *inter alia*, acts to prevent the particulates from occluding the

screen or migrating with the produced fluids, and the screen, *inter alia*, acts to prevent the gravel from entering the production tubing. Once the gravel pack is substantially in place, the viscosity of the gravel pack fluid often is reduced to allow it to be recovered or produced back from the well bore.

[0005] Polyvalent metal salts of orthophosphoric acid esters have been utilized as gelling agents for forming high-viscosity gelled liquid hydrocarbon treatment fluids. Such gelled liquid hydrocarbon treatment fluids often have included particulate materials such as proppant or gravel, and oftentimes delayed breakers for causing the treatment fluids to break into relatively thin fluids so that the treatment fluids may be produced back. Descriptions of such high-viscosity gelled liquid hydrocarbon treatment fluids and methods of their use are set forth at least in part in U.S. Patent No. 4,622,155 issued to Harris *et al.* on November 11, 1986, and U.S. Patent No. 5,846,915 issued to Smith *et al.* on December 8, 1998.

[0006] While high-viscosity gelled liquid hydrocarbon treatment fluids and methods have been used successfully in some instances, problems in downstream processes have been encountered as a result of the use of the phosphoric acid ester gelling agent. For example, in recent years, plugging of refinery towers (which often process hydrocarbons produced from formations treated with gelled liquid hydrocarbon fracturing fluids) has caused many expensive, unplanned shut-downs of those towers. The plugging material is high in phosphorus and has been attributed to the phosphoric acid esters used as gelling agents in conventional gelled liquid hydrocarbon treatment fluids used during production of the hydrocarbons from a subterranean formation. The phosphoric acid esters are thought to contribute volatile phosphorus, which may condense on distillation tower trays, resulting in plugging of such trays, which may result in shut-downs of the towers. The volatile phosphorus also may carry over the tops of the distillation towers causing contamination of the hydrocarbon products produced.

72

SUMMARY OF THE INVENTION

[0007] This invention relates to gelled liquid hydrocarbon treatment fluids and methods of their use and preparation.

[0008] In one embodiment, the present invention provides a method of treating a subterranean formation comprising the steps of providing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising a liquid hydrocarbon and a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid, and treating the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

[0009] In another embodiment, the present invention provides a method of fracturing a portion of a subterranean formation comprising the steps of providing a gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid comprising a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid, and contacting the portion of the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid under conditions effective to create or enhance at least one fracture in the subterranean formation.

[0010] In another embodiment, the present invention provides a method of providing sand control to a portion of a subterranean formation comprising: providing a gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid that comprises gravel particulates and a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid; and contacting the portion of the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid so as to form a gravel pack near the portion of the subterranean formation.

[0011] In another embodiment, the present invention provides a method of preparing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising adding polyvalent metal organophosphonic acid ester or organophosphinic acid salt particulates to a liquid hydrocarbon to form a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

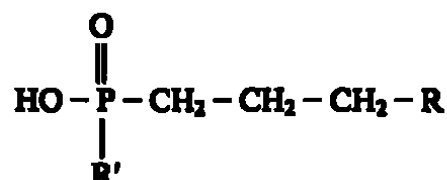
[0012] In another embodiment, the present invention provides a method of preparing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising the steps of forming an initial liquid hydrocarbon gel that comprises a liquid hydrocarbon and a first gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a

71

polyvalent metal salt of an organophosphinic acid; and adding a second gelling agent to the initial liquid hydrocarbon gel at a desired time to form a viscous gel.

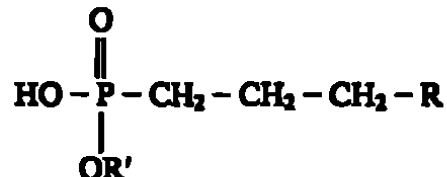
[0013] In another embodiment, the present invention provides a method of preparing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising the steps of preparing a concentrated gelled liquid hydrocarbon fluid; diluting the concentrated gelled liquid hydrocarbon fluid with a hydrocarbon to prepare a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

[0014] In another embodiment, the present invention provides a method of preparing a gelled liquid hydrocarbon fluid comprising the steps of adding an organophosphinic acid having the formula:



where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where n is from about 3 to about 21 and R' is either methyl or ethyl; adding an activator composition comprising a source of polyvalent metal ions that react with the organophosphinic acid to form a suitable polyvalent metal salt thereof; and allowing the liquid hydrocarbon to gel.

[0015] In another embodiment, the present invention provides a method of preparing a gelled liquid hydrocarbon fluid comprising the steps of adding an organophosphonic acid ester having the formula:



where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where n is from about 3 to about 21 and R' is either methyl or ethyl; adding an activator composition comprising a source of polyvalent metal ions that react with the organophosphinic acid to form a suitable polyvalent metal salt; and allowing the liquid hydrocarbon to gel.

[0016] In another embodiment, the present invention provides a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising: a liquid hydrocarbon; and a gelling agent that

comprises a polyvalent metal salt of a phosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid.

[0017] Other features and advantages of the present invention will be readily apparent to those skilled in the art upon a reading of the description of preferred embodiments which follows.

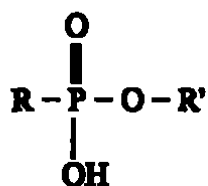
73

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

[0018] This invention relates to gelled liquid hydrocarbon treatment fluids and methods of their use and preparation. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluids of the present invention are suitable for use in subterranean treatment operations, such as subterranean stimulation and sand control treatments, such as fracturing and gravel packing, that may be carried out in subterranean formations. The compositions and methods of the present invention also may be suitable, for example, to be used as plugging agents, well bore cleanup fluids, viscous sweep fluids, or insulating fluids to be used in associated methods.

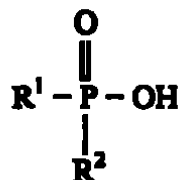
[0019] The gelled liquid hydrocarbon compositions of the present invention comprise a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid. The term "salt" as used herein and in related applications refers to polyvalent metal ion salts that can be formed directly from an organophosphonic acid ester (or an organophosphinic acid) by a metathesis reaction comprising an alkali metal or ammonium salt of the organophosphonic acid ester (or the organophosphinic acid), or by a metathesis reaction comprising an organophosphonic acid dialkyl ester (or organophosphinic acid alkyl ester). Unlike the phosphoric acid esters utilized heretofore, the polyvalent metal salts of the gelling agents of the present invention, *inter alia*, do not decompose or disassociate as readily as conventional phosphoric acid ester gelling agents. Thus, they may not pose as large of a potential problem for downstream processing. Optionally, the gelling agents of the present invention may comprise water and/or a base if desired.

[0020] In certain embodiments, the gelled liquid hydrocarbons of the present invention comprise a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or polyvalent metal salt of an organophosphinic acid. Suitable organophosphonic acid esters have the formula:



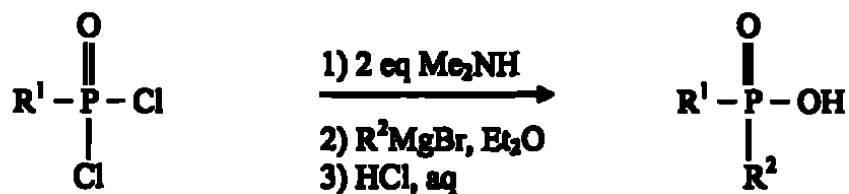
wherein R comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R' comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms. If R is a relatively small group, then R' may comprise a larger hydrocarbon group similar to that listed above with respect to R such as linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether group, or a mixture thereof that may have about 1 to about 30 carbon atoms. In choosing a suitable R and R', one should be mindful that if R and R' are both relatively bulky groups (e.g., if R and R' are both 2-ethylhexyl groups), then an adequate gelled liquid hydrocarbon may not form. Techniques that can be utilized for the preparation of organophosphonic acid esters useful in accordance with this invention include, for example, those described in U.S. Patent No. 3,798,162 issued to Dickert, Jr. on March 19, 1974, the relevant disclosure of which is incorporated herein by reference.

[0021] Suitable organophosphinic acids have the formula:

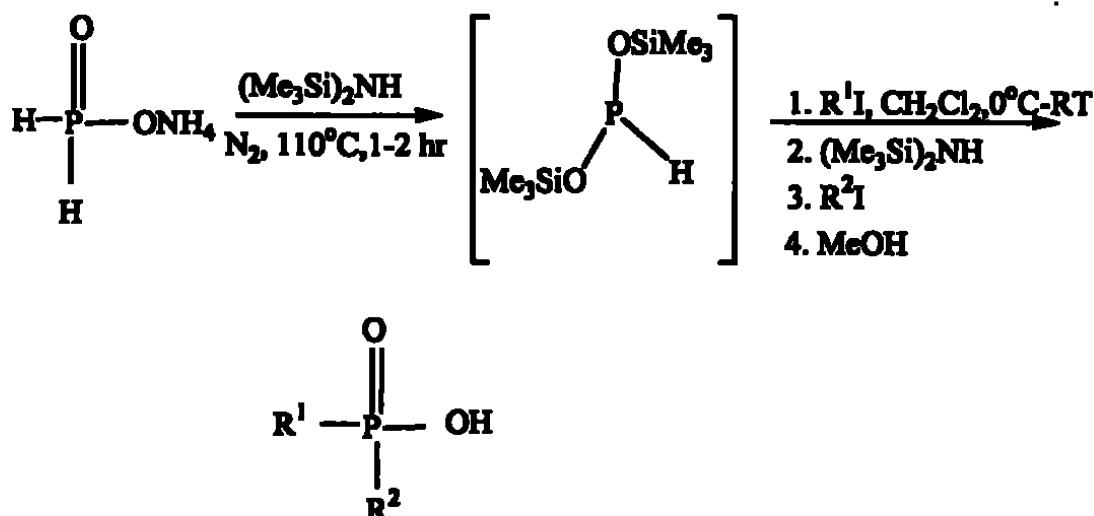


wherein R¹ may comprise a linear or branched hydrocarbon group having from about 1 to 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R² may comprise a linear or branched hydrocarbon or aromatic group having from about 1 to about 6 carbon atoms. In choosing a suitable R¹ and R², one should be mindful that if R¹ and R² are both relatively bulky groups, then an adequate gelled liquid hydrocarbon may not form. Techniques which can be used for the preparation of an organophosphinic acid useful in accordance with this invention are well known. For

example, the organophosphinic acid can be prepared from the reaction of alkylphosphonic dichloride with a Grignard reagent as reported by Crofts and Fox in "Unsymmetrical Dialkylphosphinic Acids" *J. Chem. Soc.* 1958, 2995-2997, the relevant disclosure of which is incorporated herein by reference. An exemplary reaction sequence is illustrated below:



Alternatively, unsymmetrical organophosphinic acids can be prepared in a one-pot synthesis using the method of Boyd *et al.* in "Synthesis of γ -keto-substituted phosphinic acids from bis(trimethylsilyl)phosphonite and α,β -unsaturated ketones," *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33, 813-816 and Boyd, E.A.; Regan, A.C.; James, K. "Synthesis of Alkyl Phosphinic Acids from Silyl Phosphonites and Alkyl Halides," *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, 4223-4226, the relevant disclosures of which are incorporated herein by reference. An exemplary reaction sequence is shown below:



[0022] Suitable activator compositions comprise a source of polyvalent metal ions suitable for forming the polyvalent metal salts of organophosphonic acid esters or organophosphinic acids of the gelling agents of the present invention. Examples of such suitable ions include, but are not limited to, aluminum ions, gallium ions, lanthanum ions,

ruthenium ions, iron ions, or lanthanide rare earth series ions. Preferred polyvalent metal ions have a +3 oxidation state. When ferric iron is utilized to form the gelling agent, the source of the ions is preferably ferric sulfate or ferric chloride, ferric sulfate being preferred. The ferric iron salt is typically mixed with amines, surfactants and water to form a liquid activator composition. An example of a commercially available ferric iron activator composition is "EA-3™" sold by Ethox Chemicals, Inc. of Greenville, South Carolina. When an aluminum compound is utilized, it is preferably selected from aluminum chloride, sodium aluminate, or aluminum isopropoxide. In certain embodiments, the ratio of metal to phosphorus in a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid should be about 1:3; in other embodiments, the metal to phosphorus ratio may be about 2:3. Activator compositions also may comprise amines, surfactants, water, or other suitable components.

[0023] The polyvalent metal salts of organophosphonic acid esters or organophosphinic acids of the gelling agents of the present invention may be formed by any suitable method, which will be apparent to those ordinarily skilled in the art upon reading this disclosure.

[0024] The liquid hydrocarbon utilized to form the gelled liquid hydrocarbon treatment fluids of the present invention can comprise any suitable liquid hydrocarbon including, but not limited to, α -olefins, internal olefins, alkanes, aromatic solvents, cycloalkanes, liquefied petroleum gas, kerosene, diesel oil, gas oil (also known as gas condensate), fuel oil, other petroleum distillates, certain mixtures of crude oil, or mixtures thereof. Liquid hydrocarbons that may be specifically designed for use with CO₂ are generally preferred in some instances, e.g., a dry gas well. An example of a suitable liquid hydrocarbon is commercially available from the Trysol Corporation of Sundre, Alberta, Canada under the trade name "FRACSOL™."

If desired, enhancers may be added, *inter alia*, to provide alkalinity, improve the stability of the polyvalent metal ions in the activator composition, and/or improve the dispersability of the metal ions in the hydrocarbon liquid so as to facilitate the formation of the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid. Preferred enhancers should provide alkalinity and should facilitate the gellation of the liquid hydrocarbon. Suitable enhancers may be defined by the general formula C_nH_mO_xN_y, wherein n is from about 1

27
27

to about 50, m is from about 0 to about the number of hydrogens necessary to satisfy the valence requirements of the enhancer compound, x is from about 1 to about 10 (preferably around 2), and y is from about 0 to about 10 (preferably under 3). Suitable examples would be where the ratio of C to N in the enhancer ranges from about 1:1 to about 50:1, and C to O from about 1:1 to about 20:1. Specific examples include ethoxylated amines, like triethanolamines, *N,N*-dibutyl ethanol amines, and oxyalkylated di-C₂-C₈ alkyl amines; *N,N*-di-loweralkyl fatty amines; oxyalkylated fatty amine; monoammonium citrate; bis(hydroxyethyl) tallowamine; and ethoxylated dehydroabietylamine. Mixtures of such suitable enhancers also are suitable. An example of a suitable enhancer is a surfactant. Surfactants may be added to facilitate the formation of a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid. Surfactants may decrease the gelation time of the gelled liquid hydrocarbon because they may allow for a better dispersion of the metal ions in the hydrocarbon fluid. Suitable surfactants that may be used include basic surfactants, especially those that may comprise an amine group. Use of about 0.1% to about 10.0% of a suitable surfactant based on the amount of the gelling agent may be beneficial, *inter alia*, to help speed formation of the gelled liquid hydrocarbon fluid or to impart desirable rheological characteristics. Some specific examples of suitable surfactants include imidazoline, a fatty acid soap, a fatty acid, dioctyl sulphosuccinate, sodium alkyl benzene sulphonate, fatty acid esters, fatty acid alkanolamides, and amido betaines.

[0025] In certain embodiments, the gelled hydrocarbon treatment fluids of the present invention may comprise particulate materials like proppant or gravel that can be utilized in, for example, fracturing or gravel packing operations. Suitable particulate materials include, but are not limited to, graded walnut or other nut shells, resin-coated walnut or other nut shells, graded sand, resin-coated sand, sintered bauxite, various particulate ceramic materials, glass beads, various particulate polymeric materials and the like. The particular size of the particulate material employed may depend on the particular application for which the particulate materials are being used, characteristics of the subterranean formation, characteristics of the particular gelled liquid hydrocarbon treatment fluid being used, as well as other variables. Generally, the particulate sizes may vary in the range of from about 2 to about 200 mesh, U.S. Sieve Series scale. One

of ordinary skill in the art with the benefit of this disclosure will be able to choose an appropriate particulate material for a given application.

[0026] In addition, in a preferred embodiment, if water is not already contained in the hydrocarbon liquid, or added thereto as a component of a component, *e.g.*, in an activator composition or an enhancer, water may be added in an amount, for example, of about 0.05% or greater by the total treatment fluid volume. The presence of the water, *inter alia*, may be used beneficially in the compositions and methods of the present invention, for example, to allow for slowly water soluble or encapsulated breakers to be dissolved or released that may be used to reduce the viscosity of the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of the present invention when desired. See, for example, Smith *et al.* U.S. Patent No. 5,846,915 issued on December 8, 1995, the relevant disclosure of which is incorporated herein by reference.

[0027] If a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of the present invention is being used in an application wherein it may be desirable to eventually reduce the viscosity of the treatment fluid, for example, to recover it from the subterranean formation at a desired time, then a suitable breaker may be included in or added to the fluid. Any breaker that is able to reduce the viscosity of the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid when desired is suitable for use in the compositions and methods of the present invention. In certain preferred embodiments, delayed gel breakers that will react with the treatment fluid after a desired delay period may be used. Suitable delayed gel breakers can be materials that are slowly soluble in water, those that are encapsulated, or those that are otherwise designed to slowly solubilize in the fluid. In certain preferred embodiments wherein these types of breakers are used, the breaking of the gel does not take place until the slowly soluble breakers are at least partially dissolved in the water. Examples of such slowly soluble breakers are given in U.S. Patent No. 5,846,915 issued to Smith *et al.* on December 8, 1998. Hard-burned magnesium oxide, especially that having a particle size which will pass through a 200 mesh Tyler screen, is a preferred delayed gel breaker. Other breakers such as alkali metal carbonates, alkali metal bicarbonates, alkali metal acetates, other alkaline earth metal oxides, alkali metal hydroxides, amines, weak acids and the like can be encapsulated with slowly water soluble or other similar encapsulating materials so as to make them act after a desired

delay period. Such materials are well known to those skilled in the art and function to delay the breaking of the gelled liquid hydrocarbon for a required period of time. Examples of water soluble and other similar encapsulating materials that may be suitable include, but are not limited to, porous solid materials such as precipitated silica, elastomers, polyvinylidene chloride (PVDC), nylon, waxes, polyurethanes, polyesters, cross-linked partially hydrolyzed acrylics and the like. Of the slowly soluble or encapsulated breakers mentioned, hard-burned magnesium oxide, which may be commercially available from Clearwater Inc. of Pittsburgh, Pennsylvania, is preferred. In certain embodiments, when a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester and an alkaline breaker are utilized, *e.g.*, magnesium oxide, an initial increase in the viscosity of the gelled hydrocarbon liquid may be achieved, after which the gel is broken. If used, the delayed gel breaker may be present in the gelled hydrocarbon liquids of the present invention in an amount in the range of from about 0.01% to about 3% w/v, more preferably in an amount in the range of from about 0.05% to about 1% w/v. "Percent w/v" as used herein refers to the weight of the component based on the volume of the liquid hydrocarbon that is present in the treatment fluid (*i.e.* g/100 ml expressed as %).

[0028] Another type of breaker which can be utilized when the gelling agent is a ferric iron polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a ferric iron polyvalent metal salt of the organophosphonic acid is a reducing agent that reduces ferric iron to ferrous iron. Of the various oxidation states of iron, ferric iron is capable of forming a viscosifying coordination salt with an organophosphonic acid ester or organophosphonic acid, therefore the salt may be disassociated by reducing the ferric iron to the ferrous state. The disassociation may cause the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid to break. Examples of reducing agents which can be utilized include, but are not limited to, stannous chloride, thioglycolic acid, hydrazine sulfate, sodium diethyldithiocarbamate, sodium dimethyldithiocarbamate, sodium hypophosphite, potassium iodide, hydroxylamine hydrochloride, 2-mercaptoethanol, ascorbic acid, sodium thiosulfate, sodium dithionite, and sodium sulfite. Of these, the preferred reducing agents for use at a temperature of about 90°C are stannous chloride, thioglycolic acid, hydrazine sulfate, sodium diethyldithiocarbamate, and sodium dimethyldithiocarbamate. The most preferred reducing agent is thioglycolic acid, which

may be delayed by salt formation or encapsulation. As mentioned above in connection with other breakers that can be used, the reducing agent utilized also can be delayed by encapsulating it with a slowly water soluble or other similar encapsulating material. If used, the gel breaker is generally present therein in an amount in the range of from about 0.01% to about 3% w/v, more preferably in an amount in the range of from about 0.05% to about 1% w/v.

[0029] Gelled liquid hydrocarbon treatment fluids of the present invention may be prepared by any suitable method. For instance, a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or an organophosphinic acid may be produced at the well site. In an example of such an on-site method, an organophosphonic acid ester or an organophosphinic acid may be added to a suitable amount of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions so as to form a gelling agent comprising polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid. This may be done in a liquid hydrocarbon fluid so that the resultant gelling agent may gel the liquid hydrocarbon fluid. In certain embodiments, the ratio of metal to phosphorus in the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid should be about 1:3; in other embodiments, the metal to phosphorus ratio may be about 2:3.

[0030] A gelling agent of the present invention that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid may be formed off-site and then added to the liquid hydrocarbon at the well site so as to form a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid. In an example of such a method, the polyvalent metal salt may be prepared by any method that is suitable for forming solid salt particulates (e.g., flakes, pellets, or other particulates) that later can be introduced to a liquid hydrocarbon fluid. The polyvalent metal salt particulates may be transported to the well site where they can be added to a liquid hydrocarbon fluid. In some embodiments of such methods, the liquid hydrocarbon fluid may be pre-gelled or partially gelled using any suitable technique. In one embodiment of such a technique, after the salt particulates are added to the liquid hydrocarbon fluid, no significant increase in the viscosity of the liquid hydrocarbon fluid may be realized until the temperature of

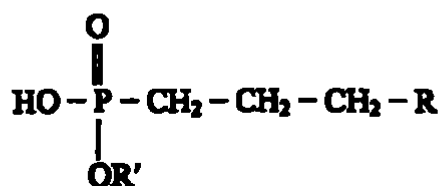
the fluid is sufficient to enable the salt particulates to dissolve in the liquid hydrocarbon fluid to eventually increase its viscosity.

[0031] Another method of preparing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of the present invention comprises forming an initial liquid hydrocarbon gel by adding a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid to a liquid hydrocarbon fluid to form an initial gel. At a desired time, an additional quantity of a gelling agent that may comprise a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid may be added to the initial gel, for example, as it is pumped into a well bore penetrating a subterranean formation, to form a more viscous gel.

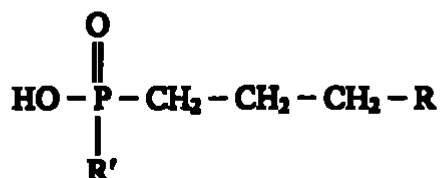
[0032] Another example of a method for forming the gelled liquid hydrocarbon treatment fluids of the present invention involves preparing a liquid hydrocarbon gel having a high concentration of a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid. This gel may be highly viscous. This highly viscous gel may be prepared off-site and then delivered to the location of use at a desired time. At the location, the highly viscous gel may be diluted with a hydrocarbon if desired for use (for instance, if the gel is to be used in a fracturing or sand control treatment method).

[0033] Although certain methodologies of making a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of the present invention have been discussed in detail, one should note that the order of addition of each component is not critical, and therefore, other methods are suitable as well.

[0034] A preferred method of preparing a gelled liquid hydrocarbon fluid of this invention comprises adding an activator composition comprising a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid ester to a liquid hydrocarbon, the organophosphonic acid ester having the formula:



where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+4}$, where n is from about 3 to about 21 and R' preferably comprises a methyl or ethyl group, or adding an organophosphonic acid having the formula:

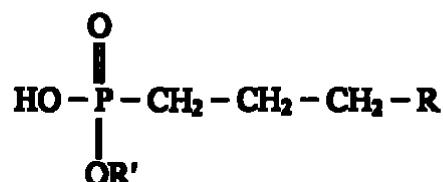


where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+4}$, where n is from about 3 to about 21 and R' preferably is either methyl or ethyl, so as to form a suitable polyvalent metal salt thereof that will gel the liquid hydrocarbon. In a preferred embodiment, the source of polyvalent metal ions comprises aluminum or iron. The resultant polyvalent metal salt of the organophosphonic acid ester or the polyvalent metal salt of the organophosphonic acid may be present in an amount in the range of from about 0.1% to about 10.0% w/v, more preferably in an amount in the range of from about 0.2% to about 2% w/v. Optionally, a breaker may be added to the gelled liquid hydrocarbon fluid. If a delayed gel breaker is used, the delayed gel breaker may be present in the hydrocarbon liquid in an amount in the range of from about 0.01% to about 3% by weight of the hydrocarbon liquid, more preferably in an amount in the range of from about 0.05% to about 1%.

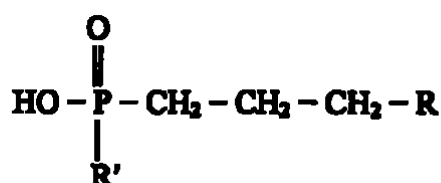
[0035] A preferred gelled liquid hydrocarbon composition of this invention comprises a hydrocarbon liquid and a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid. The gelled liquid hydrocarbon composition may comprise water and/or a base. The gelled liquid hydrocarbon composition optionally may comprise an enhancer and/or a breaker. In certain embodiments, the enhancer comprises a surfactant. In certain embodiments, the breaker is a delayed gel breaker. The delayed gel breaker may

comprise a reducing agent that is capable of reducing ferric iron to ferrous iron, and it may be encapsulated with a slowly water soluble or other similar encapsulating material.

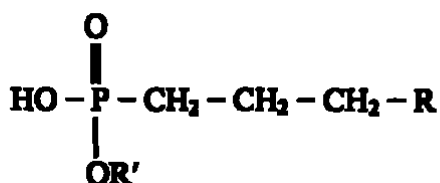
[0036] A preferred hydrocarbon liquid gelling agent of this invention comprises a ferric iron or aluminum polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:



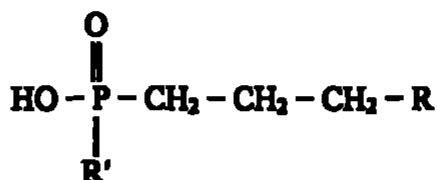
where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where n is from about 3 to about 21 and R' preferably is methyl or ethyl, or an organophosphinic acid having the formula:



where R represents a linear or branched alkyl chain having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where n is from about 1 to about 21, and R' preferably is a methyl or ethyl. A preferred hydrocarbon liquid gelling agent comprises a ferric iron polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester, the ester having the formula:



where R represents a linear or branched alkyl chain having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where n is from about 1 to about 21 and R' preferably is a methyl or ethyl group, or an organophosphinic acid having the formula:

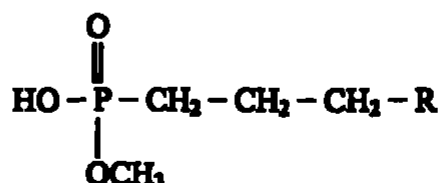


where R represents a linear or branched alkyl chain having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where n is from about 1 to about 21 and R' preferably is a methyl or ethyl group.

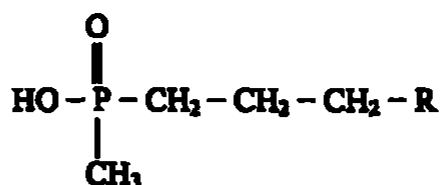
[0037] In a treatment fluid embodiment, a gelling agent comprising an organophosphonic acid ester or an organophosphinic acid may be added to the liquid hydrocarbon along with an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions to gel the liquid hydrocarbon. An exemplary method of the present invention of treating a subterranean formation comprises the steps of: providing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid, and treating the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid. Treating the subterranean formation may involve fracturing the subterranean formation, performing a sand control treatment (e.g., gravel packing), providing a plugging agent (e.g., pill), providing a well bore cleanup fluid, performing a viscous sweep, or providing an insulating fluid. U.S. Patent No. 5,271,464 assigned to Halliburton Company, the relevant disclosure of which is incorporated by reference, describes providing a plugging agent with a gel. U.S. Patent Nos. 4,473,408 and 4,003,393, both assigned to The Dow Chemical Company, the relevant disclosures of which are incorporated by reference, describe the use of organic gels for cleaning the interior of a pipeline. U.S. Patent No. 5,034,139 assigned to Nalco Chemical Company, the relevant disclosure of which is incorporated by reference, describes the use of a thixotropic gel as a viscous sweep. U.S. Patent No. 6,283,215 assigned to Institut Francais Du Petrole, the relevant disclosure of which is incorporated by reference, describes insulation of tubings placed in a well bore. In certain of such embodiments, the gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of the organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid may be present in the treatment fluid in an amount in the range of from about 0.1% to about 10.0% w/v.

[0038] In a fracturing treatment fluid embodiment, a gelling agent comprising a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an

organophosphinic acid may be added to the liquid hydrocarbon along with an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions to gel the liquid hydrocarbon. In certain embodiments, the polyvalent metal salt of the organophosphonic acid ester or the polyvalent metal salt of the organophosphinic acid may be added in an amount in the range of from about 0.1% to about 10% w/v. Optionally, a fracturing fluid of the present invention may comprise water and/or a base to achieve a desired gel. A fracturing fluid of the present invention also may comprise proppant. A preferred method of fracturing a subterranean formation in accordance with the present invention comprises the steps of: (a) providing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:



where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ where n is from about 3 to about 21, or a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid, organophosphonic acid having the formula:



where R represents a linear or branched alkyl chain having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ where n is from about 3 to about 21; and (b) contacting the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid under conditions effective to create or enhance at least one fracture in the subterranean formation. In certain embodiments, the gelling agent may be present in the treatment fluid in an amount in the range of from about 0.1% to about 5.0% w/v, more preferably in an amount in the range of from about 0.2% to about 2.5% w/v. In certain embodiments, the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid may comprise a proppant material. In certain embodiments, the proppant material may be present in the fluid in an amount in the range of from about 1 to about 32

pounds of proppant material per gallon of liquid hydrocarbon, more preferably in the range of about 1 to about 22 pounds per gallon. As mentioned, if desired, water may be added if not otherwise present in the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid, so that, e.g., a delayed gel breaker may be utilized. A suitable delayed gel breaker may be present in the treatment fluid in an amount in the range of from about 0.01% to about 3% w/v, more preferably in an amount in the range of from about 0.05% to about 1% w/v.

[0039] In a gravel pack treatment fluid embodiment, a gelling agent comprising a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid may be added to the liquid hydrocarbon in an amount in the range of from about 0.1% to about 10% w/v with a portion of gravel particulates. Optionally, a gravel pack treatment fluid of the present invention may comprise water and or a base to achieve a desired gel. A method of the present invention of providing sand control to a subterranean formation comprises the steps of contacting a portion of the subterranean formation with a gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid of the present invention that comprises gravel and a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid so as to create a gravel pack neighboring that portion of the subterranean formation. In certain embodiments, the gelling agent may be present in the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid in an amount in the range of from about 0.1% to about 5.0% w/v, more preferably in an amount in the range of from about 0.2% to about 2.5% w/v. In certain embodiments, the gravel particulates may be present in the fluid in an amount in the range of from about 1 to about 32 pounds of proppant material per gallon of liquid hydrocarbon, more preferably in the range of about 1 to about 22 pounds per gallon. As mentioned, if desired, water may be added, if not otherwise present in gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid, so that, e.g., a delayed gel breaker may be utilized. A suitable delayed gel breaker may be present in the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid in an amount in the range of from about 0.01% to about 10% w/v, more preferably in an amount in the range of from about 0.05% to about 3% w/v.

[0040] In order to further illustrate the methods and composition of the present invention, the following examples are given. In no way should such examples be read to limit or define the scope of the invention.

EXAMPLES

Example 1

[0041] A number of monoesters of alkylphosphonic acids were prepared in the laboratory as follows: solid dodecylphosphonic acid monomethyl ester, solid tetradecylphosphonic acid monomethyl ester, solid hexadecylphosphonic acid monomethyl ester, solid octadecylphosphonic acid monomethyl ester, solid C₂₀₋₂₄ phosphonic acid monomethyl ester, solid octadecylphosphonic acid monobutyl ester, liquid octylphosphonic acid monomethyl ester and liquid decylphosphonic acid monomethyl ester.

[0042] The following laboratory procedure was utilized in the preparation of the above listed esters. Alkylphosphonic acid dimethyl (or dibutyl) esters were first prepared by charging a 250 milliliter three-necked round bottom flask with 0.2 mole of 1-alkene and 0.5 mole of dimethyl or dibutyl phosphite. The flask was fitted with a reflux condenser, thermometer, temperature controller, septum stopper and nitrogen purge. The mixture was magnetically stirred and heated to 150°C or the boiling point of the 1-alkene, whichever was lower. 2.5 milliliters of t-butyl peroxide was slowly added with a syringe over the course of 1 hour. The mixture was heated at 150°C for another 1.5 hours. The excess dialkyl phosphite was removed using vacuum distillation.

[0043] The following laboratory procedure was utilized in the preparation of monomethyl (or monobutyl) esters that are liquids at room temperature. That is, alkylphosphonic acid monomethyl (or monobutyl) esters were prepared using the alkylphosphonic acid dimethyl (or dibutyl) esters prepared in accordance with the above described procedure as follows. 0.045 mole of alkylphosphonic acid dimethyl (or dibutyl) ester was charged to a 100 milliliter round bottom flask. A solution of 1.9 grams (0.048 mole) of sodium hydroxide in 38 milliliters of methanol was added to the flask and the flask was fitted with a reflux condenser. The mixture was stirred magnetically and heated to reflux for 3 hours. 10 milliliters of water and 50 milliliters of hexane were added, and the resulting mixture was shaken. The phases were separated, and the hexane layer containing the unreacted dimethyl (or dibutyl) ester was discarded. The aqueous layer was washed twice with 20 milliliter portions of hexane, and the hexane layer was discarded. 3.6 milliliters of 38% hydrochloric acid (0.045 mole) was added to the

88

aqueous phase followed by 40 milliliters of water. The mixture was extracted 3 times with 20 milliliter portions of hexane. The combined organic fractions were washed with water and dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed using a rotary evaporator. The alkylphosphonic acid monomethyl (or monobutyl) esters produced were liquids at room temperature.

[0044] Alkylphosphonic acid monoesters which are solids at room temperature also were prepared. These were the C₁₂ to C₂₄ alkyl phosphonic acid mono methyl esters. The following laboratory procedure was utilized. A 100 milliliter round bottom flask was charged with 0.05 mole of alkylphosphonic acid dimethyl ester, and the flask was warmed to melt the solid. A solution of 2.5 g (0.063 mole) of sodium hydroxide in 38 milliliters of methanol was added, and the flask was fitted with a reflux condenser. The mixture was stirred magnetically and heated to reflux for 3 hours. The flask was cooled, and 5 milliliters 38% hydrochloric acid (0.062 mole) was added, followed by the addition of 125 milliliters of water. The slurry was extracted into hexane. The hexane solution was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated on a rotary evaporator. The product was allowed to recrystallize, then it was collected on a büchner funnel, washed with hexane, and air dried.

Example 2

[0045] A commercially available octylphosphonic acid monomethyl ester was obtained which contained 55-65% octylphosphonic acid monomethyl ester, 20-30% octylphosphonic acid and 10-20% octylphosphonic acid dimethyl ester. 2 milliliters of the commercial octylphosphonic acid monomethyl ester and 2 milliliters of a ferric iron activator commercially available from Clearwater Inc. of Pittsburgh, Pennsylvania under the trade designation "HGA-65™" were added to 200 milliliters of kerosene. Initial cross-linking was observed after 20 seconds of stirring with an overhead stirrer. A strong cross-linked gel was observed after 1 minute.

[0046] This test shows that the organophosphonic acid ester may comprise portions of the phosphonic acid and the phosphonic acid dialkyl ester.

Example 3

[0047] 2 milliliters of the commercially available octylphosphonic acid monomethyl ester described in Example 2 were added to 200 milliliters of kerosene along

4
69

with a ferric iron activator composition. The ferric iron activator composition comprised 240 grams of deionized water, 60 grams of ferric sulfate pentahydrate and 33.3 grams of triethanolamine.

[0048] Upon mixing, the cross-linking reaction was slower than that observed in Example 2, but good cross-linking was observed after 2 to 3 minutes.

Example 4

[0049] The commercially available octylphosphonic acid monomethyl ester described in Example 2 was added to No. 2 off-road diesel oil along with a commercially available ferric iron cross-linking composition obtained from Ethox Chemicals, Inc. of Greenville, S.C. sold under the trade designation "EA-3™" (see U.S. Patent No. 6,149,693 issued to Geib on November 21, 2000). Three different mixtures were prepared having the quantities of components shown in Table I below. After mixing, each of the mixtures was placed in a Model 50 viscometer at 68°C and the viscosities of the mixtures were observed over time. The results of these tests are given in Table I below.

At
40

TABLE I
Viscosities of Gelled Diesel Oil Using
Commercially Available Gelling Agent Components at 68°C

Time, Minutes	Viscosity, cp. @ 170/sec		
	Mixture A ¹	Mixture B ²	Mixture 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 Mixture A comprised 6 milliliters of commercially available Albright & Wilson "TTC™-996" octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 5 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

² Mixture B comprised 5 milliliters of commercially available Albright & Wilson "TTC™-996" octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 5 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

³ Mixture C comprised 5 milliliters of commercially available Albright & Wilson "TTC™-996" octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 6 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

[0050] From Table I, it can be seen that the commercially available octylphosphonic acid monomethyl ester and activator produced viscous fluids.

Example 5

[0051] The procedure of Example 4 was repeated except that the octylphosphonic acid monomethyl ester was synthesized in accordance with the procedure set forth in Example 1 and the third mixture tested, i.e., mixture F, included magnesium oxide breaker. The results of these tests are given in Table II below.

TABLE II

**Viscosities of Gelled Diesel Oil Using
Synthesized Octylphosphonic Acid Monomethyl Ester
and Commercial Ferric Iron Activator Composition at 68°C**

Time, Minutes	Viscosity, cp. @ 170/sec		
	Mixture D ¹	Mixture E ²	Mixture 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 Mixture D comprised 5 milliliters of synthesized octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 5 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

² Mixture E comprised 5 milliliters of synthesized octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 6 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

³ Mixture F comprised 5 milliliters of synthesized octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil, 5 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil and 1.2 grams magnesium oxide breaker per liter of diesel oil.

[0052] From Table II, it can be seen that the synthesized octylphosphonic acid monomethyl ester produced gels. In addition, mixture F including magnesium oxide gel breaker showed an increased viscosity as a result of neutralization of the organophosphonic acid ester by the magnesium oxide breaker therein, after which the gel was broken.

Example 6

[0053] The procedure of Example 4 was repeated except that the organophosphonic acid ester used was synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester. The results of these tests are given in Table III set forth below.

TABLE III
Viscosities of Gelled Diesel Oil Using Synthesized Hexadecylphosphonic Acid
Monomethyl Ester and Commercial Ferric Iron Activator Composition at 68°C

Time, minutes	Viscosity, cp. @ 170/sec							
	Mixture G ¹	Mixture H ²	Mixture I ³	Mixture J ⁴	Mixture K ⁵	Mixture L ⁶	Mixture M ⁷	Mixture 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 Mixture G comprised 0.02 M (6.4 g/L) synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 4.0 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

² Mixture H comprised 0.02 M (6.4 g/L) synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 5.0 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

³ Mixture I comprised 0.02 M (6.4 g/L) synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 5.5 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

⁴ Mixture J comprised 0.02 M (6.4 g/L) synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 6.0 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

⁵ Mixture K comprised 0.02 M (6.4 g/L) synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 6.5 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

⁶ Mixture L comprised 0.02 M (6.4 g/L) synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 7.0 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

⁷ Mixture M comprised 0.02 M (6.4 g/L) synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 9.0 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

⁸ Mixture N comprised 0.02 M (6.4 g/L) synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 11.0 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

25

AS
GB

[0054] From Table III, it can be seen that synthesized hexadecylphosphonic acid monomethyl ester and the ferric iron activator utilized form gels in diesel oil at 68°C.

Example 7

[0055] The test procedure of Example 4 was repeated except that synthesized octadecylphosphonic acid monomethyl ester was utilized, the temperature of the gelled diesel oil was increased over time and two of the four gelled mixtures tested contained a magnesium oxide breaker. The results of these tests are given in Table IV below.

TABLE IV

Viscosities of Gelled Diesel Oil Using Synthesized Octadecylphosphonic Acid Monomethyl Ester and Commercial Ferric Iron Activator Composition at Various Temperatures

Time, minutes	Mixture O ¹		Mixture P ²		Mixture Q ³		Mixture R ⁴	
	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec
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 Mixture O comprised 0.02 M (7 g/L) synthesized octadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 5 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

² Mixture P comprised 0.02 M (7 g/L) synthesized octadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil, 5 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil and 0.24 grams of magnesium oxide breaker per liter of diesel oil.

³ Mixture Q comprised 0.02 M (7 g/L) synthesized octadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil and 6 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil.

⁴ Mixture R comprised 0.04 M (14 g/L) synthesized octadecylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil, 12 milliliters of "ETHOX™ EA-3" ferric iron activator composition per liter of diesel oil and 0.48 grams of magnesium oxide breaker per liter of diesel oil.

[0056] As can be seen from Table IV, synthesized octadecylphosphonic acid monomethyl ester and the ferric iron activator utilized form gels in diesel oil over a broad temperature range. Further, the magnesium oxide breaker neutralized the acid ester which increased the viscosity attained over a broad range of temperatures.

Example 8

[0057] The test procedure of Example 4 was repeated except that a Tempco Rheo-15 rheometer was utilized to measure apparent viscosities at various temperatures with fluids containing 40% CO₂ by volume. One of the test mixtures was formed with a #2 Off Road Diesel hydrocarbon fluid, and another test mixture included magnesium oxide. The results of these tests are set forth in Table V below.

TABLE V

Viscosities of Gelled Diesel Using
Commercially Available Gelling Agent Components
and 40% Carbon Dioxide by Volume at Various Temperatures

Time, minutes	Mixture S ¹		Mixture T ²		Mixture U ³	
	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec
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 Mixture S comprised 5 milliliters of commercially available Albright & Wilson "TTC™-966" octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of #2 Off Road Diesel Fuel containing 40% by volume carbon dioxide and 5 milliliters of Ethox "EA-3™" ferric iron activator composition per liter of #2 Off Road Diesel Fuel containing 40% by volume carbon dioxide.

² Mixture T comprised 7 milliliters of commercially available Albright & Wilson "TTC™-966" octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of diesel oil containing 40% by volume carbon dioxide and 7 milliliters of Ethox "EA-3™" ferric iron activator composition per liter of diesel oil containing 40% by volume carbon dioxide.

³ Mixture U comprised 7 milliliters of commercially available Albright & Wilson "TTC™-966" octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of #2 Off Road Diesel Fuel containing 40% by volume

48
96

carbon dioxide, 7 milliliters of Ethox "EA-3™" ferric iron activator composition per liter of #2 Off Road Diesel Fuel containing 40% by volume carbon dioxide and 0.240 grams of magnesium oxide breaker per liter of diesel oil containing 40% by volume carbon dioxide.

[0058] From Table V, it can be seen that gels were formed even though the gels contained 40% by volume carbon dioxide. Also, a significant increase in viscosity was realized when the gel included only enough magnesium oxide breaker to partially neutralize the octylphosphonic acid monomethyl ester.

Example 9

[0059] The procedure described in Example 4 was repeated except that magnesium oxide breaker was included in the three mixtures that were tested. In addition, one of the gels was produced utilizing a hydrocarbon liquid commercially available from Trysol Corp. of Sundre, Alberta, Canada under the trade name "FRACSOL™" to which was added 40% by total volume carbon dioxide. The results of the tests are given in VII below.

99
97

TABLE VI
Break Times of Various Gels with Magnesium Oxide

Time, minutes	Mixture V ¹		Mixture W ²		Mixture X ³	
	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec	Temp., °C	Viscosity, cp. @ 170/sec
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 Mixture V comprised 5 milliliters of commercially available Albright & Wilson "ITC™-966" octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of off-road diesel oil, 5 milliliters of Ethox "EA-3™" ferric iron activator composition per liter of off-road diesel oil and 2.4 grams of magnesium oxide breaker per liter of off-road diesel oil. The off-road diesel oil contained water.

² Mixture W comprised 5 milliliters of synthesized octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of off-road diesel oil, 5 milliliters of Ethox "EA-3™" ferric iron activator composition per liter of off-road diesel oil and 1.2 grams of magnesium oxide breaker per liter of off-road diesel oil. The off-road diesel oil contained water.

³ Mixture X comprised 7 milliliters of commercially available Albright & Wilson "ITC™-966" octylphosphonic acid monomethyl ester per liter of "FRACSOL™" hydrocarbon liquid mixed with 40% by volume carbon dioxide, 7 milliliters of Ethox "EA-3™" ferric iron activator composition per liter of "FRACSOL™" hydrocarbon liquid mixed with 40% by volume carbon dioxide and 1.1 grams of magnesium oxide breaker per liter of "FRACSOL™" hydrocarbon liquid mixed with 40% by volume carbon dioxide. Mixture X also contained water.

[0060] From Table VII, it can be seen that progressive breaks were obtained by the presence of the magnesium oxide. The synthesized organophosphonic acid ester required significantly less breaker and still showed a faster break rate than the commercial organophosphonic acid ester. The gel containing 60% by volume

"FRACSOL™" hydrocarbon liquid and 40% by volume carbon dioxide also achieved a progressive and complete break as a result of the presence of the magnesium oxide.

Example 10

[0061] Gelled hydrocarbon liquid test samples were prepared by combining 0.02M (6.4 g/L) of hexadecylphosphonic acid monomethyl ester and 5 milliliters per liter of Ethox "EA-3™" ferric iron activator composition. Various reducing agents for reducing ferric iron to ferrous iron and thereby breaking the gels were added to the test samples. Thereafter, the viscosities of the test samples over time were measured to determine the effectiveness of the reducing agents in breaking the gels. The results of these tests are given in Table VIII below.

TABLE VII
Break Times of Diesel Oil Gel¹
Containing Various Reducing Agents @ 90°C

Reducing Agent Used	Viscosity, cp. @ 170/sec At Time				
	0	2 hrs.	21 hrs.	45 hrs.	242 hrs.
Blank — No					
Reducing Agent	60	66	66	66	66
Stannous Chloride dihydrate	7	3	-	-	-
Thioglycolic Acid	45	3	-	-	-
Sodium	141	18	3	-	-
Diethyldithiocarbamate					
Sodium	123	42	30	3	-
Dimethyldithiocarbamate					
Hydrazine Sulfate	45	96	57	33	3
Hydroxylamine Hydrochloride	75	69	15	3	-

¹ 0.02M (0.64 wt%) hexadecyl phosphonic acid monomethyl ester per liter of off-road diesel oil, 5 milliliters of Ethox "EA-3™" ferric iron activator composition per liter of off-road diesel oil and 0.01 M reducing agent per liter of off-road diesel oil. [0.1 Molar for stannous chloride dihydrate = 22.56 g/L; 0.1 M for thioglycolic acid (mercaptoacetic acid) = 9.21 g/L; 0.1 M for sodium diethyldithiocarbamate = 22.53 g/L; 0.1 M for sodium dimethyldithiocarbamate = 14.32 g/L; 0.1 m hydroxylamine hydrochloride = 6.95 g/L] The off-road diesel oil gels contained water.

[0062] From Table VIII, it can be seen that reducing agents comprised of stannous chloride, thioglycolic acid, sodium diethyldithiocarbamate, sodium dimethyldithiocarbamate and hydrazine sulfate can be utilized as efficient reducing agent breakers for the hydrocarbon gels of this invention, at 90°C.

[0063] Additional reducing agents could be the preferred reducing agents at higher temperatures where a slower rate of reaction is required. The additional reducing agents include, but are not limited to, sodium hypophosphite, potassium iodide, 2-mercaptoethanol (thioglycol), ascorbic acid, sodium thiosulfate, sodium dithionite, sodium sulfite and salts thereof.

Example 11

[0064] To demonstrate an improved synthesis procedure using octadecylphosphonic acid, monomethyl ester as a specific example, a 500 ml round bottom flask was charged with 0.3 moles of octadecylphosphonic acid, dimethyl ester, 225 ml of methanol, and 15 g of sodium hydroxide. The flask was fitted with a reflux condenser and stirred magnetically while heating to reflux for 30 hours. The mixture was transferred to a 1 liter beaker and allowed to cool. While stirring, 31 ml of concentrated hydrochloric acid was added, followed immediately by 500 ml of water. The mixture was heated to fuse the solid and then cooled to ambient temperature. The solid product was removed from the beaker, dissolved in 250 ml of hexanes, and dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed using a rotary evaporator to give the crude product in a 97% yield (94% monoester by ^{31}P NMR). If desired, the crude product could be further purified by recrystallization from hexanes.

[0065] For esters other than methyl, a similar procedure may be used with the methanol replaced with the alcohol consistent with the ester (e.g., n-butanol with the dibutyl ester, isopropanol with the diisopropyl ester, etc.). Due to the high boiling points of these alcohols as compared to methanol, the reaction times may be reduced. By using the appropriate alcohol, product purity may be improved possibly by avoiding transesterification with the methanol solvent.

Example 12

[0066] This example demonstrates the effect of a base on gelation performance. In this example, tris(methyl hexadecylphosphonate) iron(III) was synthesized from hexadecylphosphonic acid, dimethyl ester with a procedure similar to that described in: J.J. Kokalas, D.N. Kramer, F. Block, R. Levin, "The Infrared Spectra of Tris(methyl methylphosphonate) iron(III), tris(ethyl ethylphosphonate) iron(III), and tris(isopropyl methylphosphonate) iron(III)," *Spectroscopy Letters*, 1969, 2, 273-281. Without

isolating the tris(methyl hexadecylphosphonate) iron(III) from the reaction mixture, the crude product was added to Norpar 12 (alkane mixture, predominately C₁₂) to give a 15 mM concentration of the iron complex. Rheology was determined using a constant frequency (1 Hz) oscillatory stress sweep on a Haake Rheostress RS150 rheometer fitted with a 60 mm diameter, 2° cone and plate. The rheology was then measured after adding 0.4% v/v water to the solution. The rheology was again measured after adding 0.4% v/v of 25% w/w sodium hydroxide. According to the measurements taken, the storage modulus, G', is low (which indicates a weak gel) until the sodium hydroxide is added. The large increase in G' is consistent with a strong gel.

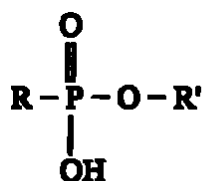
Table VIII
Effect of Water and Base on G'

Stress (Pa)	G'(Pa)		
	No Water	0.4% Water	0.4% Water + 0.4% 25% NaOH
1.0	6.7	7.3	87
10.7	6.5	7.5	87

[0067] Thus, the present invention is well adapted to carry out the objects and attain the benefits and advantages mentioned as well as those which are inherent therein. While numerous changes to the methods and compositions can be made by those skilled in the art, such changes are encompassed within the spirit of this invention as defined by the appended claims.

What is claimed is:

1. A method of treating a subterranean formation comprising:
providing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising a liquid hydrocarbon and a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid, and
treating the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.
2. The method of claim 1 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises water and/or a base.
3. The method of claim 1 wherein the liquid hydrocarbon comprises an α -olefin, an internal olefin, an alkane, an aromatic solvent, a cycloalkane, liquefied petroleum gas, kerosene, diesel oil, gas oil, fuel oil, a petroleum distillate, a crude oil mixture, or a mixture thereof.
4. The method of claim 1 wherein the liquid hydrocarbon is designed for use with CO₂.
5. The method of claim 1 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an alkali metal or an ammonium salt of the organophosphonic acid ester.
6. The method of claim 1 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphonic acid dialkyl ester.
7. The method of claim 1 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed from the reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:



wherein R or R' comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl,

arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R or R' comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

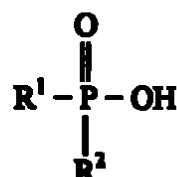
8. The method of claim 7 wherein the polyvalent metal ions comprise aluminum ions, gallium ions, lanthanum ions, ruthenium ions, iron ions, or lanthanide rare earth series ions.

9. The method of claim 7 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

10. The method of claim 7 wherein the activator composition comprises a ferric iron salt, aluminum chloride, sodium aluminate, or aluminum isopropoxide.

11. The method of claim 1 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphinic acid alkyl ester.

12. The method of claim 1 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is formed from a reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphinic acid, the organophosphinic acid having the formula:



wherein R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

13. The method of claim 12 wherein the source of polyvalent metal ions comprises aluminum ions, gallium ions, lanthanum ions, ruthenium ions, iron ions, or lanthanide rare earth series ions.

14. The method of claim 12 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

15. The method of claim 1 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises a surfactant.

103 705

16. The method of claim 15 wherein the surfactant comprises imidazoline, a fatty acid soap, a fatty acid, dioctyl sulphosuccinate, sodium alkyl benzene sulphonate, a fatty acid ester, a fatty acid alkanolamide, or an amido betaine.

17. The method of claim 15 wherein the surfactant is present in the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid in an amount in the range of from about 0.1% to about 10% based on the gelling agent.

18. The method of claim 1 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises an enhancer.

19. The method of claim 18 wherein the enhancer provides at least some alkalinity to the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

20. The method of claim 18 wherein the enhancer has the general formula $C_nH_mO_xN_y$, wherein n is from about 1 to about 50, m is from about 0 to about the number necessary to satisfy the valence of the enhancer, x is from about 1 to about 10, and y is from about 0 to about 10.

21. The method of claim 18 wherein the enhancer comprises an ethoxylated amine, triethanolamine, *N,N*-dibutyl ethanol amine, an oxyalkylated di- C_2 - C_8 -alkyl amine, *N,N*-di-loweralkyl fatty amine, an oxyalkylated fatty amine, monoammonium citrate, bis(hydroxyethyl) tallowamine, ethoxylated dehydroabietylamine, or a mixture thereof.

22. The method of claim 1 wherein treating the subterranean formation involves fracturing a portion of the subterranean formation.

23. The method of claim 22 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises proppant.

24. The method of claim 1 wherein treating the subterranean formation involves providing sand control to at least a portion of the subterranean formation.

25. The method of claim 24 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises gravel.

26. The method of claim 23 or 25 wherein the proppant or gravel comprise nut shells, resin-coated nut shells, graded sand, resin-coated sand, sintered bauxite, particulate ceramic materials, glass beads, or particulate polymeric materials.

27. The method of claim 1 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises water, the water being present in an amount of at least about 0.05% by the total treatment fluid volume.

28. The method of claim 1 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid further comprises a breaker, the breaker being present in an amount sufficient to reduce the viscosity of the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid at a desired time.

29. The method of claim 28 wherein the breaker comprises a delayed gel breaker.

30. The method of claim 29 wherein the delayed gel breaker comprises an encapsulated delayed gel breaker.

31. The method of claim 29 wherein the delayed gel breaker is present in an amount in the range of from about 0.01% to about 3% w/v.

32. The method of claim 28 wherein the breaker comprises hard burned magnesium oxide, an alkali metal carbonate, alkali metal bicarbonate, alkali metal acetate, an alkaline earth metal oxides, an alkali metal hydroxide, an amine, or a weak acid.

33. The method of claim 28 wherein the breaker comprises a reducing agent that is capable of reducing ferric iron to ferrous iron.

34. The method of claim 33 wherein the reducing agent comprises stannous chloride, thioglycolic acid, hydrazine sulfate, sodium diethyldithiocarbamate, sodium dimethyldithiocarbamate, sodium hypophosphite, potassium iodide, hydroxylamine hydrochloride, 2-mercaptoethanol, ascorbic acid, sodium thiosulfate, sodium dithionite, or sodium sulfite.

35. The method of claim 28 wherein the breaker is present in an amount of 0.01% to about 3% of the volume of the treatment fluid.

36. The method of claim 1 wherein the treating the subterranean formation involves using the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid to provide a plugging agent to a portion of the subterranean formation or a portion of a well bore penetrating the subterranean formation.

37. The method of claim 1 wherein treating the subterranean formation involves using the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid as a well bore cleanup fluid.

38. The method of claim 1 wherein treating the subterranean formation involves using the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid to perform a viscous sweep of a portion of the subterranean formation or a portion of a well bore penetrating the subterranean formation.

39. The method of claim 1 wherein treating the subterranean formation involves insulating a portion of the subterranean formation, a portion of a well bore penetrating the subterranean formation, or a tubing placed in a well bore penetrating the subterranean formation.

40. The method of claim 1 further comprising the step of preparing the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid at the location of the subterranean formation.

41. The method of claim 1 further comprising the step of preparing the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid at a location away from the subterranean formation and transporting the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid to the subterranean formation.

42. A method of fracturing a portion of a subterranean formation comprising:
 providing a gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid comprising a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid, and

contacting the portion of the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid under conditions effective to create or enhance at least one fracture in the subterranean formation.

43. The method of claim 42 wherein the gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid comprises water and/or a base.

44. The method of claim 42 wherein the gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid comprises an α -olefin, an internal olefin, an alkane, an aromatic solvent, a cycloalkane, liquefied petroleum gas, kerosene, diesel oil, gas oil, fuel oil, a petroleum distillate, a crude oil mixture, or a mixture thereof.

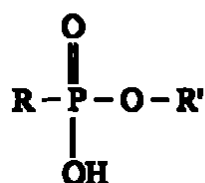
45. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is present in an amount in the range of from about 0.1% to about 10% w/v.

46. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is present in an amount in the range of from about 0.2% to about 5% w/v.

47. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an alkali metal or an ammonium salt of the organophosphonic acid ester.

48. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphonic acid dialkyl ester.

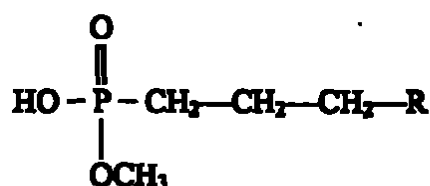
49. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed from the reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:



wherein R or R' comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R or R' comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

50. The method of claim 49 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

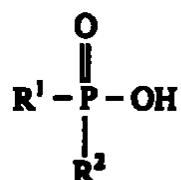
51. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed from the reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:



where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where n is from about 3 to about 21.

52. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphinic acid alkyl ester.

53. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is formed from a reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphinic acid, the organophosphinic acid having the formula:

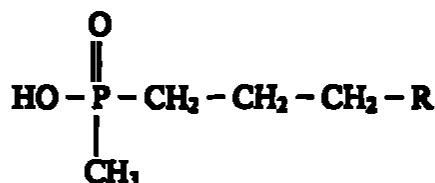


wherein R^1 or R^2 comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl,

arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

54. The method of claim 53 wherein the source of polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

55. The method of claim 42 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is formed from a reaction of an activator composition comprising a source of polyvalent metal ions and an organophosphinic acid, the organophosphinic acid having the formula:



where R represents a linear or branched alkyl chain having the general formula C_nH_{2n+1}, where n is from about 3 to about 21.

56. The method of claim 42 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises an enhancer.

57. The method of claim 42 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises a surfactant.

58. The method of claim 56 has the general formula C_nH_mO_xN_y, wherein n is about 1 to about 50, m is about 0 to about the number necessary to satisfy the valence of the enhancer, x is about 1 to about 10, and y is about 0 to about 10.

59. The method of claim 42 wherein the gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid comprises proppant.

60. The method of claim 58 wherein the proppant is present in an amount in the range of from about 1 to about 32 pounds of proppant per gallon of treatment fluid.

61. The method of claim 59 wherein the proppant comprises nut shells, resin coated nut shells, graded sand, resin-coated sand, sintered bauxite, particulate ceramic materials, glass beads, or particulate polymeric materials.

62. The method of claim 42 wherein the gelled liquid hydrocarbon fracturing fluid further comprises a breaker, the breaker being present in an amount sufficient to reduce the viscosity of the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid at a desired time.

109⁺⁺

63. The method of claim 62 wherein the breaker is present in an amount of about 0.01% to about 3% w/v.

64. A method of providing sand control to a portion of a subterranean formation comprising:

providing a gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid that comprises gravel particulates and a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid; and
contacting the portion of the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid so as to form a gravel pack near the portion of the subterranean formation.

65. The method of claim 64 wherein the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid comprises water and/or a base.

66. The method of claim 64 wherein the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid comprises an α -olefin, an internal olefin, an alkane, an aromatic solvent, a cycloalkane, liquefied petroleum gas, kerosene, diesel oil, gas oil, fuel oil, a petroleum distillate, a crude oil mixture, or a mixture thereof.

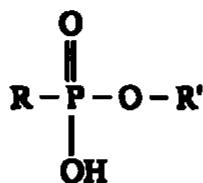
67. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid are present in an amount in the range of from about 0.1% to about 10% w/v.

68. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid are present in an amount in the range of from about 0.1% to about 5% w/v.

69. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an alkali metal or an ammonium salt of the organophosphonic acid ester.

70. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphonic acid dialkyl ester.

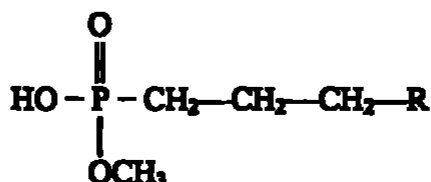
71. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed from the reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:



wherein R or R' comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R or R' comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

72. The method of claim 71 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

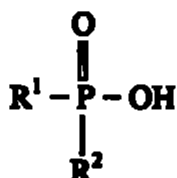
73. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed from the reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:



where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where n is from about 3 to about 21.

74. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphonic acid alkyl ester.

75. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid is formed from a reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid, the organophosphonic acid having the formula:

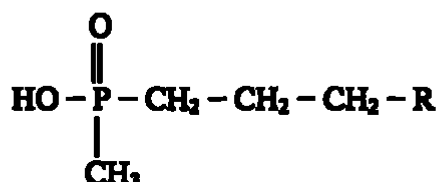


wherein R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl,

arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

76. The method of claim 75 wherein the source of polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

77. The method of claim 64 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is formed from a reaction of an activator composition comprising a source of polyvalent metal ions and an organophosphinic acid, the organophosphinic acid having the formula:



where R represents a linear or branched alkyl chain having the general formula C_nH_{2n+1}, where n is from about 3 to about 21.

78. The method of claim 64 wherein the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid comprises an enhancer.

79. The method of claim 64 wherein the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid comprises a surfactant.

80. The method of claim 78 wherein the enhancer has the general formula C_nH_mO_xN_y, wherein n is about 1 to about 50, m is about 0 to about the number necessary to satisfy the valence, x is about 1 to about 10, and y is about 0 to about 10.

81. The method of claim 64 wherein the gravel is present in an amount in the range of from about 1 to about 32 pounds of gravel per gallon of treatment fluid.

82. The method of claim 64 wherein the gelled liquid hydrocarbon gravel pack fluid further comprises a breaker, the breaker being present in an amount sufficient to reduce the viscosity of the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid at a desired time.

83. The method of claim 82 wherein the breaker is present in an amount of about 0.01% to about 3% w/v.

84. A method of preparing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising adding polyvalent metal organophosphonic acid ester salt particulates or polyvalent organophosphonic acid salt particulates to a liquid hydrocarbon to form a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

85. The method of claim 84 wherein the polyvalent metal organophosphonic acid ester salt particulates or the polyvalent organophosphonic acid salt particulates comprise polyvalent metal salt flakes.

86. The method of claim 84 wherein the liquid hydrocarbon is pre-gelled or partially gelled before addition of the polyvalent metal organophosphonic acid ester salt particulates or the polyvalent organophosphonic acid salt particulates.

87. The method of claim 84 wherein the polyvalent metal organophosphonic acid ester salt particulates or the polyvalent organophosphonic acid salt particulates are added to the liquid hydrocarbon at a subterranean well site.

88. The method of claim 84 further comprising adding a base to the liquid hydrocarbon.

89. The method of claim 84 further comprising adding water and/or a base to the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

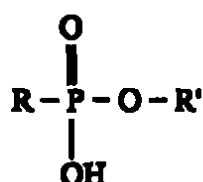
90. The method of claim 84 wherein the liquid hydrocarbon comprises an α -olefin, an internal olefin, an alkane, an aromatic solvent, a cycloalkane, liquefied petroleum gas, kerosene, diesel oil, gas oil, fuel oil, a petroleum distillate, a crude oil mixture, or a mixture thereof.

91. The method of claim 84 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an alkali metal or an ammonium salt of the organophosphonic acid ester.

92. The method of claim 84 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphonic acid dialkyl ester.

93. The method of claim 84 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed from the reaction of an activator composition that

comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:

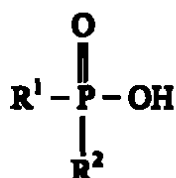


wherein R or R' comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R or R' comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

94. The method of claim 93 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

95. The method of claim 84 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphonic acid alkyl ester.

96. The method of claim 84 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid is formed from a reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid, the organophosphonic acid having the formula:



wherein R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

97. The method of claim 96 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

98. The method of claim 84 further comprising adding a surfactant to the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

99. The method of claim 84 further comprising adding an enhancer to the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

100. The method of claim 99 wherein the enhancer has the general formula $C_nH_mO_xN_y$, wherein n is about 1 to about 50, m is about 0 to about the number necessary to satisfy the valence of the enhancer, x is about 1 to about 10, and y is about 0 to about 10.

48
116

101. A method of preparing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising:

forming an initial liquid hydrocarbon gel that comprises a liquid hydrocarbon and a first gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid; and

adding a second gelling agent to the initial liquid hydrocarbon gel at a desired time to form a viscous gel.

102. The method of claim 101 wherein the second gelling agent comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid.

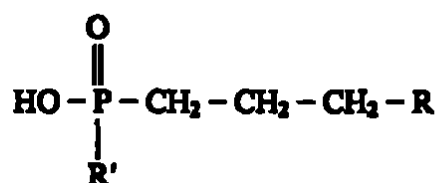
103. The method of claim 101 wherein the second gelling agent is added to the initial liquid hydrocarbon gel as the initial liquid hydrocarbon gel is being pumped into a well bore penetrating a subterranean formation.

104. A method of preparing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising:

**preparing a concentrated gelled liquid hydrocarbon fluid; and
diluting the concentrated gelled liquid hydrocarbon fluid with a
hydrocarbon to prepare a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.**

105. The method of claim 104 wherein preparing the concentrated gelled liquid hydrocarbon fluid occurs at a different location than a location at which the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid will be used.

106. A method of preparing a gelled liquid hydrocarbon fluid comprising:
adding an organophosphinic acid having the formula:



where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, where n is from about 3 to about 21 and R' is either methyl or ethyl;

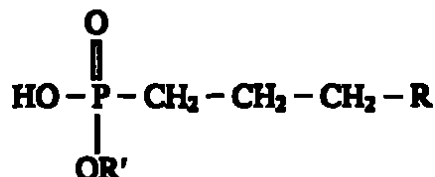
adding an activator composition comprising a source of polyvalent metal ions that react with the organophosphinic acid to form a suitable polyvalent metal salt;
and

allowing the liquid hydrocarbon to gel.

107. The method of claim 106 wherein the liquid hydrocarbon comprises an α -olefin, an internal olefin, an alkane, an aromatic solvent, a cycloalkane, liquefied petroleum gas, kerosene, diesel oil, gas oil, fuel oil, a petroleum distillate, a crude oil mixture, or a mixture thereof.

108. The method of claim 106 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

- 119
109. A method of preparing a gelled liquid hydrocarbon fluid comprising:
adding an organophosphonic acid ester having the formula:



where R represents a hydrocarbon group having the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, where n is from about 3 to about 21 and R' is either methyl or ethyl;

adding an activator composition comprising a source of polyvalent metal ions that react with the organophosphonic acid ester to form a suitable polyvalent metal salt; and

allowing the liquid hydrocarbon to gel.

110. The method of claim 109 wherein the liquid hydrocarbon comprises an α -olefin, an internal olefin, an alkane, an aromatic solvent, a cycloalkane, liquefied petroleum gas, kerosene, diesel oil, gas oil, fuel oil, a petroleum distillate, a crude oil mixture, or a mixture thereof.

111. The method of claim 109 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

120

112. A gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising:
a liquid hydrocarbon; and
a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of a phosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid.

113. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises water and/or a base.

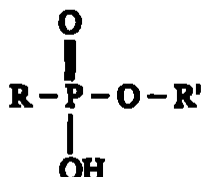
114. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the liquid hydrocarbon comprises an α -olefin, an internal olefin, an alkane, an aromatic solvent, a cycloalkane, liquefied petroleum gas, kerosene, diesel oil, gas oil, fuel oil, a petroleum distillate, a crude oil mixture, or a mixture thereof.

115. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the liquid hydrocarbon is designed for use with CO₂.

116. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an alkali metal or an ammonium salt of the organophosphonic acid ester.

117. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphonic acid dialkyl ester.

118. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester is formed from the reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphonic acid ester, the organophosphonic acid ester having the formula:



wherein R or R' comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R or R' comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

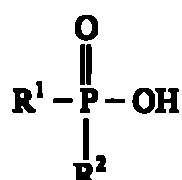
119. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 118 wherein the polyvalent metal ions comprise aluminum ions, gallium ions, lanthanum ions, ruthenium ions, iron ions, or lanthanide rare earth series ions.

120. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 118 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

121. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 118 wherein the activator composition comprises a ferric iron salt, aluminum chloride, sodium aluminate, or aluminum isopropoxide.

122. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is formed by a metathesis reaction comprising an organophosphinic acid alkyl ester.

123. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the polyvalent metal salt of an organophosphinic acid is formed from a reaction of an activator composition that comprises a source of polyvalent metal ions and an organophosphinic acid, the organophosphinic acid having the formula:



wherein R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having about 1 to about 30 carbon atoms that, for example, may comprise a linear or branched alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, cycloalkyl, alkyl ether, aryl ether, alkyl aryl ether, or a mixture thereof; and R¹ or R² comprises a hydrocarbon group having from about 1 to about 6 carbon atoms.

124. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 123 wherein the source of polyvalent metal ions comprises aluminum ions, gallium ions, lanthanum ions, ruthenium ions, iron ions, or lanthanide rare earth series ions.

125. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 123 wherein the polyvalent metal ions comprise ions having a +3 oxidation state.

126. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises a surfactant.

127. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 126 wherein the surfactant comprises imidazoline, a fatty acid soap, a fatty acid, dioctyl sulphosuccinate,

122

sodium alkyl benzene sulphonate, a fatty acid ester, a fatty acid alkanolamide, or an amido betaine.

128. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 126 wherein the surfactant is present in the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid in an amount in the range of from about 0.1% to about 10% based on the gelling agent.

129. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises an enhancer.

130. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 129 wherein the enhancer provides at least some alkalinity to the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid.

131. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 129 wherein the enhancer has the general formula $C_nH_mO_xN_y$, wherein n is about 1 to about 50, m is about 0 to about the number necessary to satisfy the valence of the enhancer, x is about 1 to about 10, and y is about 0 to about 10.

132. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises particulates.

133. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 132 wherein the particulates comprise nut shells, resin-coated nut shells, graded sand, resin-coated sand, sintered bauxite, particulate ceramic materials, glass beads, or particulate polymeric materials.

134. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprises water, the water being present in an amount of at least about 0.05% by the total treatment fluid volume.

135. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 112 wherein the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid further comprises a breaker, the breaker being present in an amount sufficient to reduce the viscosity of the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid at a desired time.

136. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 135 wherein the breaker comprises a delayed gel breaker.

137. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 135 wherein the delayed gel breaker comprises an encapsulated delayed gel breaker.

123

138. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 136 wherein the delayed gel breaker is present in an amount in the range of from about 0.01% to about 3% w/v.

139. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 135 wherein the breaker comprises hard-burned magnesium oxide, an alkali metal carbonate, alkali metal bicarbonate, alkali metal acetate, an alkaline earth metal oxide, an alkali metal hydroxide, an amine, or a weak acid.

140. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 135 wherein the breaker comprises a reducing agent that is capable of reducing ferric iron to ferrous iron.

141. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 140 wherein the reducing agent comprises stannous chloride, thioglycolic acid, hydrazine sulfate, sodium diethyldithiocarbamate, sodium dimethyldithiocarbamate, sodium hypophosphite, potassium iodide, hydroxylamine hydrochloride, 2-mercaptoethanol, ascorbic acid, sodium thiosulfate, sodium dithionite, or sodium sulfite.

142. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluid of claim 135 wherein the breaker is present in an amount of 0.01% to about 3% of the volume of the treatment fluid.

126
124

Abstract of the Disclosure

In one embodiment, the present invention provides a method of treating a subterranean formation comprising the steps of providing a gelled liquid hydrocarbon treatment fluid comprising a liquid hydrocarbon and a gelling agent that comprises a polyvalent metal salt of an organophosphonic acid ester or a polyvalent metal salt of an organophosphinic acid, and treating the subterranean formation with the gelled liquid hydrocarbon treatment fluid. The gelled liquid hydrocarbon treatment fluids of the present invention are suitable for use in subterranean treatment operations, such as subterranean stimulation and sand control treatments like fracturing and gravel packing, that may be carried out in subterranean formations for the production of hydrocarbons. The compositions and methods of the present invention also may be suitable, for example, to be used as plugging agents, well bore cleanup fluids, viscous sweep fluids, or insulating fluids to be used in associated methods.

125

**DECLARATION FOR UTILITY OR
DESIGN
PATENT APPLICATION
(37 CFR 1.63)**

☐ Declaration Submitted With Initial Filing OR ☐ Declaration Submitted after Initial Filing (surcharge (37 CFR 1.16 (e)) required)

Attorney Doctel Number	2001-IP-003234U1P2
First Named Inventor	Robert S. Taylor, et al
COMPLETE IF KNOWN	
Application Number	
Filing Date	
Art Unit	
Examiner Name	

I hereby declare that:

Each inventor's residence, mailing address, and citizenship are as stated below next to their name.

I believe the inventor(s) named below to be the original and first inventor(s) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

Methods and Compositions for Treating Subterranean Formations with Gelled Hydrocarbon Fluids

(Title of the Invention)

the specification of which

☒ is attached hereto

OR

☐ was filed on (MM/DD/YYYY) [] as United States Application Number or PCT International

Application Number [] and was amended on (MM/DD/YYYY) [] (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment specifically referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119(a)-(d) or (f), or 365(b) of any foreign application(s) for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), or 365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), or any PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application Number(s)	Country	Foreign Filing Date (MM/DD/YYYY)	Priority Not Claimed		Certified Copy Attached?	
			Yes	No	Yes	No
			☐	☐	☐	☐
			☐	☐	☐	☐
			☐	☐	☐	☐
			☐	☐	☐	☐

☐ Additional foreign application numbers are listed on a supplemental priority data sheet PTO/SB/02B attached hereto.

[Page 1 of 2]

This collection of information is required by 35 U.S.C. 118 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 21 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-0199 and select option 2.

128
176

DECLARATION — Utility or Design Patent Application

Direct all correspondence to: ☐ Customer Number:				OR ☒ Correspondence address below	
Name Halliburton Energy Services - ATTN: Robert A. Kent					
Address P.O. Box 1431					
City Duncan		State OK		ZIP 73538-0440	
Country USA		Telephone 580-251-3125		Fax 580-251-3917	
I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 U.S.C. 1001 and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.					
NAME OF SOLE OR FIRST INVENTOR:				☐ A petition has been filed for this unsigned inventor	
Given Name (first and middle (if any)) Robert A.				Family Name or Surname Taylor	
Inventor's Signature				Date	
Residence: City Calgary		State Alberta		Country Canada	
Citizenship Canadian					
Mailing Address 105 Rockbluff Place N.W.					
City Calgary		State Alberta		ZIP T3G 6B1	
Country Canada					
NAME OF SECOND INVENTOR:				☐ A petition has been filed for this unsigned inventor	
Given Name (first and middle (if any)) Gary P.				Family Name or Surname Fumbhouse	
Inventor's Signature <i>Gary P. Fumbhouse</i>				Date 1-27-04	
Residence: City Duncan		State OK		Country USA	
Citizenship US					
Mailing Address RL 5, Box 44C					
City Duncan		State OK		ZIP 73533	
Country USA					
☒ Additional inventors or a legal representative are being named on the 1 supplemental sheet(s) PTO/SB/03A or 02LR attached herein.					

129
127

PTO/SB/05A (03-03)
Approved for use through 08/31/2003. GMS 0901-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it carries a valid OMB control number.

DECLARATION	ADDITIONAL INVENTOR(S) Supplemental Sheet	Page 1 of 1
-------------	--	-------------

Name of Additional Joint Inventor, if any:		☐ A petition has been filed for this unsigned inventor	
Given Name (first and middle (if any))		Family Name or Surname	
Michael A.		McCabe	
Inventor's Signature <i>Michael A. McCabe</i>		Date 1/27/04	
Dwain Residence: City	OK State	USA Country	US Citizenship
1802 Windsor Drive Mailing Address			
Mailing Address			
Dwain City	OK State	73833 Zip	USA Country
Name of Additional Joint Inventor, if any:		☐ A petition has been filed for this unsigned inventor	
Given Name (first and middle (if any))		Family Name or Surname	
B. Raghava		Reddy	
Inventor's Signature <i>B. Raghava Reddy</i>		Date 1/27/04	
Dwain Residence: City	OK State	USA Country	India Citizenship
2013 Waverly Drive Mailing Address			
Mailing Address			
Dwain City	OK State	73833 Zip	USA Country
Name of Additional Joint Inventor, if any:		☐ A petition has been filed for this unsigned inventor	
Given Name (first and middle (if any))		Family Name or Surname	
Inventor's Signature		Date	
Residence: City	State	Country	Citizenship
Mailing Address			
Mailing Address			
City	State	Zip	Country

This collection of information is required by 35 U.S.C. 118 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 21 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1480, Alexandria, VA 22313-1480. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1480, Alexandria, VA 22313-1480.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9198 (1-800-786-9198) and select option 2.

MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBURO GELATINIZADOS

Esta invención se refiere a fluidos para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado y métodos para su uso y preparación.

Los fluidos de hidrocarburos líquidos gelatinizados han sido utilizados en el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por medio de hoyos, por ej: para tratamientos de estimulación y control de arena, tales como fracturación o empaquetadura de gravilla, respectivamente. En tratamientos de fracturación, un fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados puede comprender material particulado, denominado en ocasiones como agente de soporte, por ej: arena, suspendido allí, es bombeado por medio de un pozo a la formación subterránea a una tasa y presión tales que una o más fracturas se forman o amplían en una porción de la formación. El material de soporte puede depositarse en las fracturas, entre otras cosas, para prevenir que se ciemen las fracturas formadas, manteniendo de este modo que permanezcan los canales de conducto a través de los cuales los fluidos producidos pueden pasar al pozo. En un momento deseado, se puede reducir o "romper" la viscosidad del fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado y recuperar el fluido.

Igualmente, las operaciones de control de arena, tal como empaquetadura de gravilla, utilizan fluidos de hidrocarburo líquido gelatinizado, denominados en ocasiones como fluidos de empaque de gravilla. Por lo general, los fluidos de empaque de gravilla se utilizan para suspender partículas de gravilla para entrega a un área deseada en un pozo, por ej: material particulado de formación casi sin consolidar o muy poco consolidado, para formar un empaque de gravilla y mejorar así el control de arena. Un tipo común de operación de empaque de gravilla incluye colocar un tamiz de empaque de gravilla en el pozo y empaquetar el espacio anular entre el tamiz y el pozo con una gravilla de un tamaño específico diseñado para prevenir el paso de arena de la formación. La gravilla, entre otras cosas, actúa para prevenir que el material en partículas obstruya el tamiz o mugre con los fluidos producidos, y el tamiz, entre otras cosas, actúa para prevenir que la gravilla ingrese a la tubería de producción. Una vez el empaque de gravilla esté sustancialmente en su lugar, la viscosidad del fluido del empaque de gravilla se reduce en ocasiones para dejar que se recupere o se vuelva a producir en el pozo.

Sales metálicas polivalentes de ésteres de ácido ortofosfórico han sido utilizadas como agentes de gelación para formar fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de alta viscosidad. Con frecuencia, estos fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados incluyen materiales particulados tales como agentes de soporte o gravilla, y algunas veces, separadores demorados para hacer que los fluidos de tratamiento se rompan en fluidos relativamente pequeños de modo que se puedan volver a producir fluidos de tratamiento. Descripciones de este tipo de fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de alta viscosidad y método para su uso se divulgan en parte en la Patente U.S. No. 4,622,155 expedida a Harris y colaboradores el 11 de noviembre de 1986, y en la Patente U.S. No. 5,486,915 expedida a Smith y colaboradores el 8 de diciembre de 1998.

Si bien los fluidos y métodos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de alta viscosidad han sido utilizados con éxito en algunos casos, se han encontrado problemas en los procesos aguas abajo como resultado de uso del agente de gelación de éster de ácido fosfórico. Por ejemplo, hace poco, el taponamiento de torres de refinación (que a menudo procesan hidrocarburos producidos de formaciones tratadas con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados), ha causado muchos cierres costosos y no planeados de esas torres. El material de taponamiento es alto en fósforo y ha sido atribuido a los ésteres de ácido fosfórico utilizados como agentes de gelación en fluidos para el tratamiento convencional de hidrocarburos líquidos gelatinizados utilizados durante la producción de hidrocarburos de una formación subterránea. Se cree que los ésteres de ácido fosfórico contribuyen a fósforo volátil, el cual se puede condensar en bandejas de torres de destilación, resultando en el taponamiento de las bandejas, lo cual puede resultar en el cierre de las torres. El fósforo volátil también puede pasarse a la parte superior de las torres de destilación, causando la contaminación de los productos de hidrocarburo producidos.

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados y métodos para su uso y preparación.

En una realización, la presente invención provee un método para el tratamiento de una formación subterránea que comprende los pasos de proveer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados, el cual incluye

un hidrocarburo líquido y un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfórico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfórico, y el tratamiento de la formación subterránea con el fluido de tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados.

- 5 En otra realización, la presente invención provee un método para fracturar una porción de una formación subterránea, que comprende los pasos de proveer un fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados, que comprende un agente de gelación el cual incluye una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico,
10 y que contacta la porción de la formación subterránea con el fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados bajo condiciones efectivas para crear o mejorar al menos una fractura en la formación subterránea.

- En otra realización, la presente invención provee un método de control de arena a una porción de una formación subterránea, que comprende: proveer un
15 fluido de empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende material particulado de gravilla y un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico, de tal modo que forme un paquete de gravilla cerca de la porción de la formación subterránea.

- En otra realización, la presente invención provee un método para preparar
20 un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados, que comprende adicionar éster de ácido organofosfónico metálico polivalente o materiales particulados de sal de ácido organofosfónico a un hidrocarburo líquido para formar un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados.

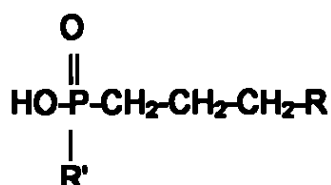
- En otra realización, la presente invención provee un método para preparar
25 un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados, que comprende los pasos de formar un gel inicial de hidrocarburo líquido el cual comprende un hidrocarburo líquido y un primer agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico; y agregar un segundo
30 agente de gelación a la gel inicial de hidrocarburo líquido en un momento deseado para formar una gel viscosa.

 En otra realización, la presente invención provee un método para preparar un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizado que comprende

los pasos de preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado; diluir el fluido concentrado de hidrocarburo líquido gelatinizado con un hidrocarburo para preparar un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados.

En otra realización, la presente invención provee un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende los pasos de

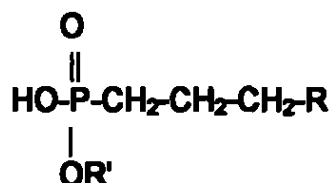
adicionar un ácido organofosfínico con la siguiente fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 a aproximadamente 21, y R' es metilo o etilo; agregar una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes que reaccionan con el ácido organofosfínico para formar una sal metálica polivalente adecuada de lo mismo; y dejar que el hidrocarburo líquido se gelatinice.

En otra realización, la presente invención provee un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende los pasos de

agregar un éster de ácido organofosfónico con la siguiente fórmula:



donde R representa un grupo de hidrocarburo de la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y aproximadamente 21, y R' es metilo o etilo; agregar una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes que reaccionan con el ácido organofosfínico para formar una sal metálica polivalente adecuada; y dejar que el hidrocarburo líquido se gelatinice.

En otra realización, la presente invención provee un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados que comprende: un hidrocarburo líquido; y un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico.

Otras características y ventajas de la presente invención serán fácilmente aparentes para las personas versadas en la técnica luego de leer la siguiente descripción de las realizaciones preferidas.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

- 5 Esta invención se refiere a fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados y métodos para su uso y preparación. Los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención, son adecuados para uso en operaciones de tratamiento subterráneo, tales como tratamientos de estimulación subterránea y control de arena, como fracturación y
- 10 empaque de gravilla que se pueden hacer en formaciones subterráneas. Las composiciones y métodos de la presente invención también pueden ser adecuados, por ejemplo, para ser utilizados como agentes taponadores, fluidos de limpieza de pozo, fluidos de barrido viscosos o fluidos de aislamiento para ser utilizados en métodos asociados.
- 15 Las composiciones de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención incluyen un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico. La expresión "sal" tal como se utiliza en este contexto y en solicitudes conexas, se refiere a sales de iones metálicos polivalentes que
- 20 pueden formarse directamente de un éster de ácido organofosfónico (o un ácido organofosfónico) mediante una reacción de metátesis que comprende un metal alcali o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico (o el ácido organofosfónico), o mediante una reacción de metátesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico (o alquiléster de ácido organofosfónico). Al
- 25 contrario de los ésteres de ácido fosfórico que se habían utilizado hasta ahora, las sales metálicas polivalentes de los agentes de gelación de la presente invención, entre otras cosas, no se descomponen o disocian tan fácilmente como los agentes de gelación convencionales del éster de ácido fosfórico. Es por ello que no presentan un gran problema potencial para procesamiento aguas abajo.
- 30 Opcionalmente, los agentes de gelación de la presente invención pueden comprender agua y/o una base si se desea.

En algunas realizaciones, los hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención comprenden una sal metálica polivalente de un éster de ácido

organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico. Ésteres organofosfónicos adecuados tienen la fórmula:



donde R comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono. Si R es un grupo relativamente pequeño, entonces R' puede comprender un grupo hidrocarburo similar al que se menciona arriba con respecto a R, tal como un grupo de alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo que pueda tener entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono. Al seleccionar un R y R' adecuados, se debe tener en cuenta que si tanto R como R' son grupos relativamente voluminosos (por ej: si tanto R como R' son grupos 2-etilexilo), entonces es posible que no se forme un hidrocarburo líquido gelatinizado adecuado. Técnicas que se pueden utilizar para la preparación de ésteres de ácido organofosfónico útiles de acuerdo con esta invención, incluyen por ejemplo, las que describe la Patente U.S. No. 3,798,162 expedida a Dickert, Jr. El 19 de marzo de 1974, cuya divulgación se incorpora en este contexto por referencia.

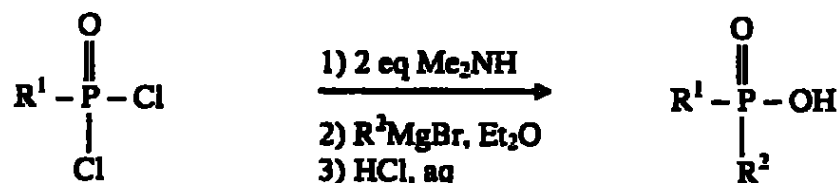
25 Ácidos organofosfónicos adecuados tienen la fórmula:



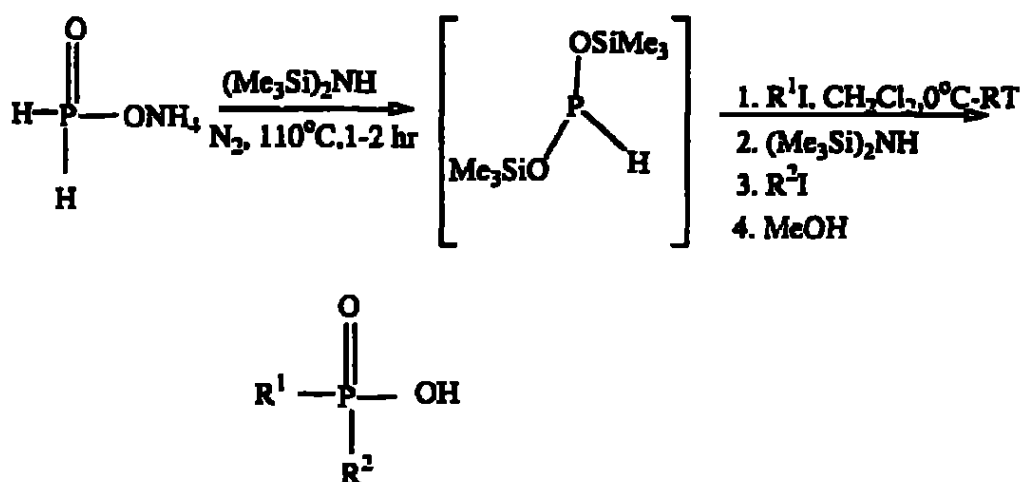
donde R¹ puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R² puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Al seleccionar un R¹ y un R² adecuados, se debe tener en cuenta que si R¹ y R² son grupos relativamente voluminosos, entonces es posible que no se forme un hidrocarburo líquido

gelatinizado adecuado. Se conocen las técnicas que se pueden utilizar para la preparación de un ácido organofosfínico según esta invención. Por ejemplo, el ácido organofosfínico puede prepararse de la reacción de bcloruro alquilfosfónico con un reactivo Grignard tal como lo reportan Crofts y Fox en la publicación

5 *"Unsymmetrical Dialkylphosphinic Acids"* J. Chem. Soc. 1958, 2995-2997, cuya divulgación se incorpora en este contexto por referencia. A continuación se ilustra un ejemplo de la secuencia de reacción:



- 10 Alternativamente, se pueden preparar ácidos organofosfínicos asimétricos en una síntesis de un pote utilizando el método de Boyd y colaboradores en *"Synthesis of γ -keto-substituted phosphinic acids from bis(trimethylsilyl)phosphonite and α,β -unsaturated ketones," Tetrahedron Lett., 1992, 33, 813-816 y Boyd, EA, Regan, A.C.; James, K, "Synthesis of Alkyl Phosphinic Acids from Silyl*
- 15 *Phosphonites and Alkyl Halides," Tetrahedron Lett., 1994, 35, 4223-4226, cuyas divulgaciones se incorporan en este contexto por referencia. A continuación se ilustra un ejemplo de una secuencia de reacción:*



- 20 Composiciones activadoras adecuadas comprenden una fuente de iones metálicos polivalentes adecuados para formar las sales metálicas polivalentes de ésteres de ácido organofosfónico o ácidos organofosfínicos de los agentes de

gelación de la presente invención. Ejemplos de estos iones adecuados incluyen, sin limitar, a iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro o iones de las series de tierras raras de lantánido. Iones metálicos polivalentes preferidos tienen un estado de oxidación de +3. Cuando se utiliza un
5 ión férreo para formar el agente de gelación, la fuente de los iones es preferiblemente sulfato férrico o cloruro férrico, prefiriéndose sulfato férrico. Típicamente, la sal de hierro férrico se mezcla con aminas, surfactantes y agua para formar una composición activadora líquida. Un ejemplo de una composición activadora de hierro férrico es "EA-3T[™]" de Ethox Chemicals, Inc. de Greenville,
10 South Carolina. Cuando se utiliza un compuesto de aluminio, éste es preferiblemente seleccionado de cloruro de aluminio, aluminato sódico o isopropóxido de aluminio. En algunas realizaciones, la relación de metal a fósforo en un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados debe ser aproximadamente 1:3; en otras realizaciones, la relación metal a fósforo puede
15 ser aproximadamente 2:3. Las composiciones activadoras también pueden comprender aminas, surfactantes, agua u otros componentes adecuados.

Las sales metálicas polivalentes de ésteres de ácidos organofosfóricos o de ácidos organofosfínicos de los agentes de gelación de la presente invención, pueden hacerse por cualquier método adecuado el cual será aparente para la
20 persona versada en la técnica una vez lea esta descripción.

El hidrocarburo líquido utilizado para formar los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención pueden comprender cualquier hidrocarburo líquido adecuado incluidos, más no limitados a α -olefinas, olefinas internas, alcanos, solventes aromáticos, cicloalcanos, gas
25 petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas (conocido también como condensado de gas), fuel oil, otros destilados de petróleo, algunas mezclas de crudo, o mezclas de lo mismo. En algunos casos generalmente se prefieren, hidrocarburos líquidos que puedan designarse específicamente para uso con CO₂, como por ejemplo, un pozo de gas seco. Un ejemplo de un hidrocarburo líquido
30 adecuado se consigue comercialmente de Trysol Corporation of Sundre, Alberta, Canada, bajo el nombre comercial de "FRACSOL[™]".

Si se desea, se pueden agregar reforzadores, entre otras cosas, para proveer alcalinidad, mejorar la estabilidad de los iones metálicos polivalentes en la composición activadora, y/o mejorar la dispersibilidad de los iones metálicos en el
35 líquido del hidrocarburo de modo que facilite la formación del fluido para el

tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. Los reforzadores preferidos deben proveer alcalinidad y facilitar la gelación del hidrocarburo líquido. Reforzadores adecuados pueden definirse por la fórmula general $C_nH_mO_xN_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y el número de hidrógenos necesarios para cumplir con los requisitos de valencia del compuesto reforzador, x es entre 1 y 10 (preferiblemente alrededor de 2), y y es entre 0 a aproximadamente 10 (preferiblemente por debajo de 3). Ejemplos adecuados serían donde la relación de C a N en el reforzador varíe entre aproximadamente 1:1 a 50:1, y C a O, entre aproximadamente 1:1 a 20:1. Ejemplos específicos incluyen aminas etoxiladas, como triethanolaminas, aminas *N-N*-dibutil etanol, y di- C_2-C_8 alquilaminas oxialquiladas; aminas grasas de *N-N*-di-álquil más bajo; amina grasa oxialquilada; citrato de monoamonio; amina de sebo bis(hidroxietyl) y dehidroabietilamina etoxilada. También son adecuadas mezclas de estos reforzadores adecuados. Un ejemplo de un reforzador adecuado es un surfactante. Se pueden agregar surfactantes para facilitar la formación de un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. Los surfactantes pueden reducir el tiempo de gelación del hidrocarburo líquido gelatinizado porque permiten una mejor dispersión de los iones metálicos en el fluido del hidrocarburo. Surfactantes adecuados que pueden utilizarse incluyen surfactantes básicos, especialmente aquellos que pueden comprender un grupo amina. El uso de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10,0% de un surfactante adecuado basado en la cantidad del agente de gelación puede ser ventajoso, entre otras cosas, para ayudar a la formación rápida del fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado o para impartir características reológicas deseables. Algunos ejemplos específicos de surfactantes adecuados incluyen imidazolina, un jabón de ácido graso, un ácido graso, dioctil sulfosuccinato, alquil benceno sulfonato sódico, ésteres de ácido graso, alcanolamidas de ácido graso y amido betainas.

En algunas realizaciones, los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos gelatinizados de la presente invención pueden comprender materiales particulados tal como agentes de soporte o gravilla los cuales pueden utilizarse por ejemplo en fracturación u operaciones de empaque de gravilla. Materiales particulados adecuados incluyen, sin limitar, nuez graduada u otras nueces, nuez recubierta con resina u otras nueces, arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita porosa, varios materiales de cerámica particulada, perlas de vidrio, varios materiales poliméricos particulados y similares. El tamaño particular del material particulado empleado puede depender de la aplicación particular para la cual se

utilicen los materiales particulados, las características de la formación subterránea, las características del fluido para el tratamiento de hidrocarburo líquido gelatinizado que se utilice, así como otras variables. Por lo general, los tamaños particulados pueden variar entre 2 y 200 de malla, escala de U.S. Sieve Series.

- 5 Una persona versada en la técnica luego de leer esta descripción, podrá escoger un material particulado adecuado para una aplicación determinada.

Además, en una realización preferida, si el hidrocarburo líquido no contiene agua o no se le agrega agua como componente de un componente, por ej: en una composición activadora o un reforzador, se puede agregar agua en una cantidad
10 por ejemplo entre 0,05% o más por el volumen total del fluido de tratamiento. La presencia de agua, entre otras cosas, puede usarse ventajosamente en las composiciones y métodos de la presente invención, por ejemplo para dejar que los rompedores encapsulados o lentamente solubles en agua que se vayan a dispersar o liberar y que se utilicen, reduzcan la viscosidad del fluido para el
15 tratamiento de hidrocarburo líquido gelatinizado de la presente invención cuando se desee. Ver por ejemplo, Smith y colaboradores en la Patente US NO. 5,846,915 expedida el 8 de diciembre de 1995, cuya descripción se incorpora en este contexto por referencia.

Si un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la
20 presente invención es utilizado en una aplicación en la que eventualmente sea aconsejable reducir la viscosidad del fluido de tratamiento, por ejemplo, para recuperarlo de la formación subterránea en un momento deseado, entonces se puede incluir o agregar al fluido un rompedor adecuado. Cualquier rompedor que pueda reducir la viscosidad del fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos
25 gelatinizados cuando se desee, es adecuado para uso en las composiciones y métodos de la presente invención. En algunas realizaciones preferidas, se pueden utilizar rompedores de gel demorados que reaccionarán con el fluido de tratamiento luego de un periodo demorado deseado. Rompedores de gel demorados adecuados pueden ser materiales que sean lentamente solubles en
30 agua, los que están encapsulados, o los que de otra forma se designen para solubilizarse lentamente en el fluido. En algunas realizaciones preferidas, en donde se utilizan estos tipos de rompedores, la ruptura del gel no se hace sino hasta que los rompedores lentamente solubles se disuelvan parcialmente en el agua. Ejemplos de este tipo de rompedores lentamente solubles aparecen en la
35 Patente U.S. No. 5,486,915 expedida a Smith y colaboradores el 8 de diciembre

de 1998. El óxido de magnesio quemado en duro, especialmente el que tiene un tamaño de partícula que pase a través de un tamiz Tyler de malla 200, es un rompedor de gel demorado preferido. Otros rompedores tales como carbonatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino, otros
5 óxidos térreos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, aminas, ácidos débiles y similares pueden encapsularse con materiales lentamente solubles en agua u otros materiales similares de encapsulamiento para hacerlos actuar luego de un periodo demorado deseado. Este tipo de materiales son bien conocidos por las personas versadas en la técnica y funcionan para demorar la ruptura del
10 hidrocarburo líquido gelatinizado por un periodo de tiempo requerido. Ejemplos de materiales solubles en agua y otros materiales de encapsulamiento similares que pueden ser adecuados, incluyen, más no limitan a materiales sólidos porosos, tales como sílice precipitada, elastómeros, cloruro de polivinilideno (PVDC), nylon, ceras, poliuretanos, poliésteres, acrílicos cruzados hidrolizados parcialmente y
15 similares. De los rompedores lentamente solubles o encapsulados antes mencionados, se prefiere el óxido de magnesio quemado en duro, el cual puede conseguirse comercialmente de Clearwater Inc. de Pittsburgh, Pennsylvania. En algunas realizaciones, cuando se utiliza una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico y un rompedor alcalino, por ejemplo: óxido de magnesio,
20 se puede lograr un aumento inicial en la viscosidad del líquido hidrocarburo gelatinizado, luego de lo cual se rompe el gel. Si se utiliza, el rompedor de gel demorado puede estar presente en los líquidos de hidrocarburo gelatinizados de la presente invención, en una cantidad entre aproximadamente 0,01% y 3% peso/volumen, más preferiblemente en una cantidad entre 0,05% y 1%
25 peso/volumen. "Porcentaje peso/volumen" tal como se utiliza en este contexto, se refiere al peso del componente basado en el volumen del hidrocarburo líquido presente en el fluido de tratamiento (es decir, g/100 ml expresado como %).

Otro tipo de rompedor que puede utilizarse cuando el agente de gelación es una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido organofosfónico
30 o una sal metálica polivalente de hierro férrico del ácido organofosfónico, es un agente reductor que reduce el hierro férrico a hierro ferroso. De los varios estados de oxidación de hierro, el hierro férrico puede formar una sal de coordinación viscosificante con un éster de ácido organofosfónico o ácido organofosfónico, y por lo tanto, se puede desasociar la sal reduciendo el hierro férrico al estado ferroso.
35 La desasociación puede hacer que se rompa el fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. Ejemplos de agentes reductores que se

pueden utilizar incluyen, sin limitar, a cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, 2-mercaptoetanol, ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionito sódico y sulfito sódico. De éstos, los agentes reductores preferidos para uso a una temperatura de aproximadamente 90°C son cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidrazina, dietilditiocarbamato sódico y dimetilditiocarbamato sódico. El agente reductor más preferido es ácido tioglicólico, el cual puede ser demorado mediante formación o encapsulamiento de la sal. Tal como se menciona arriba con respecto a otros rompedores que se puedan utilizar, el agente reductor utilizado también puede demorarse encapsulándolo con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulamiento similar. Si se utiliza, el rompedor de gel está generalmente presente allí en una cantidad entre aproximadamente 0,01% y 3% peso/volumen, más preferiblemente, en una cantidad entre aproximadamente 0,05% y 1% peso/volumen.

Los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención pueden prepararse por cualquier método adecuado. Por ejemplo, un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizado que comprende un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o un ácido organofosfínico puede producirse en el sitio del pozo. En un ejemplo de este tipo de método en el sitio, se puede agregar un éster de ácido organofosfónico o un ácido organofosfínico a una cantidad adecuada de una composición activadora la cual comprende una fuente de iones metálicos polivalentes para formar un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico. Esto puede hacerse en un fluido de hidrocarburo líquido de modo que el agente de gelación resultante pueda gelatinizar el fluido del hidrocarburo líquido. En algunas realizaciones, la relación de metal a fósforo en el fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados debe ser aproximadamente de 1:3; en otras realizaciones, la relación metal a fósforo puede ser aproximadamente 2:3

Un agente de gelación de la presente invención que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico puede formarse fuera del sitio y luego agregarse al hidrocarburo líquido en el sitio del pozo con el fin de formar un fluido

para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. En un ejemplo de dicho método, la sal metálica polivalente puede prepararse por cualquier método adecuado para formar particulados de sal sólidos (por ej: hojuelas, píldoras u otro material en partículas) que posteriormente puedan introducirse a un fluido de hidrocarburo líquido. Los particulados de sal metálica polivalente pueden transportarse al sitio del pozo donde pueden agregarse a un fluido de hidrocarburo líquido. En algunas realizaciones de este tipo de métodos, el fluido de hidrocarburo líquido puede pre-gelatinizarse o gelatinizarse parcialmente utilizando una técnica adecuada. En una realización de dicha técnica, una vez se hayan agregado los particulados de sal al fluido de hidrocarburo líquido, no se puede hacer un aumento significativo en la viscosidad del fluido de hidrocarburo líquido sino hasta cuando la temperatura del fluido sea suficiente para que los particulados de sal se disuelvan en el fluido de hidrocarburo líquido para aumentar eventualmente su viscosidad.

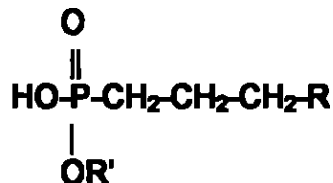
Otro método de preparar un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención, comprende formar un gel inicial de hidrocarburo líquido agregando un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico a un fluido de hidrocarburo líquido para formar un gel inicial. En un momento deseado, una cantidad adicional de un agente de gelación que puede comprender una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica de un ácido organofosfínico puede agregarse a la gel inicial, por ejemplo, a medida que se bombee en un pozo penetrando una formación subterránea, para formar un gel más viscoso.

Otro ejemplo de un método para formar los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención consiste en preparar un gel de hidrocarburo líquido que tenga una alta concentración de una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico. Este gel puede ser altamente viscoso. Este gel altamente viscoso puede prepararse fuera del sitio y luego entregarse al lugar de uso en el momento deseado. En el lugar, el gel altamente viscoso puede diluirse con un hidrocarburo si se desea para uso (por ejemplo, si el gel se va a utilizar en una fracturación o en un método de tratamiento de control de arena).

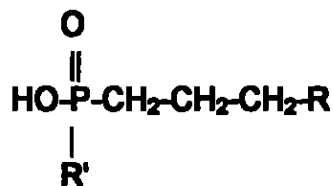
Aunque ya se han visto algunas metodologías para hacer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención, se

debe tener en cuenta que el orden de adición de cada componente no es crítico, y por lo tanto, otros métodos también son adecuados.

Un método preferido para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado de esta invención comprende agregar una composición activadora que comprenda una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico a un hidrocarburo líquido; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21 y R' comprende preferiblemente un grupo metilo o etilo, o agregar un ácido organofosfónico que tenga la siguiente fórmula:

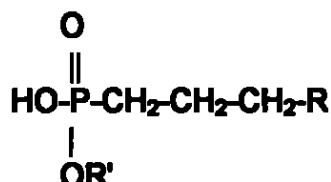


donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21, y R' preferiblemente es metilo o etilo, para formar una sal metálica polivalente de lo mismo que gelatinice el hidrocarburo líquido. En una realización preferida, la fuente de los iones metálicos polivalentes comprende aluminio o hierro. La sal metálica polivalente que resulte del éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente del ácido organofosfónico puede estar presente entre 0,1% y 10,0% peso/volumen, preferiblemente en una cantidad entre 0,2% y 2%, peso/volumen. Opcionalmente, se puede agregar un rompedor al fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado. Si se utiliza un rompedor de gel demorado, éste puede estar presente en el líquido de hidrocarburo en una cantidad entre 0,01% y 3% por peso del líquido de hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad entre 0,05% y 1%.

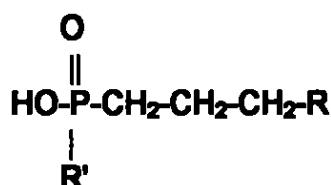
Una composición preferida del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un líquido de hidrocarburo y un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico. La composición de hidrocarburo líquido gelatinizado puede comprender agua y/o base. Opcionalmente, la composición de

hidrocarburo líquido gelatinizado puede comprender un reforzador y/o un rompedor. En algunas realizaciones, el reforzador comprende un surfactante. En algunas realizaciones, el rompedor es un rompedor de gel demorado. El rompedor de gel demorado puede comprender un agente reductor que pueda reducir hierro férrico en hierro ferroso, y puede estar encapsulado con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulamiento similar.

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

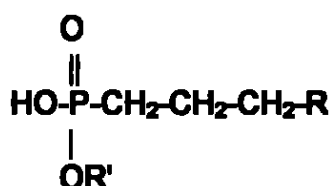


donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21 y R' es preferiblemente metilo o etilo, o un ácido organofosfínico que tenga la fórmula:



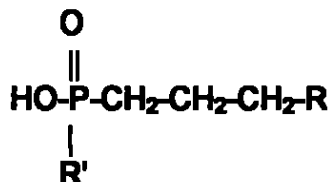
donde R representa una cadena de alquilo, lineal o ramificada, con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 1 y 21, y R' es preferiblemente un metilo o etilo.

Un agente de gelación líquido de hidrocarburo preferido comprende una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido organofosfónico; el éster que tenga la fórmula:



donde R representa una cadena alquilo lineal o ramificada, con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 1 y 21, y R' es preferiblemente un grupo metilo o etilo, o

un ácido organofosfínico que tenga la siguiente fórmula:

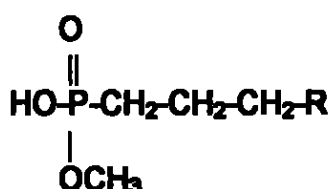


donde R representa una cadena alquilo, lineal o ramificada, con la fórmula general C_nH_{2n+1} , donde n es entre 1 y 21 y R' es preferiblemente un grupo metilo o etilo.

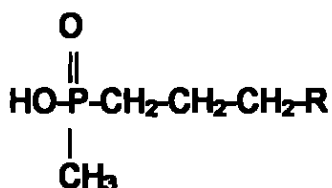
En una realización de fluido de tratamiento, un agente de gelación que comprenda un éster de ácido organofosfónico o un ácido organofosfínico puede agregarse al hidrocarburo líquido junto con una composición activadora que comprenda una fuente de iones metálicos polivalentes al gel del hidrocarburo líquido. Ejemplo de un método de la presente invención para el tratamiento de formaciones subterráneas comprende los pasos de: proveer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados que comprenda un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico, y tratar la formación subterránea con el fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados. El tratamiento de una formación subterránea puede incluir fracturar la formación subterránea, hacer un tratamiento de control de arena (por ej: empaque de gravilla), proveer un agente taponador (por ej: plidora), proveer un fluido de limpieza de pozo, hacer un barrido viscoso o proveer un fluido de aislamiento. La Patente U.S. No. 5,271,464 asignada a Halliburton Company, cuya descripción se incorpora en este contexto por referencia, describe un agente taponador con una gel. Las Patentes U.S. Nos. 4,473,408 y 4,003,393, ambas asignadas a The Dow Chemical Company, cuyo contenido relevante se incorpora en este contexto por referencia, describen el uso de geles orgánicos para limpiar el interior de una tubería. La Patente U.S. No. 5,034,139 asignada a Nalco Chemical Company, cuyo contenido relevante se incorpora en este contexto, describe el uso de un gel tixotrópico como barrido viscoso. La Patente U.S. No. 6,283,215 asignada a Institut Francais Du Petrole, cuyo contenido relevante se incorpora en este contexto por referencia, describe el aislamiento de tubería instalada en un pozo. En dichas realizaciones, el agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente del éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico puede estar presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,1% y 10% peso/volumen.

En una realización de fluido para el tratamiento de fracturas, un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico puede agregarse al hidrocarburo líquido junto con una composición activadora que comprenda una fuente de iones metálicos polivalentes al gel del hidrocarburo

líquido. En ciertas realizaciones, la sal metálica polivalente del éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente del ácido organofosfínico puede agregarse en una cantidad entre 0,1% y 10% peso/volumen. Opcionalmente, un fluido de fracturación de la presente invención puede comprender agua y/o base para obtener el gel deseado. Un fluido de fracturación de la presente invención también puede comprender un agente de soporte. Un método preferido para fracturar una formación subterránea según la presente invención comprende los pasos de: (a) proveer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados que comprenda un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico que tenga la siguiente fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21, o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico que tenga la siguiente fórmula



donde R representa una cadena alquilo, lineal o ramificada con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21; y (b) contactar la formación subterránea con el fluido para el tratamiento de hidrocarburo líquido gelatinizado bajo condiciones efectivas para crear o reforzar al menos una fractura en la formación subterránea. En ciertas realizaciones, el agente de gelación puede estar presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,1% y 50% peso/volumen, más preferiblemente entre 0,2% y 2,5% peso/volumen. En ciertas realizaciones, el fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados puede comprender un material de soporte. En ciertas realizaciones, el material de soporte puede estar presente en el fluido en una cantidad entre 1 y 32 libras de material de soporte por galón de hidrocarburo líquido, más preferiblemente entre 1 y 22 libras por galón. Tal como se mencionó, si se desea se puede agregar agua si no está presente en el fluido para el tratamiento del hidrocarburo líquido gelatinizado, de modo que se pueda utilizar, por ej: un rompedor de gel demorado.

Un rompedor de gel demorado puede estar presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen, más preferiblemente en una cantidad entre 0,05% y 1% peso/volumen.

En una realización de fluido para el tratamiento de empaque de gravilla, un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico puede agregarse al hidrocarburo líquido en una cantidad entre 0,1% y 10% peso/volumen con una porción de particulados de gravilla. Opcionalmente, un fluido de tratamiento de empaque de gravilla de la presente invención puede comprender agua y/o una base para obtener el gel deseado. Un método de la presente invención para proveer control de arena a una formación subterránea, comprende los pasos de contactar una porción de la formación subterránea con un fluido de empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado de la presente invención, que comprenda gravilla y un agente de gelación que comprenda una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico de modo que se cree un paquete de gravilla cerca de esa porción de la formación subterránea. En ciertas realizaciones, el agente de gelación puede estar presente en el fluido de empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado en una cantidad entre 0,1% y 5,0% peso/volumen, más preferiblemente en una cantidad entre 0,2% y 2,5% peso/volumen. En ciertas realizaciones, los particulados de gravilla pueden estar presentes en el fluido en una cantidad entre 1 y 32 libras de material de soporte por galón del hidrocarburo líquido, más preferiblemente entre 1 y 22 libras por galón. Tal como se mencionó antes, si se desea se puede agregar agua, si ya no está presente en el fluido de empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado, de modo que se pueda utilizar, por ejemplo, un rompedor de gel demorado. Un rompedor de gel demorado adecuado puede estar presente en el fluido de empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado en una cantidad entre 0,01 y 10% peso/volumen, más preferiblemente en una cantidad entre 0,05% y 3% peso/volumen.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más aún los métodos y la composición de la presente invención. De ningún modo dichos ejemplos deben leerse para limitar o definir el alcance de la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se preparó en el laboratorio un número de monoésteres de ácidos alquilfosfónicos de la siguiente forma: monometil éster de ácido dodecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido tetradecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido octadecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido fosfónico C_{20-24} sólido, monobutil éster de ácido octadecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido octilfosfónico líquido y monometil éster de ácido decilfosfónico líquido.

Para la preparación de los ésteres arriba indicados se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio: primero se prepararon dimetil (o dibutil) ésteres de ácido alquilfosfónico cargando un frasco de fondo redondo de tres cuellos de 250 mililitros con 0,2 mol de 1-alqueno y 0,5 mol de dimetil o dibutil fosfito. El frasco tenía un condensador de reflujo, un termómetro, un controlador de temperatura, un retenedor de septo y una purga de nitrógeno. Se agitó la mezcla en forma magnética y se calentó a 150°C o al punto de ebullición del 1-alqueno, el que fuera más bajo. Se agregaron lentamente 2,5 mililitros de 1-butil peróxido con una jeringa durante 1 hora. La mezcla se calentó a 150°C por otras 1,5 horas. El exceso de dialquil fosfito se retiró utilizando destilación al vacío.

Se usó el siguiente proceso de laboratorio para la preparación de monometil (o monobutil) ésteres que son líquidos a temperatura ambiente. Es decir, los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquilfosfónico se prepararon usando los dimetil (o dibutil) ésteres de ácido alquilfosfónico preparados de acuerdo con el procedimiento arriba descrito, así. Se cargó 0,045 mol de dimetil (o dibutil) éster de ácido alquilfosfónico a un frasco de fondo redondo de 100 mililitros. Al frasco se agregó una solución de 1,9 gramos (0,048 mol) de hidróxido de sodio en 38 mililitros de metanol y al frasco se le puso un condensador de reflujo. La mezcla se agitó en forma magnética y se calentó a reflujo durante 3 horas. Se agregaron 10 mililitros de agua y 50 mililitros de hexano y se agitó la mezcla resultante. Se separaron las fases y se descartó la capa de hexano que contenía dimetil (o dibutil) éster sin reaccionar. La capa acuosa se lavó dos veces con porciones de hexano de 20 mililitros, y se descartó la capa de hexano. Se agregaron 3,6 mililitros de ácido clorhídrico a 38% (0,045 mol) a la fase acuosa seguidos por 40 mililitros de agua. La mezcla se extrajo 3 veces con porciones de hexano de 20

mililitros. Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con agua y se secaron en sulfato de magnesio anhidro. El solvente se retiró utilizando un evaporador rotatorio. Los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquifosfónico se produjeron a temperatura ambiente.

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

Ejemplo 2

20 Se obtuvo un monometil éster de ácido octilfosfónico comercial, el cual contenía monometil éster de ácido octilfosfónico al 55-65%, ácido octilfosfónico al 20-30% y dimetil éster de ácido octilfosfónico al 10-20%. Se agregaron 2 mililitros del monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y 2 mililitros de activador de hierro férrico disponible de Clearwater Inc. de Pittsburg, Pennsylvania, bajo el
25 nombre de "HGA-65™" a 200 mililitros de kerosene. Se observó enlace cruzado inicial luego de 20 segundos de agitación con un agitador aéreo. Luego de un minuto se observó un fuerte gel de enlace cruzado.

Esta prueba demuestra que el éster de ácido organofosfónico puede comprender porciones del ácido fosfónico y del dialquil éster de ácido fosfónico.

30

Ejemplo 3

Se agregaron 2 mililitros del monometil éster de ácido octilfosfónico comercial que se describió en el Ejemplo 2 a 200 mililitros de kerosene junto con

una composición activadora de hierro férrico. La composición activadora de hierro férrico contenía 240 gramos de agua desionizada, 60 gramos de pentahidrato de sulfato férrico y 33,3 gramos de triethanolamina.

5 Al mezclar, la reacción de enlace cruzado fue más lenta que la que se observó en el Ejemplo 2, pero se observó buen enlace cruzado luego de 2 ó 3 minutos.

Ejemplo 4

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

153
149

TABLA I

Viscosidades de Aceite Diesel gelatinizado utilizando componentes de agente de gelación comerciales a 68°C

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

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

²La Mezcla B contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercial "ITC™-996" de Albright & Wilson por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

³La Mezcla C contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercial "ITC™-996" de Albright & Wilson por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

Se puede observar de la Tabla I que el monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y el activador produjeron fluidos viscosos.

Ejemplo 5

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

150

TABLA II

Viscosidades de Aceite Diesel gelatinizado utilizando monometilmetil de ácido octilfosfónico sintetizado y composición activadora de hierro férrico a 68°C

5

Tiempo minutos	Viscosidad, cp @ 170/seg		
	Mezcla D ¹	Mezcla E ²	Mezcla F ³
4	299	388	395
30	131	143	85
60	135	146	47
90	140	151	34
120	146	156	25
150	149	160	17
180	-	162	10
210	-	153	-
240	-	164	-

¹La Mezcla D contenía 6 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

10

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

15

³La Mezcla F contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

De la Tabla II se puede observar que el monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado produjo geles. Además, la mezcla F que incluía rompedor de gel de óxido de magnesio demostró viscosidad aumentada como resultado de la neutralización del éster de ácido organofosfónico por el rompedor de oxido de magnesio, luego de lo cual el gel se rompió.

20

Ejemplo 6

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

25

TABLA III

Viscosidades de Aceite Diesel gelatinizado utilizando monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y composición activadora de hierro férrico a 88°C

Tiempo, minutos	Viscosidad, cp @ 170/seg							
	Mezcla G ¹	Mezcla H	Mezcla I ²	Mezcla J ³	Mezcla K ⁴	Mezcla L ⁵	Mezcla M ⁶	Mezcla N ⁷
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	176	174
195	193	209	190	222	181	203	181	174

¹La mezcla G contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 4,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOX"TM EA-3 por litro de aceite diesel

²La mezcla H contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOX"TM EA-3 por litro de aceite diesel

³La mezcla I contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5,5 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOX"TM EA-3 por litro de aceite diesel

⁴La mezcla J contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOX"TM EA-3 por litro de aceite diesel

⁵La mezcla K contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6,5 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOX"TM EA-3 por litro de aceite diesel

⁶La mezcla L contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 7,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOX"TM EA-3 por litro de aceite diesel

⁷La mezcla M contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 8,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOX"TM EA-3 por litro de aceite diesel

⁸La mezcla N contenía 0,02 M (8,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 11,0 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOX"TM EA-3 por litro de aceite diesel.

15

De la Tabla III se puede observar que el monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y el activador de hierro férrico utilizados forman geles en aceite diesel a 68°C

Ejemplo 7

El procedimiento del Ejemplo 4 se repitió, salvo que se utilizó éster monometil de ácido octadecilfosfónico sintetizado, la temperatura del aceite diesel gelatinizado se aumentó con el tiempo y dos de las cuatro mezclas gelatinizadas probadas contenían un rompedor de óxido de magnesio. La Tabla IV muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA IV

Viscosidades de Aceite Diesel gelatinizado utilizando monometil éster de ácido octadecilfosfónico y composición activadora de hierro férrico a varias temperaturas

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

¹La mezcla O contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.
²La mezcla P contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel y 0,24 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.
³La mezcla Q contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.
⁴La mezcla R contenía 0,04 M 14 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 12 mililitros de composición activadora de hierro férrico, "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel y 0,48 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

15

Tal como puede observarse de la Tabla IV, el monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado y el activador de hierro férrico utilizado forman geles en aceite diesel en un amplio rango de temperatura. Además, el rompedor de óxido de magnesio neutralizó el éster del ácido lo cual 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 viscosidades aparentes a varias temperaturas con fluidos que contenían CO₂ al 40% por volumen. Una de las mezclas se formó con un fluido de hidrocarburo Diesel #2 y otra mezcla de la prueba incluía óxido de magnesio. La Tabla V muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA V

Viscosidades de diesel gelatinizado utilizando componente de agente de gelación comerciales y dióxido de carbono al 40% por volumen a varias temperaturas

Tiempo, minutos	Mezcla S ¹		Mezcla T ²		Mezcla U ³	
	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp @ 170/seg
0	10	120	7	120	7	100
10	66	155	52	195	60	285
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

¹La mezcla S contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC™966" De Albright & Wilson por litro de diesel fuel # 2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de diesel fuel #2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

²La mezcla T contenía 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC™966" De Albright & Wilson por litro de diesel fuel # 2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 7 mililitros de composición

activadora de hierro férrico Ethox "EA-3"TM por litro de diesel fuel #2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

³La mezcla U contenía 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC"TM 986" De Albright & Wilson por litro de diesel fuel # 2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3"TM por litro de diesel fuel #2 que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 0,240 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

De la Tabla V se puede observar que los geles se formaron aun cuando los geles contenían 40% por volumen de dióxido de carbono. También se alcanzó un aumento importante en viscosidad cuando el gel incluía solo rompedor de óxido de magnesio para neutralizar parcialmente el monometil éster de ácido octilfosfónico.

Ejemplo 9

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, salvo que el rompedor de óxido de magnesio se incluyó en las tres mezclas probadas. Además, uno de los geles se produjo utilizando un líquido hidrocarburo comercial de Trysol Corp. De Sundre, Alberta, Canada, bajo el nombre comercial de "FRACSOL"TM al cual se le agregó 40% por total de volumen de dióxido de carbono. La Tabla VI siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

160
156

TABLA VI
Tiempos de ruptura de varios geles con óxido de magnesio

Tiempo, minutos	Mezcla V ¹		Mezcla W ²		Mezcla X ³	
	Temp.°C	Viscosidad, cp @ 170/seg	Temp.°C	Viscosidad, cp @ 170/seg	Temp.°C	Viscosidad, cp @ 170/seg
5	31	368	33	375	39	370
10	46	365	46	307	58	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	78	85	15
45	66	353	65	67	85	13
40	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				

¹La mezcla V contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC™988" De Albright & Wilson por litro de aceite diesel fuel, 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de aceite diesel y 2,4 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel. El aceite diesel contenía agua.

²La mezcla W contenía 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel, 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de aceite diesel y 1,2 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel. El aceite diesel contenía agua.

³La mezcla X contenía 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico "ITC™988" De Albright & Wilson por litro de líquido de hidrocarburo "FRACSOL™" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de hidrocarburo líquido FRACSOL™ mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono y 1,1 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel. La mezcla X también contenía agua.

De la Tabla VII se puede observar que las rupturas progresivas se obtuvieron por la presencia de dióxido de magnesio. El éster de ácido organofosfónico sintetizado requirió considerablemente menos rompedor y aún así, demostró una tasa de ruptura más rápida que el éster de ácido

157

organofosfónico comercial. El gel que contenía 60% por volumen de hidrocarburo líquido "FRACSOL™") y 40% por volumen de dióxido de carbono también alcanzó una ruptura progresiva y completa como resultado de la presencia del oxido de magnesio.

Ejemplo 10

Se prepararon muestras de pruebas de hidrocarburo líquido gelatinizado combinando 0,02M (6,4 g/L) del monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y 5 mililitros por litro de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™". Varios agentes reductores para reducir hierro férrico a hierro ferroso y con ello romper los geles, se agregaron a las muestras de pruebas. En seguida se midieron las viscosidades de las muestras de prueba para determinar la efectividad de los agentes reductores para romper los geles. La Tabla VIII siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA VII

Tiempo de ruptura de gel de aceite diesel¹
que contenía varios agentes reductores @ 90°C

Agente reductor utilizado	Viscosidad, cp @ 170/seg a:				
	0	2 horas	21 horas	45 horas	242 horas
Blanco – Ninguno					
Agente reductor	60	66	66	66	66
Dihidrato de cloruro estanoico	7	3	-	-	-
Ácido tioglicólico	45	3	-	-	-
Diethylitioicarbarnato sódico	141	18	3	-	-
Dimethylitioicarbarnato sódico	123	42	30	3	-
Sulfato de hidrazina	45	96	57	33	3
Clorhidrato de hidroxilamina	75	69	15	3	-

¹ 0,02M (0,86 peso%) de monometil de ácido fosfónico hexadecil por litro de aceite diesel, 5 mililitros de composición activadora de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de aceite diesel y 0,01M de agente reductor por litro de aceite diesel. [0,1 molar por dihidrato cloruro estanoico = 22,56 g/L; 0,1M para ácido tioglicólico (ácido mercaptosuccínico) = 9,21 g/L; 0,1 M por diethylitioicarbarnato sódico = 22,53 g/L; 0,1 M por

dimetilditioicarbamato sódico = 14,32 g/L; 0,1 m de clorhidrato de hidroxilamina = 6,95 g/L]. Los geles de aceite diesel contenían agua.

De la Tabla VIII se puede observar que los agentes reductores que contenían cloruro estanoso, ácido tioglicólico, dietilditioicarbamato sódico, dimetilditioicarbamato sódico y sulfato de hidracina se pueden utilizar como eficientes rompedores de agentes reductores para los geles de hidrocarburos de esta invención, a 90°C

Otros agentes reductores podrían ser los agentes reductores preferidos a temperaturas más altas, donde se requiere una tasa más baja. Los otros agentes reductores incluyen, sin limitar, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, 2-mercaptoetanol (tioglicol), ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionito sódico, sulfito sódico y sales de lo mismo.

Ejemplo 11

Para demostrar un procedimiento de síntesis mejorado utilizando ácido octadecilfosfónico, monometil éster como ejemplo concreto, se cargó un frasco de fondo redondo de 500 ml con 0,3 moles de ácido octadecilfosfónico, dimetil éster, 225 ml de metanol y 15 g de hidróxido de sodio. Se adaptó al frasco un condensador de reflujo y se agitó en forma magnética mientras se calentaba a reflujo durante 30 horas. La mezcla se pasó a un rompedor de 1 litro y se dejó enfriar. Al tiempo que se agitaba, se agregaron 31 ml de ácido clorhídrico concentrado, seguido inmediatamente por 500 ml de agua. La mezcla se calentó para derretir el sólido y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se retiró el producto sólido del rompedor, se disolvió en 250 ml de hexanos y se secó en sulfato de magnesio anhidro. El solvente se retiró utilizando un evaporador rotatorio para dar el producto crudo en un rendimiento de 97% (94% de monoéster por ^{31}P NMR). Si se deseaba, el producto crudo se podía purificar aún más mediante recristalización de hexanos.

Para ésteres diferentes de metilo, se puede utilizar un procedimiento similar reemplazando el metanol con el alcohol consistente con el éster (por ej: n-butanol con el dibutil éster, isopropanol con el diisopropil éster, etc.) Debido a los altos puntos de ebullición de estos alcoholes en comparación con metanol, se pueden reducir los tiempos de reacción. Si se utiliza el alcohol apropiado, la pureza del

43
159

producto puede mejorarse posiblemente evitando transesterificación con el solvente de metanol.

Ejemplo 12

Este ejemplo demuestra el efecto de una base en la actuación de a gelación. En este ejemplo, tris(metil hexadecilfosfonato) hierro(III) se sintetizó a partir de dimetil éster de ácido hexadecilfosfónico con un procedimiento similar al descrito en: J.J. Kokalas, D.N. Kramer, F. Block, R. Levin, *"The Infrared Spectra of Tris(methyl metilphosphonate) iron(III), tris(ethyl ethilfosphonate) iron(III) and tris(isopropyl methylsulphonate) iron (III)" Spectroscopy letters*, 969, 2,273-281. Sin aislar el tris(metil hexadecilfosfonato) hierro(III) de la mezcla de reacción, se agregó el producto crudo a Normar 12 (mezcla de alcano, predominantemente C₁₂), para dar una concentración de 15 mM del complejo de hierro. La reología se determinó utilizando un barrido de tensión oscilatoria de frecuencia constante (1 Hz) en un reómetro Haake Rheostress adaptado con cono 2° y plato de 60 mm de diámetro. La reología luego se midió agregando 0,4% volumen/volumen de agua a la solución. Se midió nuevamente la reología luego de agregar 0,4% vol/vol de hidróxido de sodio. De acuerdo con las medidas tomadas, el módulo de almacenamiento G' fue bajo (lo cual indica un gel débil) hasta que se agregó hidróxido de sodio. El aumento en G' es coherente con un gel fuerte.

Tabla VIII

Efecto de agua y base en G'

Tensión (Pa)	G' (Pa)		
	Sin agua	0,4% agua	0,4% agua + 0,4% 25% NaOH
1,0	6,7	7,3	87
10,7	6,5	7,5	87

De este modo, la presente invención sirve para llevar a cabo los objetos y alcanzar los beneficios y ventajas mencionados, así como los que son inherentes a ellos. Si bien la persona versada en la técnica puede hacer varios cambios a los

métodos y composiciones, estos cambios se abarcan dentro del espíritu de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de una formación subterránea que comprende:

proveer un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado que comprende un hidrocarburo líquido y un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico, y

tratar la formación subterránea con el fluido de tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo líquido comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo, o una mezcla de lo mismo.

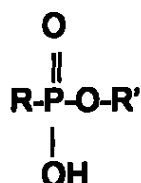
4. El método de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo líquido está diseñado para uso con CO₂.

5. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis, la cual comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forme mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

7. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante la reacción de una composición

activadora la cual comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

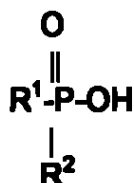
8. El método de la reivindicación 7, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro o de las series de tierras raras de lantánido.

9. El método de la reivindicación 7, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

10. El método de la reivindicación 7, en donde la composición activadora comprende una sal de hierro férrico, cloruro de aluminio, aluminato sódico o isopropóxido de aluminio.

11. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

12. El método de la reivindicación 1, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora la cual comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico, el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R^1 puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

13. El método de la reivindicación 12, en donde la fuente de iones metálicos polivalentes comprende iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro o de las series de tierras raras de lantánido.

14. El método de la reivindicación 12, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

15. El método de la reivindicación 15, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un surfactante.

16. El método de la reivindicación 15, en donde el surfactante comprende imidazolina, un jabón de ácido graso, un ácido graso, dioctil sulfosuccinato, alquil benceno sulfonato sódico, un éster de ácido graso, un alcanolamida de ácido graso o una amido betaina.

17. El método de la reivindicación 15, en donde el surfactante está presente en el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en una cantidad entre aproximadamente 0,1% y 10% basado en el agente de gelación.

18. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un reforzador.

19. El método de la reivindicación 18, en donde el reforzador provee al menos alquilar alcalinidad al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

20. El método de la reivindicación 18, en donde el reforzador tiene la fórmula general de $C_nH_mO_xN_y$, en donde n es entre 1 a aproximadamente 50, m es

entre 0 a aproximadamente el número necesario para satisfacer la valencia del reforzador, x es entre 1 y 10 y y es entre 0 y 10.

21. El método de la reivindicación 18, en donde el reforzador comprende una amina etoxilada, trietanolamina, *N-N*-dibutil etanol amina, una di-alquil amina C_2-C_6 oxialquilada, una amina grasa de *N-N*-di-alquil más bajo; amina grasa oxialquilada; citrato de monoamonio; amina de sebo bis(hidroxietil) y dehidroabietilamina etoxilada, o una mezcla de lo mismo.

22. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye fracturar una porción de la formación subterránea.

23. El método de la reivindicación 22, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un agente de soporte.

24. El método de la reivindicación 1,, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye proveer control de arena a al menos una porción de la formación subterránea.

25. El método de la reivindicación 24, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende gravilla.

26. El método de la reivindicación 23 ó 25, en donde el agente de soporte o gravilla comprende conchas de nuez, conchas de nuez recubierta con resina, arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita porosa, materiales de cerámica particulados, perlas de vidrio o materiales poliméricos particulados.

27. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua, estando presente el agua en una cantidad de al menos aproximadamente 0,05% por el volumen total del fluido de tratamiento.

28. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende además un rompedor, estando el rompedor presente en una cantidad suficiente para reducir la viscosidad del fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en un momento deseado.

29. El método de la reivindicación 28, en donde el rompedor comprende un rompedor de gel demorado.

30. El método de la reivindicación 29, en donde el rompedor de gel demorado comprende un rompedor de gel demorado encapsulado.

31. El método de la reivindicación 29, en donde el rompedor de gel demorado está presente en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen.

32. El método de la reivindicación 28, en donde el rompedor comprende óxido de magnesio quemado en duro, un carbonato de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino, acetato de metal alcalino, óxido téreo de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, amina o un ácido débil.

33. El método de la reivindicación 28, en donde el rompedor comprende un agente reductor que puede reducir hierro férrico a hierro ferroso

34. El método de la reivindicación 33, en donde el agente reductor comprende cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina 2-mercaptoetanol, ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionito sódico o sulfito sódico.

35. El método de la reivindicación 28, en donde el rompedor está presente en una cantidad entre 0,01% a aproximadamente 3% del volumen del fluido de tratamiento.

36. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye utilizar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado para proveer un agente taponador a una porción de la formación subterránea o a una porción de un pozo que penetre la formación subterránea.

37. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye utilizar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado como un fluido de limpieza de pozo.

38. El método de la reivindicación 1 en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye utilizar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado para hacer un barrido viscoso de una porción de la formación subterránea o de una porción de un pozo que penetre la formación subterránea.

39. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento de la formación subterránea incluye aislar una porción de la formación subterránea, una porción del pozo que penetra la formación subterránea, o una tubería colocada en un pozo que penetre la formación subterránea.

40. El método de la reivindicación 1, que además comprende el paso de preparar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en un lugar de la formación subterránea.

41. El método de la reivindicación 1 que además comprende los pasos de preparar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en otro lugar de la formación subterránea y transportar el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado a la formación subterránea.

42. Un método para fracturar una porción de una formación subterránea, que comprende:

proveer un fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados, que comprende un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico, y

contactar la porción de la formación subterránea con el líquido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados bajo condiciones efectivas para crear o reforzar al menos una fractura en la formación subterránea.

43. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido de fracturación el hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

44. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados comprende una α -olefina, una olefina

interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, un gas de petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo o una mezcla de lo mismo.

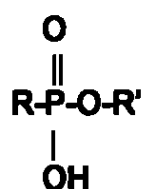
45. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico está presente en una cantidad entre 0,1% a aproximadamente 10% peso/volumen.

46. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico está presente en una cantidad entre aproximadamente, 0,2% y 5% peso/volumen.

47. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

48. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

49. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula

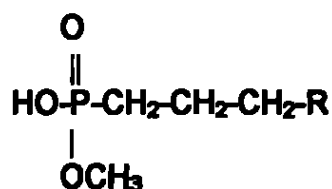


donde R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R o R'

comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

50. El método de la reivindicación 49, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

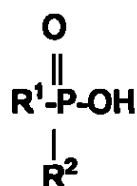
51. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico de la siguiente fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21.

52. El método de la reivindicación 42 en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

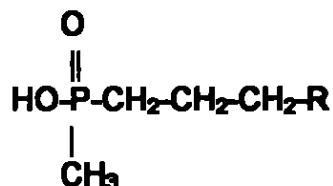
53. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R^1 o R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R^1 o R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

54. El método de la reivindicación 53, en donde la fuente de iones metálicos polivalentes comprende iones que tienen un estado de oxidación de +3.

55. El método de la reivindicación 42, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R representa una cadena alquilo, lineal o ramificada con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21.

56. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un reforzador.

57. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un surfactante.

58. El método de la reivindicación 56 tiene la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x\text{N}_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y el número necesario para satisfacer la valencia del reforzador, x es entre 1 y 10, y y es entre 0 y 10.

59. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido para la fracturación de hidrocarburos líquidos gelatinizados comprende un agente de soporte.

60. El método de la reivindicación 58, en donde el agente de soporte está presente en una cantidad entre 1 y 32 libras de agente de soporte por galón de fluido de tratamiento.

61. El método de la reivindicación 59, en donde el agente de soporte comprende conchas de nuez, conchas de nuez recubiertas con resina, arena graduada, arena re recubierta con resina, bauxita porosa, materiales cerámicos particulados, perlas de vidrio, o materiales poliméricos particulados.

62. El método de la reivindicación 42, en donde el fluido de fracturación del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende además un rompedor, estando presente el rompedor en una cantidad suficiente para reducir la viscosidad del fluido de tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados en un momento deseado.

63. El método de la reivindicación 62, en donde el rompedor está presente en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen.

64. Un método para proveer control de arena a una porción de una formación subterránea, que comprende:

proveer un fluido para empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado que comprende particulados de gravilla y un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico; y

contactar la porción de la formación subterránea con el fluido para empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado de modo que se forme un empaque de gravilla cerca de la porción de la formación subterránea.

65. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido del empaque de gravilla de hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

66. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido de empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo o una mezcla de lo mismo.

67. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico están presentes en una cantidad entre 0,1% y 10% peso/volumen.

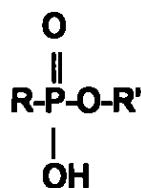
68. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o la sal metálica polivalente de un

ácido organofosfínico están presentes en una cantidad entre 0,1% y 5% peso/volumen.

69. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

70. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

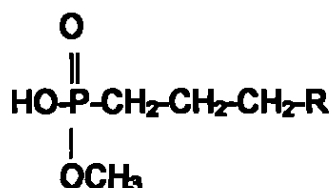
71. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenoilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

72. El método de la reivindicación 71, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

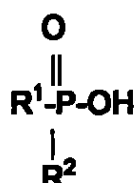
73. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico, el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21

74. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

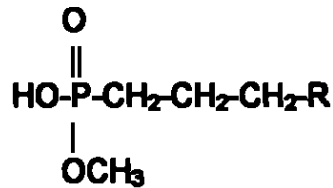
75. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R^1 o R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenoilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R^1 o R^2 puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

76. El método de la reivindicación 75, en donde la fuente de iones metálicos polivalentes comprende iones que tienen un estado de oxidación de +3.

77. El método de la reivindicación 64, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico que tiene la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21.

78. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido de empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un reforzador.

79. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido del empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un surfactante.

80. El método de la reivindicación 78, en donde el reforzador tiene la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x\text{N}_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y aproximadamente el número necesario para satisfacer la valencia, x es entre 1 y 10 y y es entre 0 y 10.

81. El método de la reivindicación 64, en donde la gravilla está presente en una cantidad entre 1 y 32 libras de gravilla por galón de fluido de tratamiento.

82. El método de la reivindicación 64, en donde el fluido del empaque de gravilla del hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un rompedor, estando el rompedor presente en una cantidad suficiente para reducir la viscosidad del fluido de tratamiento del hidrocarburo líquido gelatinizado en un momento deseado.

83. El método de la reivindicación 82, en donde el rompedor está presente en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen.

84. Un método para preparar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado que comprende agregar particulados de sal de éster de ácido organofosfónico metálico polivalente o particulados de sal de ácido organofosfínico polivalente a un hidrocarburo líquido para formar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

85. El método de la reivindicación 84, en donde los particulados de sal de éster de ácido organofosfónico metálico polivalente o los particulados de sal de ácido organofosfínico polivalente comprende hojuelas de sal metálica polivalente.

86. El método de la reivindicación 84, en donde el hidrocarburo líquido es pregelatinizado o gelatinizado parcialmente antes de la adición de los particulados de sal de éster de ácido organofosfónico metálico polivalente o los particulados de sal de ácido organofosfónico polivalente.

87. El método de la reivindicación 84, en donde los particulados de sal de éster del ácido organofosfónico metálico polivalente o los particulados de sal de ácido organofosfónico se agregan al hidrocarburo líquido en un sitio de pozo subterráneo.

88. El método de la reivindicación 84 que además comprende agregar una base al hidrocarburo líquido.

89. El método de la reivindicación 84 que además comprende agregar agua y/o una base al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

90. El método de la reivindicación 84, en donde el hidrocarburo líquido comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas petróleo liquidificado, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo o una mezcla de lo mismo.

91. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

92. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

93. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:

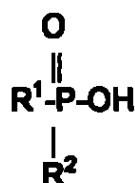


donde R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

94. El método de la reivindicación 93, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

95. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

96. El método de la reivindicación 84, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R¹ o R² puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R¹ ó R² puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

97. El método de la reivindicación 96, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

98. El método de la reivindicación 84 que además comprende agregar un surfactante al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

99. El método de la reivindicación 84, que además comprende agregar un reforzador al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

100. El método de la reivindicación 99, en donde el reforzador tiene la fórmula general $C_nH_mO_xN_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y aproximadamente el número necesario para satisfacer la valencia del reforzador, x es entre 1 y 10, y y es entre 0 y 10.

101. Un método para preparar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende:

formar un gel inicial de hidrocarburo líquido que comprende un hidrocarburo líquido y un primer agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico; y

agregar un segundo agente de gelación al gel inicial de hidrocarburo líquido en un momento deseado para formar un gel viscoso.

102. El método de la reivindicación 101, en donde el segundo agente de gelación comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico.

103. El método de la reivindicación 101, en donde el segundo agente de gelación se agrega al gel inicial del hidrocarburo líquido a medida que el gel inicial del hidrocarburo líquido es bombeado a un pozo que penetra una formación subterránea.

104. Un método para preparar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende:

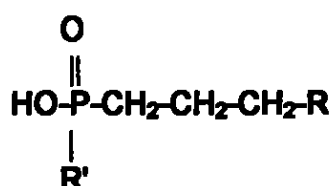
preparar un fluido concentrado de hidrocarburo líquido gelatinizado; y

diluir el fluido concentrado del hidrocarburo líquido gelatinizado con un hidrocarburo para preparar un fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

105. El método de la reivindicación 104, en donde la preparación del fluido concentrado del hidrocarburo líquido gelatinizado ocurre en un lugar diferente del lugar donde se usará el fluido para el tratamiento del hidrocarburo líquido gelatinizado.

106. Un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende:

agregar un ácido organofosfínico que tenga la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21, y R' preferiblemente es metilo o etilo;

agregar una composición activadora que comprenda una fuente de iones metálicos polivalentes que reaccionen con el ácido organofosfínico para formar una sal metálica polivalente adecuada; y

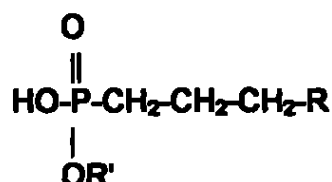
dejar que el hidrocarburo líquido se gelatinice.

107. El método de la reivindicación 106, donde el hidrocarburo líquido comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo liquidificado, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo, una mezcla de aceite crudo, o una mezcla de lo mismo.

108. El método de la reivindicación 106, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

109. Un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelatinizado que comprende:

agregar un éster de ácido organofosfónico de la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarburo con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es entre 3 y 21 y R' es preferiblemente metilo o etilo,

agregar una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes que reaccionen con el éster de ácido organofosfónico para formar una sal metálica polivalente adecuada; y

dejar que el hidrocarburo líquido se gelatinice.

110. El método de la reivindicación 109, en donde el hidrocarburo líquido comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo una mezcla de aceite crudo o una mezcla de lo mismo.

111. El método de la reivindicación 109, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

112. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado, que comprende:

un hidrocarburo líquido; y

un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico.

113. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua y/o una base.

114. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el hidrocarburo comprende una α -olefina, una olefina interna, un alcano, un solvente aromático, un cicloalcano, gas de petróleo

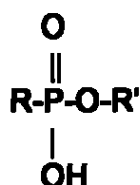
liquidificado, kerosene, aceite diesel, aceite de gas, *fuel oil*, un destilado de petróleo, una mezcla de aceite crudo, o una mezcla de lo mismo.

115. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el hidrocarburo líquido está diseñado para uso con CO₂.

116. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un metal alcalino o una sal de amonio del éster de ácido organofosfónico.

117. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un dialquil éster de ácido organofosfónico.

118. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico se forma a partir de la reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un éster de ácido organofosfónico; el éster de ácido organofosfónico tiene la fórmula:



donde R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales por ejemplo, pueden comprender un alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R o R' comprende un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y aproximadamente 6 átomos de carbono.

119. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 118, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden

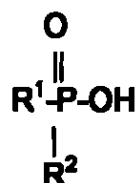
iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro, o iones de las series de tierras raras de lantánido.

120. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 118, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

121. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 118, en donde la composición activadora comprende una sal de hierro férrico, cloruro de aluminio, aluminado sódico o isopropóxido de aluminio.

122. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma mediante una reacción de metatesis que comprende un alquil éster de ácido organofosfínico.

123. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde la sal metálica polivalente de un ácido organofosfínico se forma a partir de una reacción de una composición activadora que comprende una fuente de iones metálicos polivalentes y un ácido organofosfínico; el ácido organofosfínico tiene la fórmula:



donde R¹ o R₂ puede comprender un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono, los cuales pueden comprender un alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquil éter, aril éter, alquilaril éter lineal o ramificado, o una mezcla de lo mismo; y R¹ o R² puede comprender un grupo hidrocarburo o aromático lineal o ramificado que tiene entre 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

124. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 1123, en donde la fuente de iones metálicos polivalentes comprende iones de aluminio, iones de galio, iones de lantano, iones de rutenio, iones de hierro o iones de las series de tierras raras de lantánido.

125. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 123, en donde los iones metálicos polivalentes comprenden iones que tienen un estado de oxidación de +3.

126. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un surfactante.

127. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 126, en donde el surfactante comprende imidazolina, un jabón de ácido graso, un ácido graso, dioctil sulfosuccinato, sulfonato de alquil benceno sódico, un éster de ácido graso, un alcanolamida de ácido graso o una amido betaina.

128. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 126, en donde el surfactante está presente en el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en una cantidad entre 0,1% a 10% basado en el agente de gelación.

129. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende un reforzador.

130. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 129, en donde el reforzador provee al menos alguna alcalinidad al fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado.

131. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 129, en donde el reforzador tiene la fórmula general $C_nH_mO_xN_y$, en donde n es entre 1 y 50, m es entre 0 y aproximadamente el número necesario para satisfacer la valencia del reforzador, x es entre 1 y 10, y y es entre 0 y 10.

132. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende particulados.

133. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 132, en donde los particulados comprenden conchas de nuez, conchas de nuez recubiertas con resina, arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita porosa, materiales cerámicos particulados, perlas de vidrio o materiales poliméricos particulados.

134. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde el fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende agua, estando presente el agua en una cantidad entre al menos 0,05% por el total de volumen de fluido de tratamiento.

135. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 112, en donde fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado comprende además un rompedor, estando el rompedor presente en una cantidad suficiente para reducir la viscosidad del fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado en un momento deseado.

136. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor comprende un rompedor de gel demorado.

137. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor de gel demorado comprende un rompedor de gel demorado encapsulado.

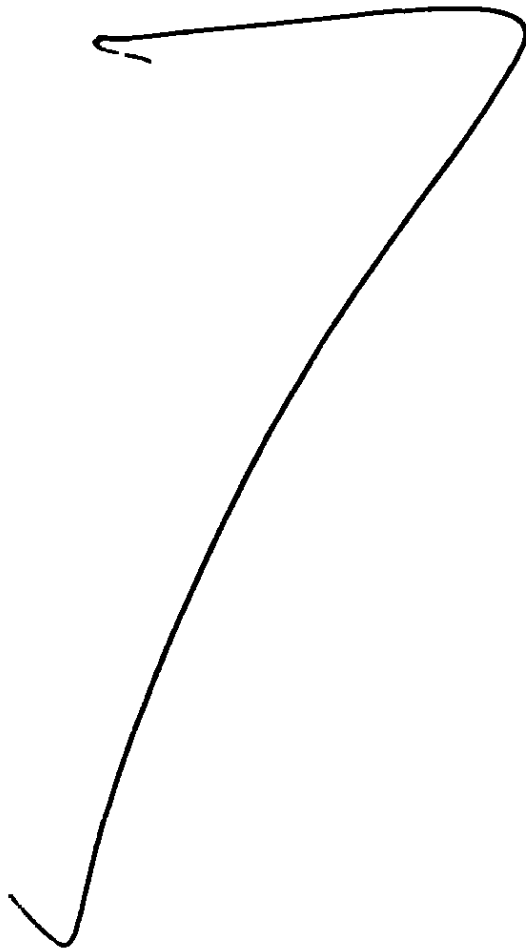
138. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 136, en donde el rompedor de gel demorado está presente en una cantidad entre 0,01% y 3% peso/volumen.

139. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor comprende un óxido de magnesio quemado en duro, un carbonato de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino, acetato de metal alcalino, un óxido de metal térreo alcalino, un hidróxido de metal alcalino, una amina, o un ácido débil.

140. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor comprende un agente reductor que pueda reducir hierro férrico a hierro ferroso.

141. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 140, en donde el agente reductor comprende cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, 2-mercaptoetanol, ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionito sódico o sulfito sódico.

142. El fluido para el tratamiento de un hidrocarburo líquido gelatinizado de la reivindicación 135, en donde el rompedor está presente en una cantidad entre 0,01 y 3% del volumen del fluido de tratamiento.



MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBURO GELATINIZADOS

Resumen de la Invención

En una realización, la presente invención provee un método para el tratamiento de una formación subterránea que comprende los pasos de proveer un fluido para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados el cual comprende un hidrocarburo líquido y un agente de gelación el cual comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido organofosfónico o una sal metálica polivalente de un ácido organofosfónico, y tratar la formación subterránea con el fluido para el tratamiento del hidrocarburo líquido gelatinizado. Los fluidos para el tratamiento de hidrocarburos líquidos gelatinizados de la presente invención son adecuados para uso en operaciones de tratamiento subterráneo, tales como estimulación subterránea y tratamientos de control de arena como fracturación y empaque de gravilla que se puedan hacer en formaciones subterráneas para la producción de hidrocarburos. Las composiciones y métodos de la presente invención también pueden ser adecuados, por ejemplo, para ser utilizados como agentes taponadores, fluidos de limpieza de pozo, fluidos de barrido viscosos o fluidos de aislamiento que se vayan a utilizar en métodos relacionados.

189 185
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04073032 00000000
Fecha (AMD): 2004-06-03 16:37:26
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 0020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y TRAMITE DEL

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓	()	✓
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se 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 o 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 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: Claudia M. Neva

Fecha:

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 04 - 75092

Fecha: 24 de agosto de 2002

Se informa que:

Desde fecha 18 de agosto de 1998,
del folio 99451 al folio 99455 del
libro de Protocolo NI 345, obra el poder
NI 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

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

187

Folio 151

2020
Bogotá, D. C.

Doctor(a)
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
Apoderado(a)

Oficio No. 66399

REFERENCIA:	Radicación	04-75092
	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:

- Allegar copia del documento en que conste la cesión del derecho a la patente otorgado por los inventores al solicitante o a su causante. (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, 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 numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CESPEDÉS DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____

Uy SET. 2020

2020271

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