

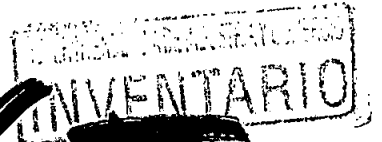


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización y
Digitalización CSA Ltda

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

10-90616

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

METODO PARA EL TRATAMIENTO DE UNA SOLA ETAPA DE FORMACIONES

SUBTERRANEAS DE SILICE

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

CO9K 8/74

71. SOLICITANTE

SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.

DOMICILIO

LA HAYA, HOLANDA

74. APODERADO

GERMAN CASTILLO GRAU

22. BOGOTÁ, D.C.,

(FORMA P-10)

24-08-2010
H. R.

PETITORIO			
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 10-090616- -00000-0000 Fecha: 2010-07-26 14:12:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 34 dicación	
FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTES PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL			
SOLICITUD DE:			
1 ☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad ☒ Capítulo I ☐ Capítulo II			
2		IDENTIFICACIÓN	
SOLICITANTE		Nombre: SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.	
		Dirección: Parkstraat 83-89	
		Nacionalidad o Domicilio: La Haya, Holanda	
		Lugar de Constitución: Holanda	
		Teléfono: Fax:	
		E-mail:	
		☐ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro Cual Número: TP 2.978 de Bogotá del C.S.J	
3		IDENTIFICACIÓN	
REPRESENTANTE O APODERADO		Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU	
		Dirección: Carrera 13 No. 37 - 43 Piso 12	
		Teléfono: 285 7460 Fax: 285 9267	
		E-mail: info@castillograu.com	
		☒ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro Cual Número 17.017.671 TP 2.978 de Bogotá del C.S.J	
4		INVENTOR (ES)	
(72)		Nombre: Wayne W. Frenier; Diankui Fu; Stephen Nigel Davies; Murtaza Ziauddin; Zhijun Xiao; Bruno Lecerf; Helene Bulte	
		Dirección: 6972 E. 61st Place; 4, Daudelnaya Str., Apt. 16; Al Fardan Gardens III, Villa 33, Abu Hamour, Near Oil Petrol Station; Al Masaoood Tower, 13th Fl, Hamden Street; 16711 Rustic Colony; Zolot-Dohlinskaya 35, Apt. 1; 27 Rue des Fleurs	
		Nacionalidad o Domicilio: Tulsa, Oklahoma, E.U.A.; City of Tyumen, Federación Rusa; Doha, Qatar; Abu Dhabi, Emiratos Arabes; Sugar Land, Texas, E.U.A.; Novosibirsk, Federación Rusa; Viroflay, Francia	
5			
PCT (86)			
Solicitud Internacional No.		PCT/IB2009/050245	Fecha Enero 22, 2009
Solicitud Internacional No.		WO 2009/093195 A1	Fecha Julio 30, 2009
6			
Título (54) MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE UNA SOLA ETAPA DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS DE SÍLICE			
7			
Clasificación Internacional (51) C09K 8/74			
8		Prioridad	
☒ SI ☐ NO		(33) País de Origen	
		E.U.A.	
		(32) Fecha	
		Enero 24, 2008	
		(31) Número de Solicitud	
		12/019,394	
9			
Comprobante de pago No.		Fecha	
60248			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página			



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN

☒ Patente de Invención

☐ Patente modelo de utilidad

☐ PCT

(21) No. De solicitud	(51) int. Cl: C09K 8/74
(22) Fecha de solicitud	(71) Solicitante (s) SCHULUMBERGER TECHNOLOGY B.V
(30) Prioridad	(72) Interventor (es)
(31) No. Prioridad 12/019,394	Wayne W. Frenier; Stephen Nigel Davies; Murtaza Ziauddin; Zhijun Xiao; Bruno Lecerf; Helene Buttle.
(32) Fecha Enero 24, 2008	
(33) País E.U.A.	(74) Apoderado (s) GERMAN CASTILLO GRAU
(54) Título METODO PARA EL TRATAMIENTO DE UNA SOLA ETAPA DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS DE SÍLICE.	
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT	
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud Fecha Enero 22, 2009 No. de solicitud PCT PCT/B2009/050245	(87) Publicación internacional Fecha Fecha (Julio 30, 2009) No. Publicación WO 2009/093195 A1

Resumen reivindicación (es):

En un método de tratamiento de una formación que contiene arenisca, penetrada por un pozo, se forma un fluido de tratamiento conformado por un fluido acuoso que contiene un Ácido Bronsted, una fuente de fluoruro de hidrógeno, y un ácido orgánico o una sal de éste que sea sustancialmente soluble en el fluido acuoso. El fluido de tratamiento contiene menos de 2% aproximadamente de fluoruro (F-) por peso del fluido y desde 2% o menos de sodio (Na+) por peso del fluido. El fluido de tratamiento es introducido en la formación a través del pozo como una sola etapa sin introducir un perflujo de fluido que contiene acido en la formación antes de introducir el fluido de tratamiento.

PI02-F09 (2009-11-18)

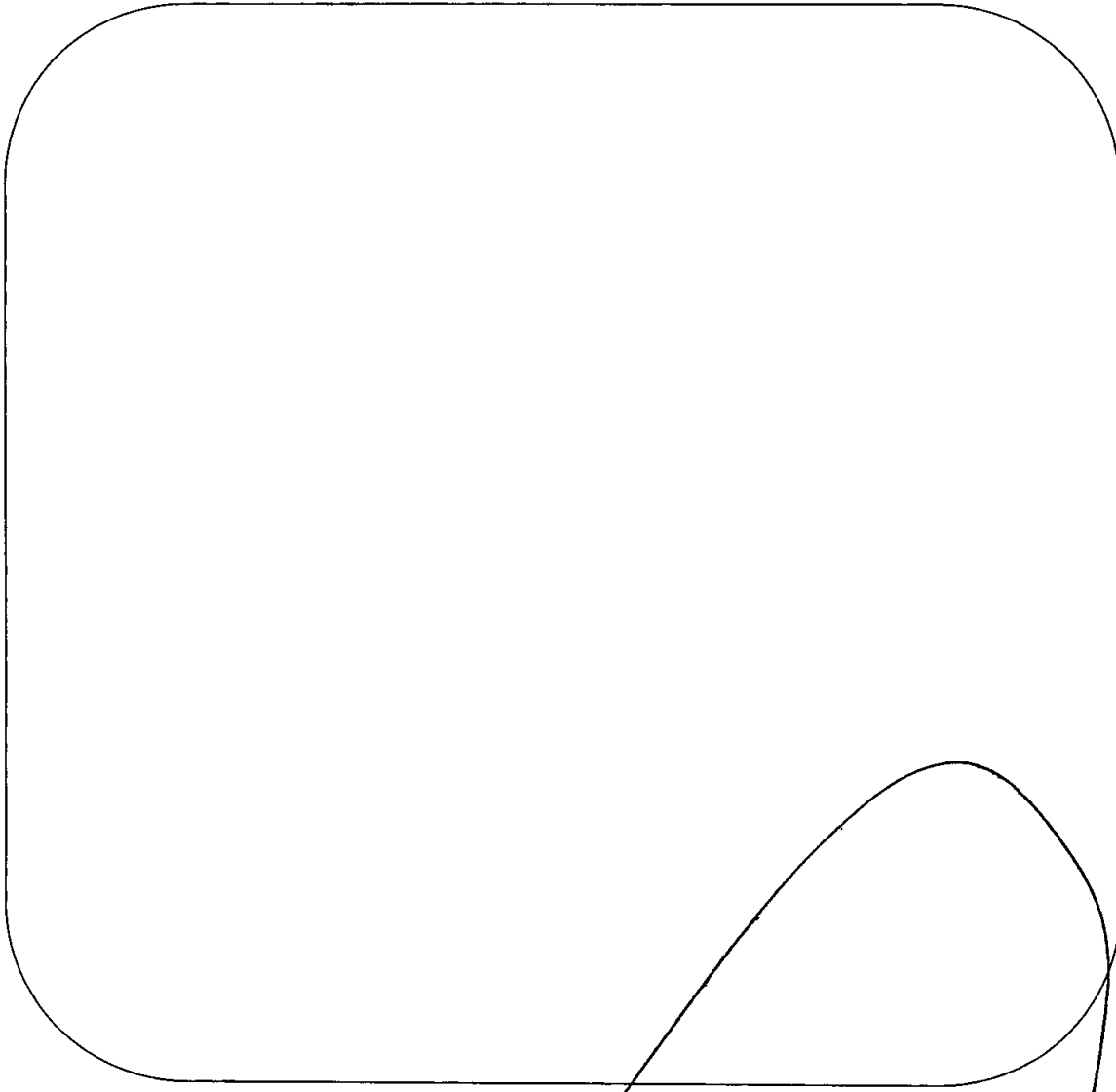
10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. **Copia auténtica**
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción de examen preliminar internacional efectuado por la (IPEA)
- ☐ 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 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

Solicito la concesión de la patente

NOMBRE: GERMAN CASTILLO GRAU

FIRMA:

C.C. 17.017.671 de TP 2.978
Bogotá de C.S.U.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-090616- -00000-0000

Fecha: 2010-07-26 14:12:20

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eva: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 34

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 60,228

FECHA : JULIO 26 DE 2010

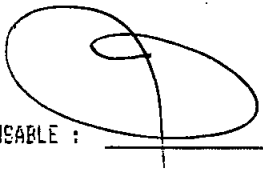
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	378456595	26/07/2010	85,000.00
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	378456606	26/07/2010	448,000.00
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	378456610	26/07/2010	1,927,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



CONSULADO DE COLOMBIA

El suscrito Cónsul de Colombia (E) en La Haya, Holanda,
vistos los documentos presentados por los interesados,

CERTIFICA:

Que el Señor **A.J. VAN DER LINDEN**, quien como Notario Público de La Haya, Países Bajos, autenticó la firma del signatario del poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas, y su firma corresponde a la registrada en este Consulado.

Que la Compañía **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.** es una Sociedad constituida de acuerdo con las leyes de los Países Bajos, cumple su objeto conforme a las mismas y se halla registrada en la Cámara de Comercio y Fábricas de La Haya, Haaglanden, bajo el número **27101455**;

Que el Señor **Abraham Rutger VERBURG**, signatario del presente documento, quien en su carácter de Director de la Empresa **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.** tiene facultad para ello y cuya firma fue autenticada ante el Notario Público de La Haya, el Señor **A.J. VAN DER LINDEN**, es el representante legal de la citada Empresa en este país.

El Cónsul de Colombia (E) en La Haya, Países Bajos, no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

Esta certificación se expide en La Haya, Países Bajos, a los veintisiete (27) días del mes de Octubre de dos mil (2000).

Impuesto de Timbre	US\$	7.00.
Derechos Consulares	US\$.	100.00
Costo Total Pagado	US\$.	107.00
Certificación No. 263		



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

468464

Carlos Pineda
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO ANTERIOR
LAS FUNCIONES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD

2000 NOV -9 A 11:03

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



LAW OFFICES
P.O. BOX 251473
BOGOTA, COLOMBIA

FOR PATENTS AND TRADE MARKS IN

COLOMBIA

PODER GENERAL

GENERAL POWER OF ATTORNEY

(1) **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY**
B.V.

(1) **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.**

domiciliado en (2) **La Haya, Holanda**

domiciled in (2) **PARKSTRAAT 83-89**
2514 VG THE HAGUE
THE NETHERLANDS

nombra al Dr. (3) **German Castillo Grau y/o Adriana**
Castillo Gibsone y/o Luis Felipe Castillo Gibsone.

hereby appoint Dr. (3) **German Castillo Grau and/or**
Adriana Castillo Gibsone and/or Luis Felipe Castillo
Gibsone

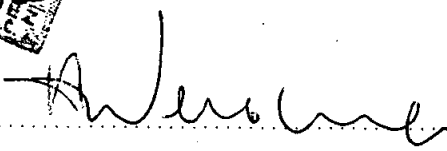
con oficinas en la Carrera 13 No. 37 -43 Piso 12 en Bogotá, Colombia como sus representantes con poder especial amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades Colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en primera o segunda instancia, la obtención de Patentes de Invención, Registro de Marcas, de Modelos y de Dibujos Industriales, de Nombres Comerciales y Enseñas, lo mismo que trasposos, extensiones, renovaciones, cambios de nombre, registro de licencias de explotación y registro de licencias de uso referentes a tales actuaciones, a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar la aplicación de medidas cautelares, aceptar en nuestro nombre y representación la Cesión de derechos de invención y de patente de invención que se nos haga por cualquier persona, abonar todos los impuestos, cuotas y pagos determinados por la ley, recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos, desistir y tomar en fin todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses y en caso de presentarse oposiciones para que intervengan como demandantes o

With offices at Carrera 13 No. 37 -43 Piso 12 en Bogotá, Colombia as our representatives with special, ample and sufficient power to obtain from the offices and Colombian authorities, administrative, judicial and police, in first or in second instance, Patents of Invention, registration of trade Marks, of Models and Industrial Drawings, of Commercial Names and ensigns, as well as assignments, extensions, renewals, changes of name, registration of licences of exploitation and of licences of use referring to said actions who are empowered to take before said authorities all of the necessary steps for the purposes indicated, to file applications, to formulate descriptions, corrections, protests, declarations, appeals and claims, apply for precautionary measures; to accept on our behalf and representation the assignment of rights of invention and titles of invention that may be done to us by any person, to pay all taxes, quotas and payments prescribed by law, to receive all the documents and proceeds giving the respective acquittance or receipt; to fulfill any other requisites to desist and take in fact any other measures that may be deemed conducive to the safeguard of our interests, and in case oppositions are presented to intervene as complainant and defendant, with all necessary legal faculties. This power of attorney includes the faculties to receive, desist, compromise, transact, substitute it in all or in part, to revoke substitutions, to receive notifications and to appoint extra-judicial or judicial attorneys.

facultades legales necesarias. Este poder comprende además las facultades de recibir, desistir, transigir, comprometer, sustituir, revocar sustituciones, recibir notificaciones y apoderados judiciales o extra-judiciales

Dado y firmado en (4) **Octubre 2, 2000**

Given and signed in (4) **2 OCTOBER 2000**

(5) 

Corporate Seal to be affixed

La declaración Notarial a la vuelta.
Notarial acknowledgement on other side

1 Applicant's name

2 Applicant's Address

Leave blank

4 Date

5 Applicant's signature

The applicant's signature must be attested by a Notary Public through the NOTARIAL CERTIFICATE in the "(Individual)" when the signer is a natural person; and in the "(Corporations)", when is a legal one. The Notary signature must then be legalized by a Colombian Consular Officer.

La firma del solicitante debe ser atestada por un Notario Público por medio de la DECLARACION NOTARIAL: en la "(Individual)", cuando el firmante es una persona natural; y en la "(Sociedades)", cuando es una persona jurídica. La firma del notario deberá ser legalizada por el Consulado Colombiano.

DECLARACION NOTARIAL

(Individual)

A los días del mes de 19
comparecí personalmente ante mí, No-
tario Público.
a quien(es) doy fé de conocer y me consta que
es (son) la(s) persona(s) descritas y fir-
mante(s) del documento que precede, decla-
rando ante mí que otorga(n) el mismo para los
fines y propósitos que en él se expresan.

El Notario Público,

NOTARIAL CERTIFICATE

(Individual)

On this day of personally
appeared before me, a Notary Public
to me known, and known to me be the
person(s) described in and who executed the
foregoing document, and he (they) duly ack-
nowledged to me that he (they) executed same
for the uses and purposes therein expressed.

Notary Public

(Sociedades)

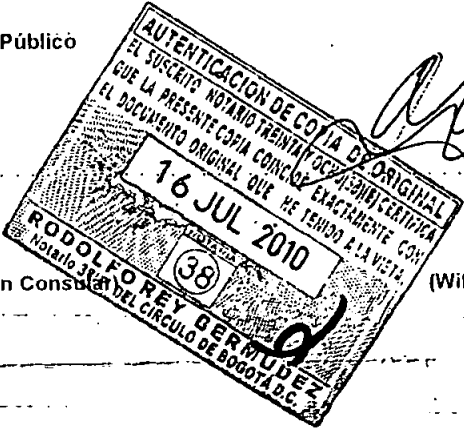
El infrascrito Notario Certifica: que la firma
que antecede y dice.
Abraham Rutger Verburg
es auténtica; que el signatario desempeña
actualmente el cargo de Director
Gerente
de SCHLUMBERGER TECHNOLOGY
B.V.
que tiene facultad para otorgar este poder; y
que dicha compañía está domiciliada en . . .
La Haya, Holanda
y actualmete existe y está organizada de
acuerdo a las leyes de Holanda
Todos los hechos anteriores le constan por
haber examinado los documentos respectivos
y de todo ello da fé.
Dado y firmado en . . . La Haya,
Holanda

El Notario Público

(Corporations)

The undersigned Notary Public certifies; that
the preceding signature reading Abraham
Rutger Verburg
is authentic; that the signor at present fills the
post of Managing director
of Schlumberger
Technology B.V.
and that he is empowered to grant this power;
and that said company is domiciled in . . .
The Hague, The
Netherlands
and actually exists and is organized in accord-
ance with the laws of The
Netherlands
all the foregoing facts are known to the No-
tary due to his having examined the respetive
documents to which he, the Notary attests
Granted and signed in The Hague,
The Netherlands

Notary Public



(Con legalización Consular)

(With Consular legalization)





Gezien voor legalisatie der handtekening
van Mr. A. J. van der Linden
door Ons President van de Arrondissements-
rechtbank te 's-Gravenhage, de

10 OKT. 2000

Attun



Gezien voor legalisatie van de handtekening
van Mr. A. H. van Delden

's-Gravenhage, 10 OKT 2000

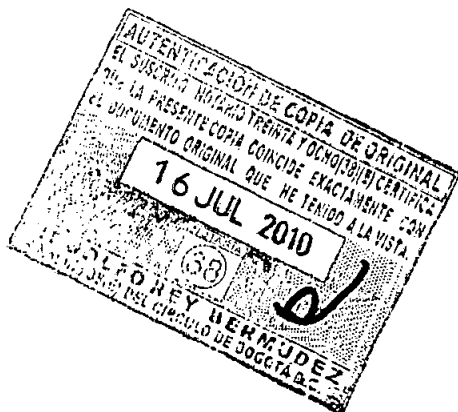
Gezien voor legalisatie van de handtekening
van Mr. A. H. van Delden
President van de Arrondissementsrechtbank te Den Haag
's-Gravenhage
De Minister van Justitie,
namens de minister,
hoofd van de directie Bedrijfsvoering en Ondersteuning
Bestuursdepartement,
voor deze,

10 OKT. 2000



De Minister van
Buitenlandse Zaken
voor deze,

[Signature]
mr. I.S. Userinkhuijsen



CORNELIO NIEMAN TRADUCTOR OFICIAL RESOLUCION 5455, NOV5,82

TRADUCCION OFICIAL
DE LEGALIZACIONES
DEL HOLANDES AL INGLES
PERTENECIENTES A DOCUMENTOS DE SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.

Visto para legalización de la firma de Mr. A.J.van der Linden
por Presidente de la Corte del Distrito de La Haya
el 09 OCT 2000
lleva firma y sello

Visto para legalización de mr. A.H. van Delden
Presidente de la Corte del Distrito La Haya
El Ministro de Justicia, en nombre del Ministro,
Jefe de la dirección Manejo y Apoyo
Departamento Administrativo
para el, firma y sello 10 oct 2000

Visto para legalización de la firma de PNA de Raad
La Haya 10 oct 2000
El Ministro de Relaciones Exteriores para el,
firma Sra I.S. IJserinkhuijsen
fl 20,=

Lleva Certificación Consul de Colombia en La Haya Holanda
de fecha 27 Octubre 2000 firmado por Carlos ABONDANO B
con no. 263 sello seco

Lleva sello Ministerio de Relaciones Exteriores, Jefe
Legalizaciones, Bogotá de fecha 2000 NOV 9 con no. 468464
firmado

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2001 MAY -8 A 11:11

JEBB
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

132579

Comisión Nieman

CUYA FIRMA APARECE EN EL

DOCUMENTO DESEMPENA

LAS FUNCIONES INDICADAS

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010

16 JUL 2010



MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE UNA SOLA ETAPA DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS DE SÍLICE

ANTECEDENTES

[0001] Las declaraciones contenidas en la presente sección solamente proporcionan información relacionada con los antecedentes de la presente revelación, y en ningún momento constituyen el arte previo. Se pueden utilizar diversos métodos para mejorar la productividad de los fluidos formados en formaciones subterráneas, a saber, pozos de producción de hidrocarburos tales como petróleo o gas. Existen características o propiedades diferentes de los pozos que pueden limitar la producción de fluidos. Estos pueden incluir sendas de flujo insuficientes en la formación, revestimiento de pozos y daños a la formación próxima al pozo, resultantes de tratamientos u operaciones anteriores, tales como fluidos de perforación y similares, que limitan el flujo del fluido.

[0002] Un método para el tratamiento de dichos pozos a los efectos de mejorar la producción consiste en el uso de ácidos o fluidos de base ácida que permitan disolver porciones de la formación, y de esta forma crear sendas de flujo alternas, a la vez de remover los revestimientos del pozo y daños a las formaciones periféricas de los pozos. Dichos ácidos o fluidos de base ácida resultan ser sumamente útiles para estos fines dados su capacidad de disolver tanto minerales como elementos contaminantes presentes en la formación, tales como los introducidos en el pozo o formación durante las operaciones de perforación y / o solución, y las que pueden revestir el pozo o haber penetrado en la formación. En el caso de tratamientos dentro de la formación, y en vez de tratamientos de pozo, sin embargo, la porción del pozo próxima éste podría permanecer sin el tratamiento con el ácido, debido a que el ácido reacciona antes de que pueda penetrar a una distancia lejana del pozo.

[0003] Tanto las formaciones de carbonato como sus materiales son idóneos para el tratamiento con ácidos debido a que se disuelven fácilmente en una variedad de ácidos diferentes. Sin embargo, las areniscas o formaciones de sílice o materiales son solamente susceptibles a la disolución en ácido hidrofúrico (HF). Por lo tanto, las formaciones de arenisca son usualmente tratadas con una mezcla de ácidos

①

hidrofluóricos e hidroc্লóricos (llamado lodo ácido). Usualmente esta mezcla ácida se selecciona ya que disolverá arcillas (presentes en los lodos de perforación), así como en los constituyentes principales de areniscas de origen natural (por ejemplo, sílice, feldespato y material calcáreo). Dichos tratamientos pueden ser llevados a cabo a bajas tasas de inyección a los efectos de evitar fracturas en la formación.

[0004] Uno de los problemas más preponderantes inherentes a la acidificación de las areniscas consiste en que se requieren de múltiples etapas a los fines de prevenir reacciones perjudiciales entre los componentes de la formación o materiales disueltos, y los fluidos acidificantes. Una de las preocupaciones principales se relaciona con el contacto entre los iones de calcio disueltos y los iones de fluoruro que pueden producir un fluorito sólido (CaF_2) que puede negar parcialmente la efectividad del tratamiento.

[0005] Los agentes de quelados pueden ser utilizados a los fines de mantener tanto al calcio como a otros iones de metales en solución, al prevenir el precipitado de estos compuestos sólidos. Sin embargo, el agente de quelados puede exhibir una solubilidad limitada en fluidos con un bajo pH. Esto representa un problema particular ya que un pH mayor puede causar que el fluido de acidificación sea menos efectivo.

[0006] Debido a estos problemas, por lo general se requieren de diversas etapas de fluidos en el tratamiento ácido de formaciones de arenisca. Estas etapas incluyen: 1) Una etapa de salmuera (por ejemplo, KCl o NH_4Cl) a los fines de desplazar los cationes no compatibles, tales como los iones Ca^{2+} y Na^+ , lejos del pozo; 2) Una etapa ácida (por ejemplo: HCl , ácido orgánico, etc.) con el fin de disolver el carbonato de calcio o magnesio en la zona a los fines de prevenir el precipitado de CaF_2 ; 3) Una etapa primaria de disolución de silicato (por ejemplo: $\text{HF} + \text{HCl}$ o un ácido orgánico) a los fines de remover los silicatos de aluminio; y 4) Una etapa final de salmuera con el fin de desplazar los iones disueltos y ácidos gastados de la matriz Crítica. En la Figura 1 podemos apreciar una ilustración de un tratamiento de etapas múltiples de un arte previo. En particular, tanto la etapa de remoción del calcio como las etapas de disolución de silicatos alteran la permeabilidad de la matriz, y por ende afectan la inyección de los fluidos subsiguientes.

[0007] Debido a que tanto la colocación como el desvío adecuado facilitan el tratamiento exitoso de la formación, las etapas múltiples pueden causar dificultades para alcanzar una colocación óptima, dado que cada etapa puede ser dispuesta de forma diferente al final. Por lo tanto, se requiere de los medios para el tratamiento efectivo de la arenisca o de los precipitados formados, en particular de los precipitados CaF_2 , y que eliminen la necesidad de etapas y tratamientos múltiples, los cuales pueden resultar en una disposición y tratamientos inadecuados.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0008] Para una comprensión más completa de la presente invención, así como de las ventajas de la misma, se ha hecho una referencia a las siguientes descripciones tomadas en conjunto con las imágenes adjuntas, en las cuales:

[0009] La FIGURA 1 consiste en una ilustración esquematizada de un arte previo de un tratamiento de etapa múltiple para la acidificación de areniscas.

[0010] La FIGURA 2 muestra un trazado de la concentración de ion de metal a lo largo del tiempo de un mineral de calcita / caolín tratado con una solución de tratamiento (muestra A) del Ejemplo 1 a 125°C.

[0011] La FIGURA 3 muestra un trazado de la concentración de ion de metal a lo largo del tiempo de un mineral de calcita tratado con una solución de tratamiento consistente en ácido cítrico (muestra B) del Ejemplo 2 a 65°C.

[0012] La FIGURA 4 muestra la concentración final de iones de Ca y Al para las muestras A – C, en el cual la muestra C tiene una concentración diferente de DAE / Bifluoruro de amonio que la de la Muestra A;

[0013] La FIGURA 5 muestra la concentración final de diversos precipitados para diversos agentes de quelados utilizados en los fluidos de tratamiento de lodos ácidos en el tratamiento de la calcita;

[0014] La FIGURA 6 muestra la concentración de diversos metales durante el tratamiento de una muestra de núcleo de Berea para un ácido de lodo de 9 / 1 que contiene HEDTA monosodio; y

2

[0015] La FIGURA 7 muestra la concentración de diversos metales durante el tratamiento de una muestra de núcleo de Berea para un fluido de tratamiento de DAE y bifluoruro de amonio.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0016] En un método de tratamiento de una formación que contiene arenisca, penetrada por un pozo, se forma un fluido de tratamiento conformado por un fluido acuoso que contiene un Ácido Bronsted, una fuente de fluoruro de hidrógeno, y un ácido orgánico o una sal de éste que sea sustancialmente soluble en el fluido acuoso. El fluido de tratamiento contiene menos de 2% aproximadamente de fluoruro (F^-) por peso del fluido y desde 2% o menos de sodio (Na^+) por peso del fluido. El fluido de tratamiento es introducido en la formación a través del pozo como una sola etapa sin introducir un perflujo de fluido que contiene ácido en la formación antes de introducir el fluido de tratamiento.

[0017] En ciertas configuraciones, la combinación del Ácido Bronsted y el ácido orgánico o la sal de éste puede estar presente en el fluido de tratamiento en cantidades suficientes para mantener al menos 5000 ppm Ca^{2+} en solución. El ácido orgánico, o en su defecto la sal de éste puede estar presente en una cantidad que oscila entre alrededor de 5 y aproximadamente 40 % del peso del fluido de tratamiento, y puede consistir en un quelado amonizado.

[0018] En ciertas configuraciones, el fluido de tratamiento puede tener un pH de aproximadamente 3 o menos, y puede ser utilizado en una temperatura de alrededor de 200°C o menos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0019] Al final, se debe destacar que en el desarrollo de cualquier configuración real, se deben tomar numerosas decisiones a los fines de alcanzar los objetivos específicos del proyecto, tales como cumplimiento inherente tanto a los sistemas como a las limitaciones impuestas por el negocio en sí, las cuales varían entre implementaciones. Asimismo, se puede apreciar que dicho esfuerzo en el desarrollo resulta ser una tarea compleja y con plazos de tiempo sumamente largos, pero que

sin embargo para aquellas personas expertas en la materia teniendo el beneficio de la presente revelación podría resultar en una rutina.

[0020] Tanto la descripción como los ejemplos son presentados solamente a los fines de ilustrar las configuraciones preferidas de la invención, y en ningún momento deberán interpretarse como limitantes al alcance y aplicabilidad de la invención. Si bien las composiciones de la presente invención son descritas en la presente memoria descriptiva como consistentes en ciertos materiales, se debe entender que la composición solamente podría consistir opcionalmente dos o varios materiales químicamente diferentes. Asimismo, la composición puede igualmente consistir en ciertos componentes aparte de los anteriormente citados. Tanto en el resumen de la invención como en esta descripción detallada, cada valor numérico debe ser leído una vez tal como lo modifica el término “aproximadamente” (a menos de que sea expresamente modificado de dicha forma), y paso seguido leído nuevamente sin haberse modificado a menos de que el contexto indicase lo contrario. Asimismo, tanto en el resumen de la invención como en la presente descripción detallada, se debe entender que cualquier rango de concentración enlistado o descrito como útil, idóneo o similar, se entiende como cualesquiera y todas las concentraciones dentro de dicho rango, incluyendo los puntos extremos, se consideran como establecidos. Por ejemplo “un rango entre 1 y 10” se leerá como cada número que indique posible a lo largo de la continuidad entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10. Por lo tanto, en caso de que puntos de datos específicos dentro del rango, o incluso no hayan puntos de datos identificados explícitamente o referidos solamente a unos pocos específicos, queda entendido que los inventores aprecian y comprenden que cualquiera y todos los puntos de datos dentro del rango serán considerados como específicos, y que los inventores poseen la totalidad del rango y todos los puntos dentro del rango.

[0021] En la presente invención, al proporcionar un balance preciso de componentes, se puede llevar a cabo en forma efectiva un método para el tratamiento de formaciones de areniscas o de sílice en una sola etapa. Los tratamientos de una sola etapa superan las limitaciones de los tratamientos del arte previo que demandan

14

etapas múltiples debido a que las mismas no siempre son colocadas de forma consistente. Por lo tanto, una etapa puede colocarse en una porción de la matriz, y otra etapa puede disponerse en una porción diferente de dicha matriz. En consecuencia, la matriz podría no recibir volúmenes suficientes de cada etapa de fluido para un tratamiento efectivo.

[0022] El fluido de tratamiento utilizado en el método es formado a partir de un fluido acuoso que contiene una combinación de una fuente de fluoruro de hidrógeno, un donante de protones o Ácido Bronsted y un ácido orgánico o una sal de éste que pueden actuar como un agente de quelado con una solubilidad sustancial en la solución de Ácido Bronsted. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, un Ácido Bronsted consiste en cualquier compuesto con la fórmula $AH = A^- + H^+$ al serle añadida agua. Mediante la selección cuidadosa de estos componentes, los fluidos disolventes de calcio y silicatos pueden ser combinados en una sola etapa a los fines de disolver tanto el carbonato de calcio como los materiales de sílice. Estos pueden incluir a los aluminosilicatos, tales como arcillas, feldespato, y finos presentes en la formación, eliminando de esta forma las etapas de salmuera que son utilizadas por lo general en el tratamiento con ácido de los pozos en formaciones de arenisca.

[0023] Se pueden utilizar diferentes fluidos de tratamiento dependiendo de las temperaturas de uso. Para las temperaturas de pozo que oscilan entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 200 °C, el fluido de tratamiento puede hacer uso de un agente de quelado amonizado con una alta solubilidad a un bajo pH o a un pH de entre 4 aproximadamente o superior, así como facilitar el mantenimiento de iones de calcio (Ca^{2+}) en la solución. Los quelantes amonizados pueden incluir ciertos compuestos de aminopolicarboxilato y poliaminopolicarboxilato con una solubilidad sustancial en fluidos acuosos con un pH de aproximadamente 4 o más bajo las condiciones de uso. En particular, estos pueden incluir las sales de amonio de estos compuestos. Las sales de amonio de los di-, tri- y tetra- aminopolicarboxilados resultan de particular utilidad en la presente invención. Las sales de amonio de estos compuestos exhiben una solubilidad mayor con un bajo pH en comparación con sus

15

contrapartes ácidas, particularmente a bajas temperaturas. Los ejemplos de ácidos orgánicos idóneos o sales de ácido orgánico de la presente invención consisten en ácidos libres o ácidos orgánicos parciales de sales de ácido tetraacético etilenodiamina (EDTA), ácido triacético etilenodiamina hidroxietilo (HEDTA), ácido pentaacético triamina dietileno (DTPA) y ácido iminodiacético 2-hidroxietilo (HEIDA).

[0024] En el caso de temperaturas menores de 125 °C o menos, por lo general no existe reactividad suficiente para disolver adecuadamente la matriz de formación bajo un pH mayor que sobre 3 aproximadamente. A estas temperaturas, el fluido de tratamiento es formulado como un lodo ácido en combinación con un ácido orgánico o una sal de éste que pueden actuar como un agente de quelado y que sea soluble en la solución del lodo ácido. Esto permite un pH a ser utilizado menor de aproximadamente 4 o menos, más particularmente de aproximadamente 3 o menos. Asimismo, esto permite el uso de ácidos HF más agresivos, en particular a temperaturas menores.

[0025] El lodo ácido puede ser una mezcla de una fuente de ácido hidrofluórico o ácido hidrofluórico y ácido hidrocórico o un ácido orgánico. Esto puede incluir mezclas de ácidos diferentes. Tales mezclas o soluciones que utilizan ácido hidrofluórico y al menos un ácido adicional, llevan comúnmente el nombre de "lodos ácidos", y son bien conocidos por aquellas personas expertas en la materia. Los ácidos utilizados que no son HF pueden incluir, mas no limitarse a: ácido hidrocórico, ácido hidroiódico, ácido hidrobrómico, ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, derivados halogenados de ácido acético, ácido cítrico, ácido propiónico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido glicólico, ácidos aminopolicarboxílicos, ácido sulfámico, ácido metanosulfónico, ácido málico, ácido maléico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido metilosulfámico, ácido cloroacético, ácido 3-hidroxipropionico, ácido poliaminopolicarboxílico, policarboxilados tales como ácido poli(acrílico), ácido poli(maléico) y sus copolímeros, sales de bisulfato las combinaciones de estos. En los lodos ácidos, el HF puede estar presente en el fluido de tratamiento en cantidades menores del 2% por peso de fluoruro. El otro ácido, como por ejemplo el HCl puede

6

estar presente en la solución acuosa en una cantidad que oscila entre 3 aproximadamente hasta aproximadamente 25% del peso de la solución.

[0026] Bajo tal pH bajo o soluciones de tratamiento de lodo ácido, los ácidos orgánicos solubles en ácidos o sales de ácidos orgánicos pueden incluir ácido tetraacético etilenodiamina (EDTA), ácido triacético etilenodiamina hidroxietilo (HEDTA), ácido pentaacético triamina dietileno (DTPA), ácido iminodiacético 2-hidroxietilo (HEIDA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido málico y ácido maléico, policarboxilados, homopolímeros o copolímeros of ácido poli(acrílico) y ácido poli(maléico), así como las sales parciales de amonio o sodio de éstos.

[0027] Los ejemplos de diversos agentes de quelados y soluciones de tratamiento que puedan tener aplicabilidad al tratamiento de una sola etapa de formaciones de arenisca incluyen las descritas en la Patente de los Estados Unidos N° 6.924.255 y 7.192.908.

[0028] Tanto en fluidos de tratamiento con y sin lodos ácidos, los agentes de quelado pueden tener una solubilidad suficiente en el fluido de tratamiento con el fin de mantener al menos aproximadamente 5000 ppm de iones de calcio en la solución, más particularmente al menos aproximadamente 10.000 ppm iones de calcio, y más particularmente aún al menos aproximadamente 20.000 ppm iones de calcio en la solución.

[0029] Es importante destacar que tanto la descripción como los ejemplos son presentados solamente a los fines de ilustrar las configuraciones preferidas de la invención, y en ningún momento deberán interpretarse como limitantes al alcance y aplicabilidad de la invención. Si bien las composiciones de la presente invención son descritas en la presente memoria descriptiva como consistentes en ciertos materiales, se debe entender que la composición solamente podría consistir opcionalmente dos o varios materiales químicamente diferentes. Asimismo, la composición puede igualmente consistir en ciertos componentes aparte de los anteriormente citados. Tanto en el resumen de la invención como en esta descripción detallada, cada valor

17

numérico debe ser leído una vez tal como lo modifica el término “aproximadamente” (a menos de que sea expresamente modificado de dicha forma), y paso seguido leído nuevamente sin haberse modificado a menos de que el contexto indicase lo contrario. Asimismo, tanto en el resumen de la invención como en la presente descripción detallada, se debe entender que cualquier rango de concentración enlistado o descrito como útil, idóneo o similar, se entiende como cualesquiera y todas las concentraciones dentro de dicho rango, incluyendo los puntos extremos, se consideran como establecidos. Por ejemplo “un rango entre 1 y 10” se leerá como cada número que indique posible a lo largo de la continuidad entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10. Por lo tanto, en caso de que puntos de datos específicos dentro del rango, o incluso no hayan puntos de datos identificados explícitamente o referidos solamente a unos pocos específicos, queda entendido que los inventores aprecian y comprenden que cualquiera y todos los puntos de datos dentro del rango serán considerados como específicos, y que los inventores poseen la totalidad del rango y todos los puntos dentro del rango.

[0030] Se puede utilizar un agente de quelado en una cantidad que oscila aproximadamente entre 5% hasta aproximadamente 40% del peso del fluido de tratamiento. En ciertas configuraciones, la cantidad de fuente de quelado puede variar entre aproximadamente 15% hasta alrededor de 30% por peso del fluido de tratamiento, y más particularmente entre aproximadamente 20% hasta alrededor de 25% de peso del fluido de tratamiento. Estas cantidades pueden variar dependiendo de la cantidad de Ca^{2+} mantenida en la solución.

[0031] El ácido hidrofúrico (HF) utilizado en el fluido de tratamiento puede ser ácido hidrofúrico en sí, o en su defecto puede ser seleccionado entre una fuente de ácido hidrofúrico, como por ejemplo una sal de fluoruro de amonio, a saber: fluoruro de amonio y / o bifluoruro de amonio o las mezclas de estos. La fuente HF puede consistir en uno o varios de fluoruro de polivinilamonio, fluoruro de polivinilpiridinio, fluoruro de piridinio, fluoruro de imidazolio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de amonio, sales de hexafluoroantimonio, polímeros que contienen fluoruros de

resinas sintéticas de TEFLON[®], así como las mezclas de éstos. La fuente de ácido hidrofluórico debe ser soluble en agua.

[0032] La cantidad de fuente de ácido hidrofluórico utilizada deberá proporcionar menos de aproximadamente 2% de fluoruro (F^-) por peso del fluido de tratamiento, incluyendo cualquier fluoruro presente en el fluido de tratamiento que pudiese ser provisto en solución de otras fuentes de fluoruro. En ciertas configuraciones, el fluoruro puede estar presente en cantidades entre 1.5% o 1% o menos por peso del fluido de tratamiento. Esta baja cantidad de fluoruro facilita la limitación del precipitado de CaF_2 . La cantidad de sodio (Na^+) proveniente de cualquier fuente de sodio deberá limitarse dentro del fluido de tratamiento hasta aproximadamente 2% o menos del peso del tratamiento. En ciertas configuraciones, la cantidad de sodio puede oscilar entre aproximadamente 1.5% a 1% o menos del peso del fluido de tratamiento, limitando la cantidad de iones de sodio que controla el precipitado del fluoruro de sodio (NaF).

[0033] En el caso del fluido de tratamiento de la invención, se utiliza un Ácido Bronsted, o en su defecto un donante de protones. Tal como se describe anteriormente, el Ácido Bronsted consiste en un compuesto con la fórmula $AH = A^- + H^+$ al serle añadida agua. Este material proporciona estabilidad en los finos. Se pueden utilizar diversos ácidos, entre los que se incluyen: HCl , HF , ácidos orgánicos, ácido sulfámico, ácido sulfónico, ácido fosfónico, ácido fosfórico, una sal de amonio, una sal de amina, a quelado ácido y las combinaciones de éstos. Estos Ácidos Bronsteds que proporcionan iones de amonio pueden resultar particularmente útiles en muchas aplicaciones. Por lo general, el Ácido Bronsted estará presente en el fluido de tratamiento en una cantidad que oscila aproximadamente entre 2% hasta aproximadamente 20% por peso del fluido de tratamiento. El Ácido Bronsted puede ser utilizado en una cantidad a los fines de proporcionar o ajustar el fluido de tratamiento al nivel pH deseado. En caso de que el Ácido Bronsted sea HF , éste deberá proporcionar no más del 2% del peso de cualquier fluoruro.

19

[0034] Se pueden utilizar otros aditivos o componentes con el fluido de tratamiento. Asimismo, pueden añadirse inhibidores de corrosión al fluido de tratamiento. Los inhibidores de corrosión convencionales pueden ser utilizados en tanto sean compatibles con los químicos presentes o generados durante el uso por parte del fluido de tratamiento. Estos compuestos que contienen mitades cuaternarias de amonio y compuestos de azufre pueden resultar idóneos (véase por ejemplo la Patente de los Estados Unidos N° 6.521.028) para tales fines.

[0035] Asimismo, en el fluido de tratamiento pueden utilizarse reductores de fricción, aditivos para el control de arcillas, agentes humectantes, aditivos para la pérdida de fluido, emulsificantes, agentes para la prevención de formación de emulsiones, agentes espumantes, inhibidores de escala, fibras, fracturadores y materiales de consolidación. Se debe entender que cuando se incluyan cualesquiera aditivos, se deberán realizar las pruebas de laboratorio a los fines de asegurar que los aditivos no afectan al desempeño del fluido.

[0036] Durante el tratamiento de la formación o pozo para la creación de sendas de flujo en la formación, o para remover los revestimientos del pozo y daños a la formación próxima al pozo, se introduce al fluido de tratamiento en la formación con el ácido hidrofluórico o fuente HF, Ácido Bronsted y agente de quelado a través del pozo. Dependiendo de la temperatura de la formación, la cual puede oscilar entre aproximadamente 200 °C o menos, se pueden utilizar diferentes fluidos de tratamiento. En el caso de las temperaturas entre 100 °C aproximadamente hasta 200 °C aproximadamente, se puede utilizar el fluido de tratamiento sin lodo ácido que emplea la forma de ácido libre, o en su defecto las sales de amonio o sodio del agente de quelado en solución con una fuente HF con un pH de 4 o más. En el caso de temperaturas inferiores de aproximadamente 125 °C o menos, se pueden utilizar formulaciones de lodo ácido con un pH de aproximadamente 4 o 3 o menos. Paso seguido, el pozo puede cerrarse a los fines de facilitar la disolución de los materiales de formación o de daño del pozo.

20

[0037] En ciertas aplicaciones, el desvío del fluido de tratamiento puede resultar necesario. En el caso de que los reservorios con diferentes zonas de permeabilidad sean tratados con el ácido, éste puede fluir hacia las zonas de alta permeabilidad y no estimular las zonas de baja permeabilidad. A los fines de tratar las zonas de baja permeabilidad, podría ser necesario desviar el fluido de tratamiento desde las zonas de alta hacia las de baja permeabilidad. El desvío puede ser facilitado por cualquier cantidad de técnicas, entre las que se incluye el uso de selladores de bola u otros materiales de desvío. Los materiales particulados que son removibles subsecuentemente, tales como mediante disolución y similares, pueden ser igualmente utilizados. Los ejemplos de dichos particulados incluyen la sal de roca, ácido benzoico, resinas solubles en aceite, etc. Estos materiales pueden ser introducidos en la formación a través del pozo antes de la introducción del fluido de tratamiento ácido o con el fluido de tratamiento en sí. Cuando los materiales de desvío son utilizados con el fluido de tratamiento, el fluido es bombeado a una tasa para penetrar la matriz de la roca sin producir fracturas en las que se podría perder el fluido.

[0038] Asimismo, se puede lograr el desvío mediante el uso de fluidos viscosificados. Dichos fluidos viscosificados pueden ser aquellos fluidos acuosos que son espesados o gelificados a través del uso de polímeros o tensoactivos viscoelásticos (VES), utilizados típicamente en fracturas, compactado de fracturas y compactado de grava, y similares. Tales fluidos son bien conocidos por las personas expertas en la materia. El VES puede ser seleccionado entre el grupo conformado por catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos, anfotérico, no iónico y las combinaciones de éstos. Algunos ejemplos no limitantes son citados en las patentes de los Estados Unidos 6.435.277 (Qu et al.) y 6.703.352 (Dahayanake et al.).

[0039] En este sentido, pueden utilizarse para el desvío, fluidos espumosos o energizados. Estos pueden ser fluidos espesados o gelificados previamente descritos u otro tipo de fluido acuoso. El agente espesante puede incluir aire, nitrógeno o dióxido de carbono. Véase, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos N°



3.937.283 (Blauer et al.). Los ayudantes espumosos en la forma de tensoactivos o mezclas de tensoactivos pueden ser incorporados en el fluido espumoso.

[0040] En ciertas aplicaciones, el fluido de tratamiento puede ser incorporado en un fluido de auto – desvío. Los tensoactivos viscoelásticos han sido utilizados a bajas concentraciones que no generan una viscosidad significativa en dichas aplicaciones, y han sido reveladas, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos N° 7.299.870. Mediante la incorporación de los componentes del fluido de tratamiento en cantidades similares a las descritas anteriormente, en dicho fluido VES, se puede formar un fluido de tratamiento ácido de desvío automático o un ácido de desvío viscoelástico (VDA).

[0041] Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención aún más

EJEMPLOS

Ejemplo 1

[0042] Se llevaron a cabo pruebas del reactor de lechada en minerales sólidos compuestos por 20 g de calcita y 50 g de caolina. Los minerales fueron aplastados en una bolsa plástica, y paso seguido molidos hasta alcanzar un polvo fino mediante el uso de un mortero. Estas muestras minerales fueron posteriormente tratadas, mediante el uso de un reactor de lechadas, disponible en Parr Instrument Company, Moline, Illinois, el cual incluye una prueba de reactor de presión Parr de serie 4500 con una capacidad de 1L de fluido. En cada prueba, el fluido en el reactor fue agitado a 100 rpm mediante el uso de un impelente de 4 cuchillas impulsado por un motor eléctrico magnético. La celda fue dispuesta con un tubo de 4" a los fines de permitir la adquisición de muestras a lo largo del tiempo. Asimismo, se dispuso en la celda un regulador de presión posterior configurado a 200 psi (1380 kPa). Tanto la celda del reactor como las partes internas fueron construidas de Hastelloy B. El mineral sólido fue entonces colocado en una taza de Teflón encajada en el interior de la celda del reactor. Paso seguido, se procedió a sellar la celda y a calentarse hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada. La solución del fluido de tratamiento fue bombeada

22

en una manguera de acumulador, y fue calentada por separado hasta la temperatura deseada. Cuando ambas cámaras alcanzaron la temperatura de prueba, el fluido de prueba fue transferido a la cámara que contiene la arcilla agitada (a 100 rpm) y se inició el tiempo de prueba. Por lo general las pruebas fueron llevadas a cabo durante 4 horas. Las muestras de fluido fueron recolectadas en intervalos objetivo a través del experimento, y dispuestas a través de filtros de 0.2 μ m, y diluidas con agua deionizada para su análisis ICP. Las concentraciones de aluminio disuelto y calcio resultantes de la disolución eficiente de arcilla / carbonato fueron medidas en cada una de las muestras correspondientes mediante el uso de un DV Perkin-Elmer Optima 2000 de plasma acoplado inductivamente (ICP), el cual es un instrumento de espectrometría de emisión óptica. Los sólidos residuales presentes al final del experimento fueron enjuagados, filtrados y analizados mediante un Difractómetro de Rayos X Rigaku Miniflex. Los espectros resultantes del XRD fueron comparados en términos cualitativos con una biblioteca de estándares mediante el uso del paquete de software de Jade (Rigaku) a los fines de determinar la reacción de los productos derivados. El fluido de tratamiento tuvo un pH de aproximadamente 4.5 y consistió en ácido tetraacético etilenodiamina diamonio (DAE) a un 50 por ciento del peso (recibido como un activo al 45%) y 1% del peso de bifluoruro de amonio (Muestra A). En el caso de la Figura 2 podemos apreciar la concentración de los iones de metales para Al, Si y Ca a lo largo del tiempo, determinados por el análisis ICP. El fluido de tratamiento de la Muestra A disolvió una gran cantidad de calcio y arcilla (indicados por [Al]), mas no precipitó el CaF_2 , determinado por la difracción de Rayos X (XRD). El análisis XRD mostró la presencia del silicato de calcio, mas no la de calcita ni de fluorita.

Ejemplo 2 (Comparativo)

[0043] Se llevaron a cabo pruebas de lechadas en reactor en minerales sólidos consistentes en 70 g de calcita, tal como se indica en el Ejemplo 1. Los minerales fueron tratados a 65 °C con 620 gramos de un fluido de tratamiento acuoso (Muestra B). El fluido de tratamiento de la Muestra B consistió en 13% del peso de ácido cítrico, 4% del peso de HCl, 5% del peso de bifluoruro de amonio y 2.5% del peso de



ácido bórico. El pH de la Muestra B fue menos de 3. En el caso de la Figura 3 podemos apreciar la concentración de iones de calcio para la Muestra B, determinada por el análisis ICP, en el que se muestra que la concentración de calcio cae incluso en la ausencia de arcillas. Esto indica que el ácido cítrico no es un buen solvente para el carbonato de calcio, en comparación con el DAE del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

[0044] Se presentaron 3 pruebas utilizando la Muestra A, la Muestra B y una solución del DAE al 25% del peso (recibido como un activo al 45%) con 1% de peso de bifluoruro de amonio (muestra C). Estos tres fluidos fueron utilizados en el reactor de lechada consistente en mezclas de caolinita y calcita a 100 °C. Las capacidades máximas de los fluidos para disolver la arcilla y calcita fueron determinados a partir de la concentración final de Al y Ca en solución después de una prueba de 6 horas. En el caso de la Figura 4 se presenta un resumen de los resultados de pruebas en el que se utilizaron las Muestras A – C. Estas se basan en unas pruebas de CaCO_3 / caolinita a 25 °C. Estas muestran que todas las tres formulaciones de disolución de arcilla (Véase Al Conc.) aún cuando las soluciones de DAE y Bifluoruro de Amonio (Muestras A y C) disolvieron mucha más calcita.

Ejemplo 4

[0045] Los fluidos de tratamiento con lodo ácido fueron elaborados con un lodo ácido 9 / 1 compuesto por el 9% de peso de HCl, y 1% del peso de HF formado al añadir bifluoruro de amonio. Los fluidos de tratamiento de lodo ácido tuvieron un pH de <1. Se añadieron diversas cantidades de agentes de quelados (~8-20% (p / p), tal como se muestra en la Figura 5) a la formulación de lodo ácido a los fines de intentar la supresión de la formación de CaF_2 . Esta prueba fue llevada a cabo a modo de serie de pruebas de baño de agitador, modificadas a partir de los procedimientos experimentales utilizados en los Ejemplos del 1 al 3. En las pruebas de baño de agitador, se configuró un baño de agua con una bandeja sujeta a un agitador

n⁴

apenas por encima de la temperatura de reacción configurada. En recipientes de plástico de 150mL separados, se combinaron 10 gramos de carbonato de calcio con 68 gramos del fluido candidato, y se sometieron a un agitado calentado por un plazo de 4 horas. La prueba consistió en gastar completamente la formulación en calcita a 180 °F (82.2 °C). En todos los casos, la cantidad de líquido en la formulación se redujo por la cantidad del quelato añadido de forma tal de no diluir el ácido. En la Figura 5 se pueden observar los resultados. La barra ancha representa la concentración de Ca en la solución, en tanto que la barra estrecha representa a la cantidad de sólidos formados, así como la identificación. El único quelado que suprimió completamente la formación de CaF_2 fue el HEDTA monosodio añadido al 8.8% del peso de HEDTA de monosodio. Todas las formulaciones restantes dieron cierta precipitación de CaF_2 o no disolvieron la totalidad de la calcita.

Ejemplo 5

[0046] Se utilizó el fluido de tratamiento of 9 / 1 lodo ácido + 8.8 peso% del agente de quelado de HEDTA de monosodio del Ejemplo 4 a los fines de tratar las muestras de núcleo de Berea a 250 °F (121.1 °C). Los resultados aparecen representados en la Figura 6. Estos experimentos de inundación del núcleo utilizaron núcleos de arenisca de Berea (1" (2.54cm) de diámetro) en un Instrumento de Prueba de Respuesta de la Formación. Los núcleos fueron sometidos a prueba a 250°F (121.1 °C) bajo una presión de confinamiento de 2000 psi (13,780 kPa) en una manga Viton. Se utilizó una presión trasera de 500psi (3,447 kPa) para mantener al CO_2 en solución, lo que permite una medición exacta de la presión diferencial (desde arriba hacia abajo) a través del núcleo. Después de que el núcleo saturado de salmuera haya alcanzado la temperatura, se midió la permeabilidad inicial de una salmuera de NH_4Cl al 5% (k-ini) por separado en la producción y las direcciones de inyección de la presión diferencial medida a través del núcleo [$\Delta P(\text{ini})$] por la ley de Darcy, familiar para aquellas personas expertas en la materia. En cada prueba, 70 volúmenes de poro (PV) del fluido de tratamiento fueron subsecuentemente bombeados a través del núcleo en una dirección hacia abajo a 5mL / min ("dirección de inyección"). Durante la etapa de

25

tratamiento, se recolectaron las muestras del efluente durante la inyección de cada volumen de poro, y posteriormente fueron analizadas utilizando espectrometría de emisión óptica acoplada inductivamente con plasma (ICP). Después de la etapa de tratamiento, se midió la permeabilidad de retorno al 5% de NH_4Cl en las direcciones de producción e inyección a los efectos de determinar los volúmenes finales de permeabilidad (k_{fin}). En ambos casos, las concentraciones de los efluentes fueron trazadas en contra de los volúmenes de poro inyectados y la casilla de la Figura 6 muestra la acumulación (en mg) del metal removido. En el caso de la solución de Lodo ácido 9 / 1 + 8.8% de HEDTA de monosodio, el tratamiento del núcleo conllevó a una relación de permeabilidad ($k_{\text{fin}} / k_{\text{ini}}$, mostrada en la Figura 6, como de 81 / 62) de 131%, una estimulación del 31% de la permeabilidad del núcleo. El trazado ICP en la Figura 6 indica una generación inicial rápida de calcio disuelto, el cual podría no ocurrir en el caso del precipitado de fluoruros. Adicionalmente, las altas concentraciones de aluminio y sílice indican una disolución eficiente del aluminosilicato bajo estas condiciones experimentales.

Ejemplo 6

[0047] Se utilizó un fluido de tratamiento que contiene 50% del peso de DAE (15% active) y 1% por peso de bifluoruro de amonio (ABF) para tratar la muestra del núcleo de Berea a 250 °F (121.1 °C). Este fluido estimuló al núcleo y removió cantidades significativas de Ca y Al. Los resultados aparecen representados en la Figura 7. En dichos datos, le alcanzó inicialmente una alta concentración de calcio, así como una disolución prolongada de aluminosilicatos (vistos en las altas concentraciones de aluminio y sílice presentes en el efluente), lo cual es indicativo de la disolución simultánea de arcillas y calcita. Esta disolución simultánea es crítica para la ejecución de un fluido de agente de quelado / HF / Ácido Bronsted a modo de un ácido simplificado en un reservorio de arenisca. Asimismo, la Figura 7 muestra una estimulación del 13% de la permeabilidad del núcleo después del tratamiento.

[0048] Si bien la invención ha sido mostrada solamente bajo algunas de sus formas, debería ser aparente para aquellas personas expertas en la materia que ello no limita

26

en forma alguna, y que en cambio puede ser susceptible a diversos cambios y modificaciones sin que ello implique partir desde el alcance de la presente invención. Por lo tanto, se considera apropiado que las reivindicaciones adjuntas sean desarrolladas lo más ampliamente posible y de forma consistente con el alcance de la presente invención.

[0049] Aún cuando los métodos que han sido descritos en la presente memoria descriptiva son aplicados generalmente para los fines de producción de hidrocarburos, pueden ser utilizados igualmente en pozos de inyección y en la producción de otros fluidos tales como agua o salmueras. Las configuraciones particulares reveladas anteriormente son a título ilustrativo solamente, dado que la invención puede ser modificada y puesta en práctica en formas diferentes aunque equivalentes, que son aparentes para aquellas personas expertas en la materia, habiendo tenido el beneficio de las enseñanzas aquí reveladas. Asimismo, no existen limitaciones de algún tipo en lo absoluto sobre los detalles mostrados en la presente memoria descriptiva, aparte de los descritos en las reivindicaciones que a continuación se presentan. Por lo tanto, es evidente que las configuraciones particulares reveladas en las páginas anteriores pueden ser objeto de alteraciones o modificaciones, y que dichas variaciones sean consideradas dentro del alcance y espíritu de la invención. En consecuencia, la protección que se pretende alcanzar en la presente memoria descriptiva queda estipulada por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

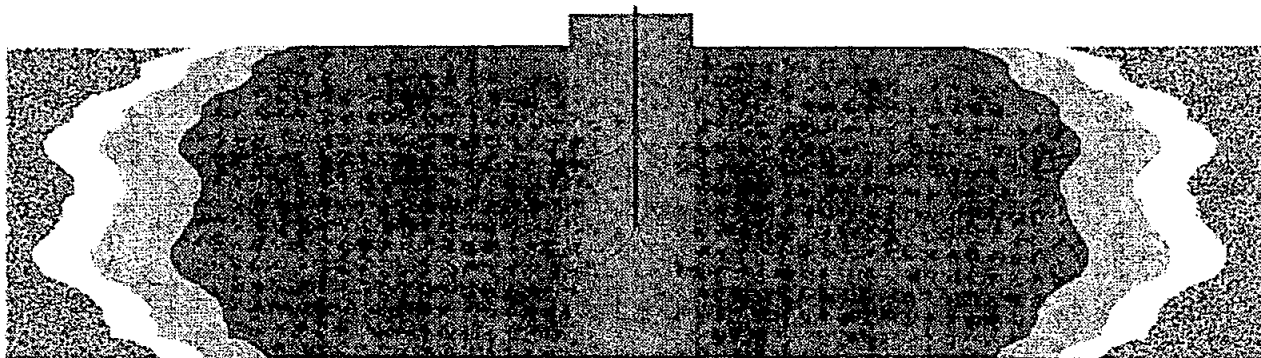
Se reivindica lo siguiente:

1. Un método para el tratamiento de una formación que contiene areniscas y que es penetrada por un pozo, el método consiste en: formar un fluido de tratamiento que consiste en un fluido acuoso que contiene ácido Bronsted, una fuente de fluoruro de hidrógeno y un ácido orgánico o una sal de este que sea sustancialmente soluble en el fluido acuoso, el fluido contiene menos de 2% aproximadamente de fluoruro (F^-) por peso del fluido, e introducir el fluido de tratamiento en la formación a través de una sola etapa.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido orgánico o la sal de éste consiste en un agente de quelado.
3. El método de la reivindicación 1, en el cual la combinación entre el Ácido Bronsted y el ácido orgánico o la sal de éste está presente en una cantidad suficiente para mantener al menos 5000 ppm Ca^{2+} en solución.
4. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el fluido de tratamiento tiene un pH de alrededor de 3 o menos.
5. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual el Ácido Bronsted es seleccionado entre al menos uno de HCl, un ácido orgánico, un ácido sulfámico, un ácido sulfónico, un ácido fosfórico, un ácido fosfónico, una sal de amonio, una sal de amina, un ácido quelato y las combinaciones de éste.
6. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido orgánico o la sal de éste consiste en un quelato amonizado.
7. El método de la reivindicación 1, en el cual el ácido orgánico o la sal de éste se selecciona entre al menos uno entre un ácido tetraacético etilenodiamina (EDTA), ácido triacético hidroxietilo etilenodiamina (HEDTA), ácido pentaacético triamina dietileno (DTPA), ácido iminodiacético 2-hidroxietilo (HEIDA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido málico y ácido maléico, policarboxilados, homopolímeros o copolímeros de ácido poli(acrílico) y ácido poli(maléico ácido) y el amonio parcial- o sales de sodio de éste.

8. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de fluoruro de hidrógeno es seleccionado entre al menos un ácido hidrofluórico, fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, ácido fluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido difluorofosfórico, ácido fluorosulfónico, fluoruro de polivinilamonio, fluoruro de polivinilpiridinio, fluoruro de piridinio, fluoruro de imidazolio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de amonio, sales de hexafluoroantimonio, polímeros de politetrafluoroetileno, y las combinaciones de estos.
9. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el ácido orgánico o la sal de éste está presente en una cantidad que oscila aproximadamente entre 5 y 40% por peso del fluido de tratamiento.
10. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual el fluido de tratamiento es utilizado en una temperatura de 200 °C o menos.
11. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el fluido de tratamiento es introducido en la formación a través de un pozo como una sola etapa sin la necesidad de introducir un perfluo que contiene una salmuera en la formación antes de introducir el fluido de tratamiento.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10, en el cual el fluido de tratamiento es introducido en la formación a través de un pozo como una sola etapa sin la necesidad de introducir un perfluo de fluido que contiene ácido o que contiene una salmuera en la formación antes de introducir en el fluido de tratamiento.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10, en el que el fluido de tratamiento es introducido en la formación a través de un pozo como una sola etapa sin la necesidad de introducir un perfluo de fluido que contiene ácido en la formación antes de introducir en el fluido de tratamiento.

RESUMEN DE LA REVELACIÓN

[0050] En un método de tratamiento de una formación que contiene arenisca, penetrada por un pozo, se forma un fluido de tratamiento conformado por un fluido acuoso que contiene un Ácido Bronsted, una fuente de fluoruro de hidrógeno, y un ácido orgánico o una sal de éste que sea sustancialmente soluble en el fluido acuoso. El fluido de tratamiento contiene menos de 2% aproximadamente de fluoruro (F^-) por peso del fluido y desde 2% o menos de sodio (Na^+) por peso del fluido. El fluido de tratamiento es introducido en la formación a través del pozo como una sola etapa sin introducir un perfluo de fluido que contiene ácido en la formación antes de introducir el fluido de tratamiento.

**FIGURA 1 (ARTE PREVIO)****Acidificación Convencional de la Arenisca**

El Preflujo de Salmuera desplaza fuera del pozo las salmueras que contienen los cationes no compatibles.

El preflujo de HCl (o ácido orgánico) remueve al CaCO_3 de la matriz a los fines de prevenir el precipitado de CaF_2 .

HF remueve el daño de formación de silicatos de alúmina.

El Sobreflujo desplaza el ácido gastado fuera de la matriz crítica.

4

FIGURA 2

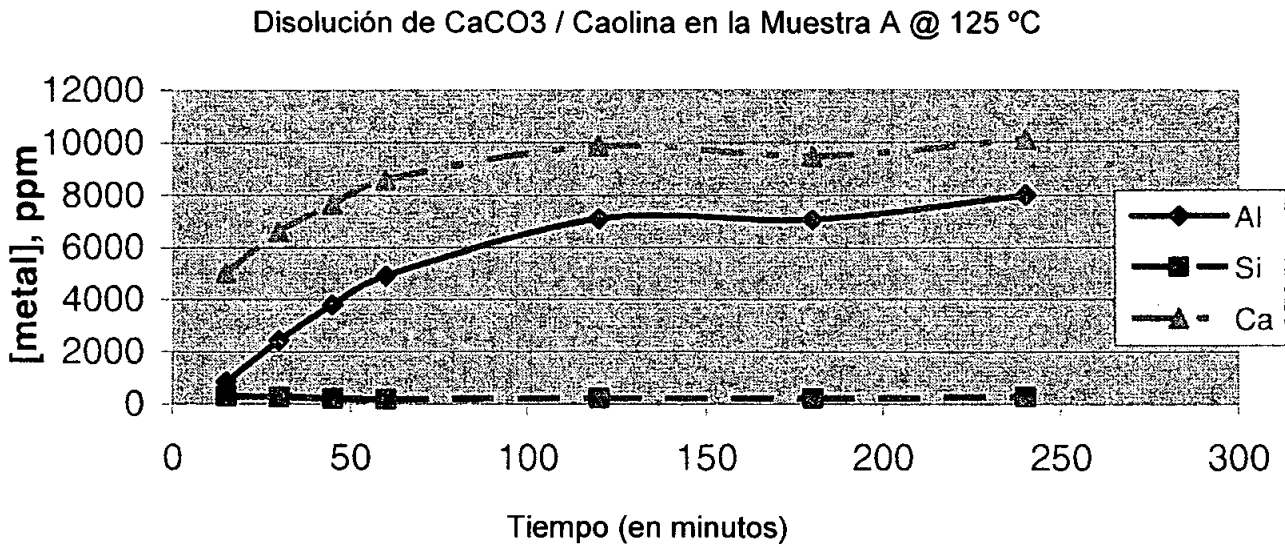
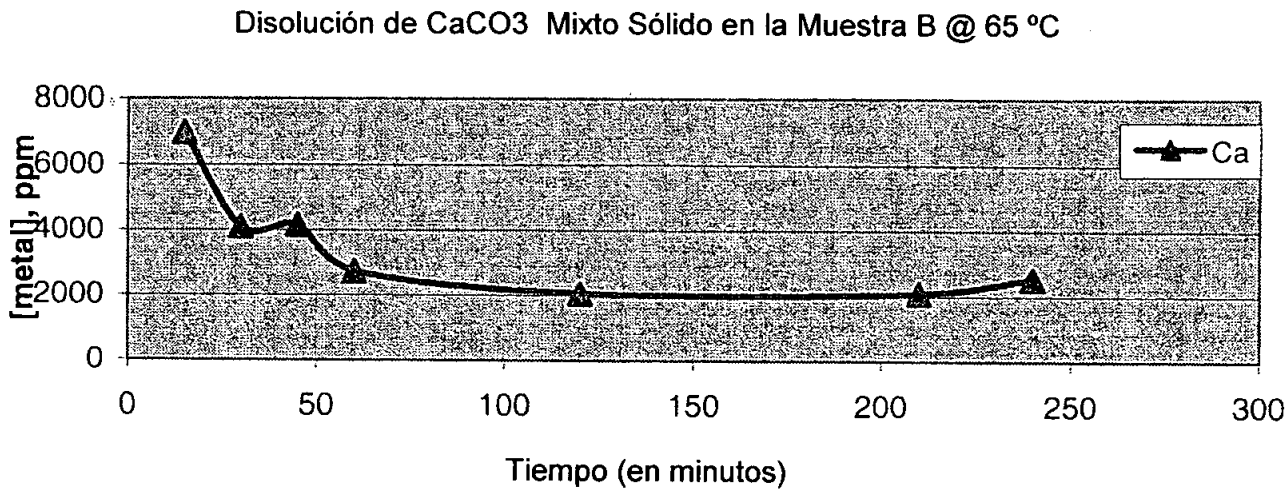


FIGURA 3



Handwritten signature

FIGURA 4

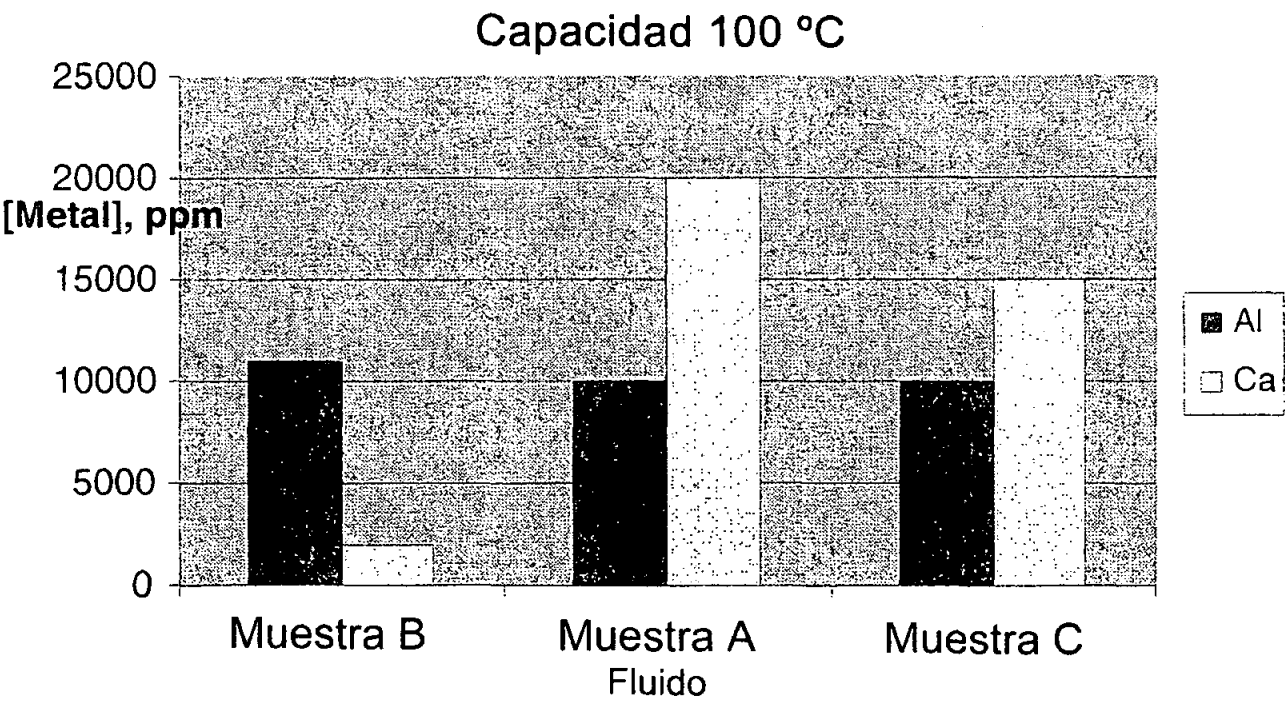
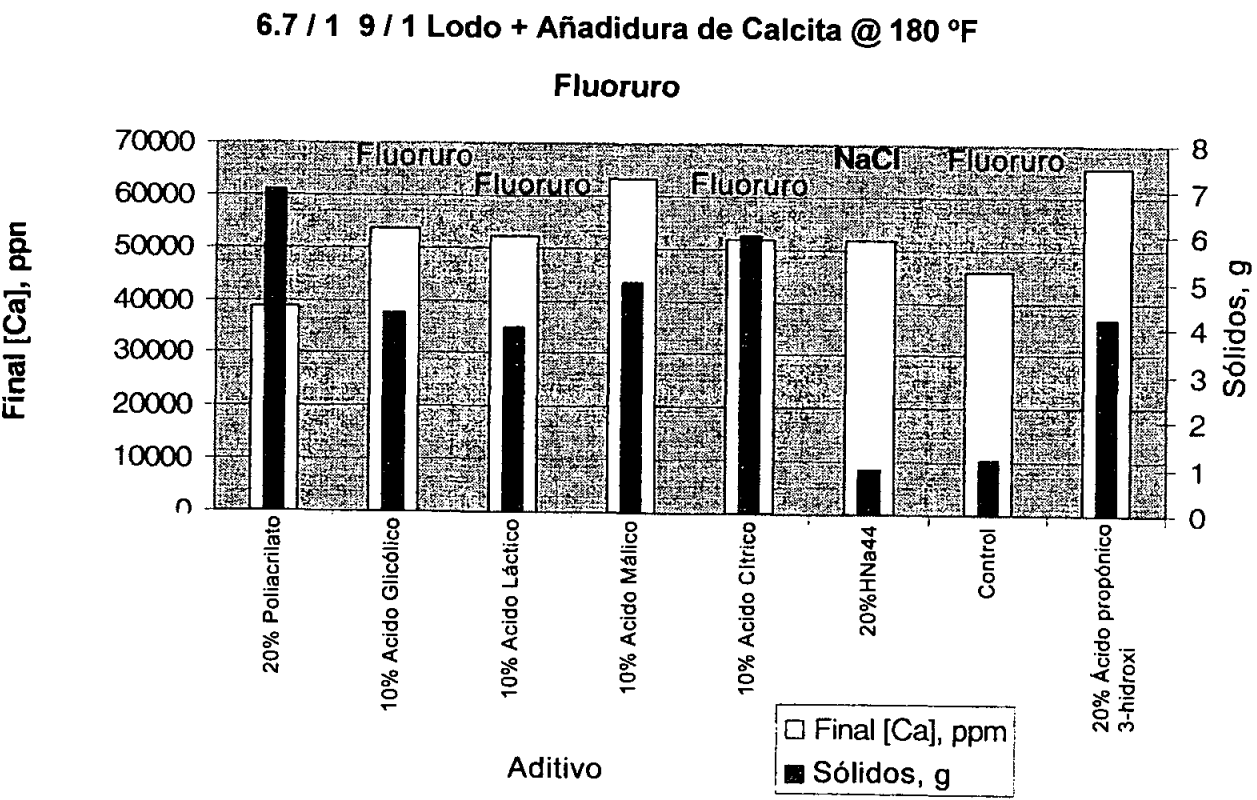


FIGURA 5



Handwritten signature

FIGURA 6

Berea 9 / 1 Lodo + 8.8% Na HEDTA @ 121.1 °C

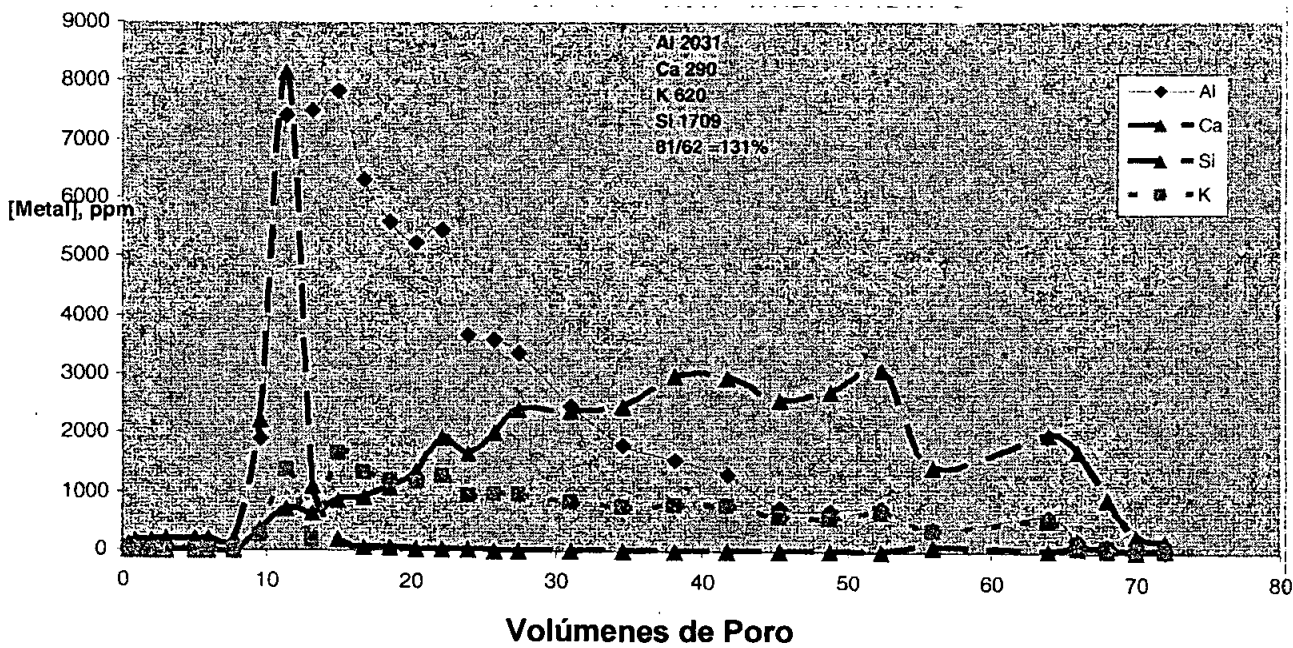
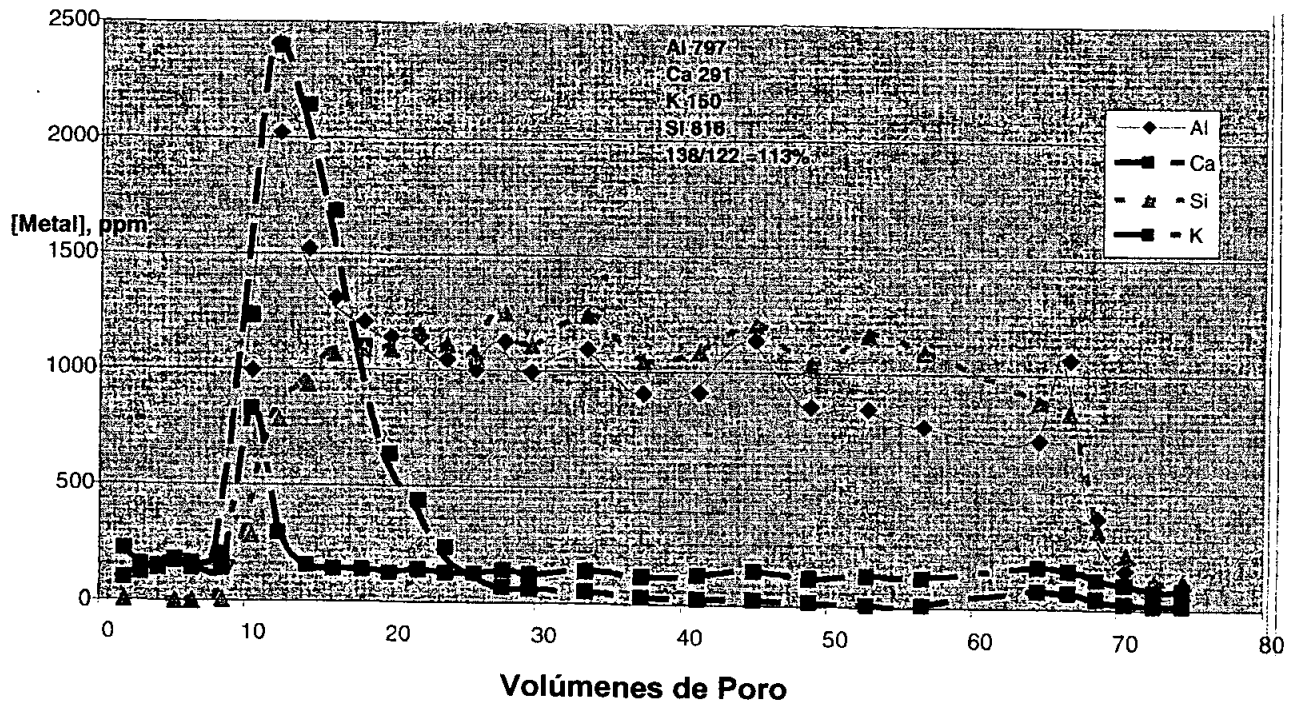
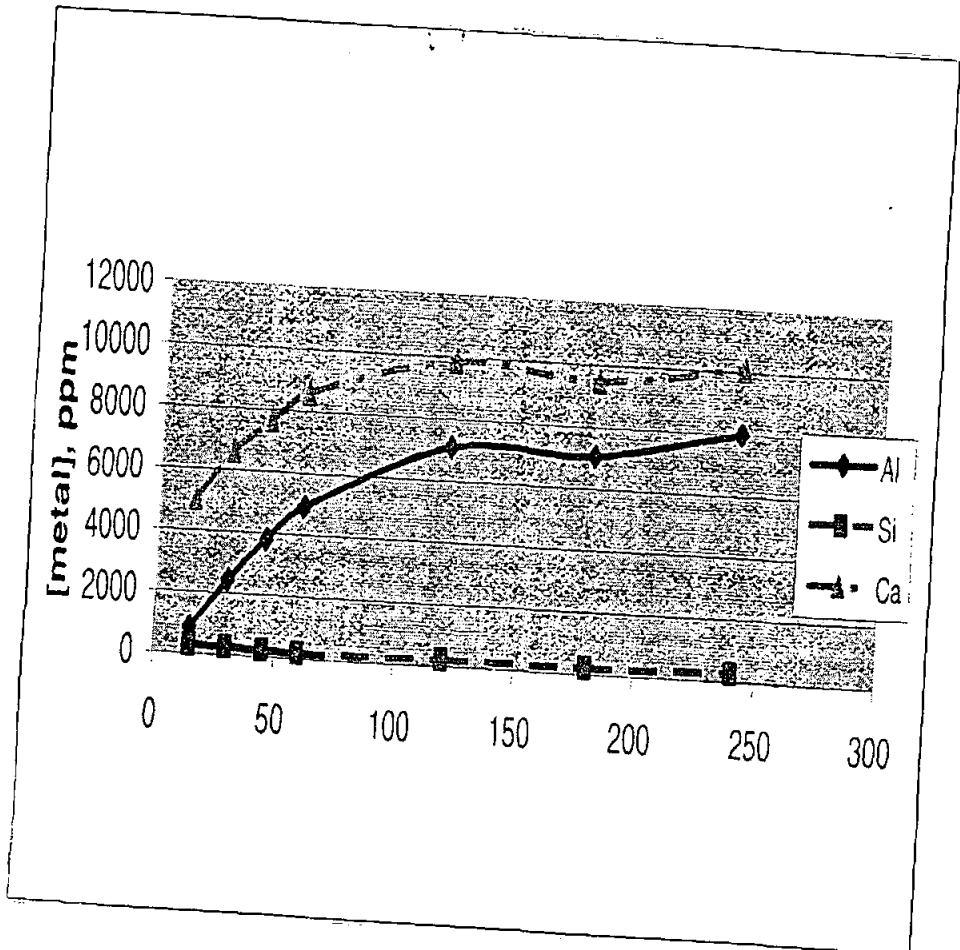
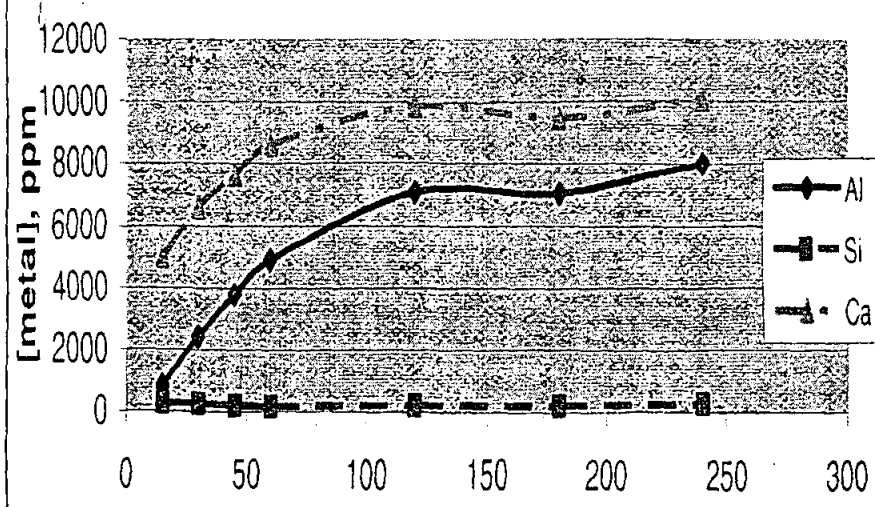


FIGURA 7

Muestra A 1 ABF @ 121.1 °C 5 mL / min







No. 10-090616- -00000-0000

Fecha: 2010-07-26 14:12:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 34

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO ☐

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
 - ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
CASTILLO GRAU GERMAN
Apoderado(a) y/o Representante de
SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.

REFERENCIA	Radicación No.	10 090616
	Solicitud internacional	PCT/IB2009/050245
	Fecha inicio fase nacional	24/08/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

11224

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular única 5.2.9)
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos 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.

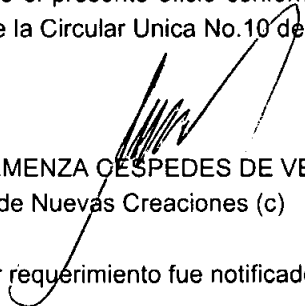
Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 10 090616


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

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 CARMENZA GÁSPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 03 SET. 2010
adpa11



Bogotá D.C.,
2020

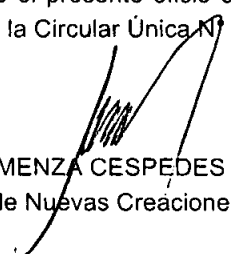
Doctor(a)
CASTILLO GRAU GERMAN
Apoderado(a) y/o Representante de
SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.

REFERENCIA	Radicación No.	10 090616
	Solicitud internacional	PCT/IB2009/050245
	Fecha inicio fase nacional	24/08/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	<u>11225</u>

Teniendo en cuenta que el capítulo reivindicatorio presentado excede de diez reivindicaciones, es necesario que cancele la tasa establecida por cada reivindicación adicional presentada, de conformidad con lo dispuesto en la resolución de tasas vigente para la fecha de presentación de la solicitud, so pena de que no sean tenidas en cuenta dentro del presente trámite administrativo.

En consecuencia, con fundamento en lo previsto por el artículo 12 del Código Contencioso Administrativo, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio atienda el requerimiento aquí señalado. Lo anterior, con el alcance que para tal efecto establece el artículo 13 de la misma codificación, respecto de las reivindicaciones adicionales.

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


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha
adpa11

03 SET. 2010