



No. 11-055787- -00000-0000

Fecha: 2011-05-06 14:43:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Follos: 166



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

República de Colombia
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo

PROPIEDAD
INDUSTRIAL



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO: COMPOSICIONES PARA DISMINUIR LA VISCOSIDAD DE
PETROLEO QUE DESPRENDE GAS PARA ESTIMULAR LA
CAPA PRODUCTIVA DE UN YACIMIENTO DE PETROLEO

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: E21B 43/243, E21B 36/00,
C09K 8/92, E21B 43/24

71. SOLICITANTE: TCTM LIMITED

DOMICILIO: Industriestrasse 26, 9491 Ruggell,
LIECHTENSTEIN

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., _____



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-055787-00000-0000

ADMI

Fecha: 2011-05-06 14:43:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 166

PATENTE DE INVENCION

☐

MODELO DE UTILIDAD

☐

Art. 33 Decisión 486/00

☐

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

☒

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☒

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

☐



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-055787 - 00000-0000

Fecha: 2011-05-06 14:43:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 166

ción

FORMULARIO UNICO 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

SOLICITANTE (71)

Nombre: TCTM LIMITED

Dirección: Industriestrasse 26
9491 Ruggell
LIECHTENSTEIN

Nacionalidad o Domicilio: Ruggell
LIECHTENSTEIN
Lugar de Constitución: LIECHTENSTEIN

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 756 0770 Fax: 755 0158

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

EUGENY NIKOLAEVICH ALEXANDROV
Varshavskoe Shosse
House No. 16, Flat 252
Moscú 117 105
RUSIA

ZDENEK KOLLER
Kovarova 166/3A
155 00 Praga 5
REPUBLICA CHECA

DMITRY ANATOLJEVICH LEMENOVSKI
Rublevskoe Shosse
House No. 16, Corp. 2, Flat 65
Moscú 121 467
RUSIA

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/008725

Fecha 15/10/2008

Publicación Internacional No. WO 2010/043239 A1

Fecha 22/04/2010

⑥

Título (54)

COMPOSICIONES PARA DISMINUIR LA VISCOSIDAD DE PETROLEO QUE DESPRENDE
GAS PARA ESTIMULAR LA CAPA PRODUCTIVA DE UN YACIMIENTO DE PETROLEO

⑦

Clasificación Internacional (51) E21B 43/243, E21B 36/00, C09K 8/92, E21B 43/24

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☐ NO ☒

⑨

Comprobante de pago No. 11-0015457 y 11-0015458

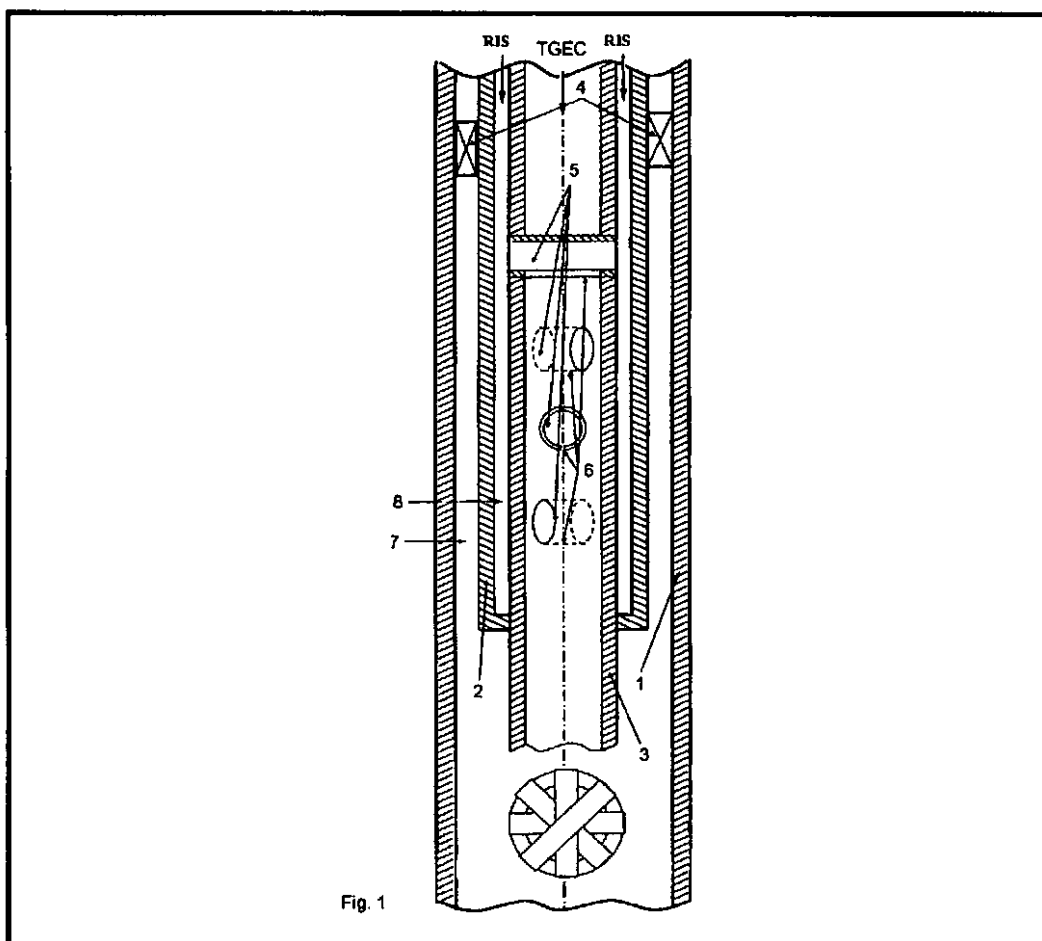
Fecha Febrero 21 de 2011

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

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, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ 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 del 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: Tarjeta Propietario, Extracto para la publicación

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

Margarita Castellanos

C.C. No. 39'779.654 Usáquén - TPA 70.819 C.S.J.

06 11 2011

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página. - MCA/gcb - P2154

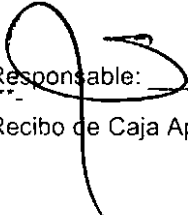
Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0015457
		Bogotá D.C., Febrero 21 de 2011 - 14:39:51

RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO	NI 800.174.641
----------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	387651821	21/02/2011	9.377.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00 571.000.00
			\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-055787- -00000-0000
Fecha: 2011-05-06 14:43:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 166

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0015458
		Bogotá D.C., Febrero 21 de 2011 - 14:39:51

RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO	NI 800.174.641
----------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	387651821	21/02/2011	9.377.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	864.000.00 864.000.00
			\$864.000.00

SON: **OCHOCIENTOS SESENTA Y CUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-055787- -00000-0000
Fecha: 2011-05-06 14:43:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 166

PODER

El (los)
TCTM LIMITED

Domiciliados en Industriestrasse 26 9491 Ruggell,
Liechtenstein

Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial e intelectual y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso -administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

- Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fábrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos;
- Para la obtención de registros sanitarios;
- Para la obtención de registros de derechos de autor.
- Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato entre los apoderados, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extra-judiciales.

Finalmente, este poder ratifica la validez de todos los actos y solicitudes que, a nombre de la poderdante hubieren realizado los apoderados en relación con las facultades anteriormente enumeradas, antes de la suscripción del presente poder

Dado y firmado hoy 14/03/2011

en

por TCTM LIMITED

(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)
(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned
TCTM LIMITED

Of Industriestrasse 26 9491 Ruggell, Liechtenstein

hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS A.** attorneys residing at Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia, to obtain the protection of my (our) Intellectual Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

- Obtainment of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights;
- For the obtainment of Sanitary registrations;
- For the obtainment of copyright registrations.
- Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of attorney within the appointed attorneys, compromise, cancel, receive, withdraw, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact in or out of court.

Finally, this power of attorney ratifies the validity of all acts and applications made by the representatives in the name of the signatory of this power of attorney, with regard to the faculties above given, before the execution of the present power of attorney.

Given and signed this 14/03/2011

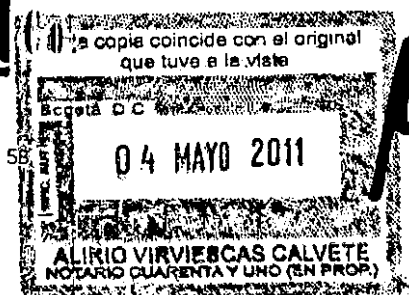
in

by

(Notary shall execute on the other side)
(Consular legalization or apostille is required)

CASTELLANOS &
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A - 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
info@castellanosyco.com



Ověření - legalizace

Dělné číslo ověřovací knihy: 0-669/2011
Ověřuji, že MARXUS MAURFRED HASLER
NAR. 30. 09. 1963 BYTEM DLE
PROHLÁŠENÍ TORKEZEASS SS
LIECHTENSTEIN
je HOZ totožnost byla zjištěna z řádného průkazu, tuto
listinu přede mnou vlastnoručně podepsal.

V Praze dne 14. 03. 2011



Handwritten signature/initials

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Česká republika
Czech Republic
Tato veřejná listina
This public document JUDr. Blanka Čechová

2. byla podepsána
has been signed notářka

3. jehož funkce
acting in the capacity of JUDr. Blanka Čechová

4. opatřena razítkem
bears the seal/stamp of notářka v Praze

**OVĚŘENO
CERTIFIED**

5. v Praze
at Prague

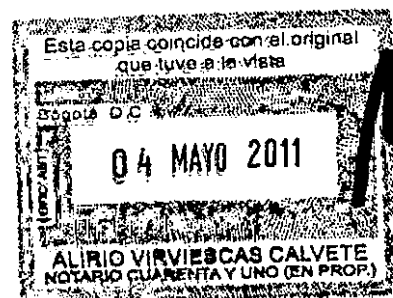
6. dne 22. 3. 2011
date

7. Ministerstvo spravedlnosti ČR
Ministry of Justice of the Czech Republic

8. čís. 2445/2011
N°

9. kolek/razítko
duty stamp

10. Podpis:
Signature Veronika Lindová



CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 14 de 03 del año 2011
compareció (eron) personalmente

a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en
representación de la Sociedad (Compañía) denominada

TCTM LIMITED

Certifico:

- a) Que **TCTM LIMITED**
es una sociedad/Compañía legalmente constituida y
existente de acuerdo con las leyes de
- b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
Industriestrasse 26 9491 Ruggell, Liechtenstein
- c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el
presente poder están comprendidos dentro del objeto
social de la mencionada Sociedad /Compañía.
- d) Que el Sr.
esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo
anterior esta probado por medio de los siguientes
documentos, que certifico he visto*

(Ciudad)

(Estado)

Hoy 14 del 03, 2011

(Notario Público)

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATION (Corporation)

On this 14 day of 03 of 2011
personally appeared

whom I know to be the person(s) who signed this document
as representative(s) of the Corporation /Company named

TCTM LIMITED

I certify:

- a) That **TCTM LIMITED**
is a corporation (Company legally constituted and in
existence in accordance with the laws of
- b) That the domicile of said Corporation/Company is
Industriestrasse 26 9491 Ruggell, Liechtenstein
- c) That the purpose or purposes for which the present
Power of Attorney is granted are comprised within the
object set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.
- d) That Mr.
is (are) authorized to grant the present Power of
Attorney. The aforementioned was duly proven through
the following documents and I duly certify having seen
them*:

(City)

(State)

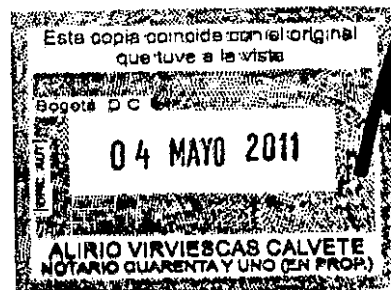
this 14 day of 03 of the year 2011

(Notary Public)

*Documents must be identified with date and origin.

CASTELLANOS & Co.
INTERNATIONAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A - 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
info@castellanosco.com



Autenticación – Legalización

Número corriente del Libro de Legalizaciones: O-669/2011

Certifico y doy fe de que: **el Sr. MARKUS MANFRED HASLER -
NACIDO EL 30 DE AGOSTO DE 1963, DOMICILIADO, SEGÚN
DECLARA, EN TORKELGASS 35, LIECHTENSTEIN -**

quien se identificó debidamente con su documento de
identidad oficial válido, ha firmado el presente documento
ante mí, habiendo estampado su firma autógrafa.

Dado en Praga, a 14-03-2011

Firma ilegible

Sello redondo con inscripción siguiente:

JUDr. (Doctora en Derecho) BLANKA ČECHOVÁ

* NOTARIO EN PRAGA * -4-

APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. **República Checa**
Czech Republic

El presente documento público
This public document

2. ha sido firmado por... JUDr. Blanka Čechová...
Has been signed

3. quien actúa en calidad de ...Notario...
acting in the capacity of

4. y está revestido del sello de... JUDr. Blanka Čechová...
bears the seal/stamp of ...Notario en Praga...

**CERTIFICADO
CERTIFIED**

5. En Praga
at Prague

6. en fecha de...22.3.2011...
date

7. **Ministerio de Justicia de la República Checa**
Ministry of Justice of the Czech Republic

8. Bajo el número...2785/2011
N°

9. Timbre fiscal/Sello:
duty stamp/stamp:

10. Firma
Signature

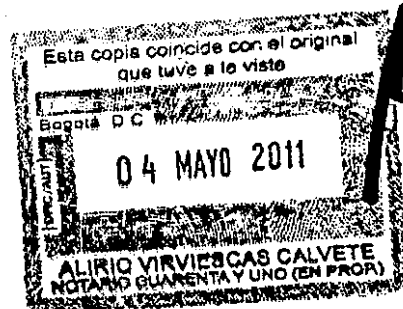
Veronika Lindová
firma

Sello redondo con inscripción siguiente:

Ministerio de Justicia de la República Checa *33*

pegado el timbre fiscal de valor de 100 CZK (coronas checas) con inscripción siguiente:

TIMBRE FISCAL REPUBLICA CHECA 100 Kč (coronas checas)

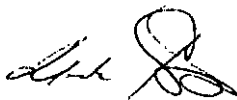


Tlumočnická doložka :

Stvrzuji jakožto tlumočnice z jazyka francouzského a španělského jmenovaná rozhodnutím Krajského soudu v Praze čj. Spr.4107/98 ze dne 2. února 1999, že překlad souhlasí s originálním textem připojené listiny.

Tlumočnický úkon je zapsán pod poř. číslem *166/2446/2011* deníku.

V Praze, dne *4.4.2011*



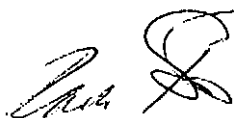
Mgr. Radka Poláčková
soudní tlumočnick z jazyka francouzského a španělského

**Cláusula del intérprete :**

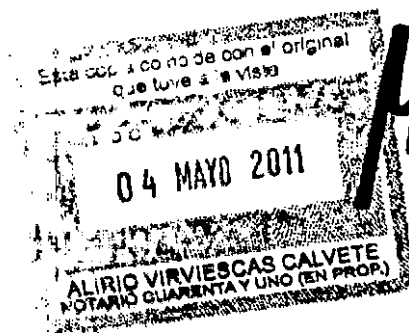
Certifico como traductora jurada de la lengua española y francesa nombrada por el Tribunal Regional de Praga, Número del expediente: Spr.4107/98, decisión del 2 de febrero de 1999, que la traducción es fiel al texto original del documento adjunto.

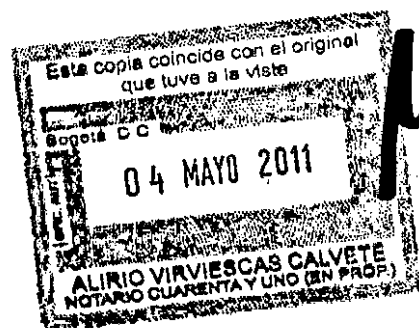
La traducción está anotada en el Diario del Intérprete con el número de orden *166/2446/2011*

En Praga, el día de *4.4.2011*



Mgr. Radka Poláčková
intérprete jurada de lenguas francesa y española





2154
000000GRUNDBUCH- UND
ÖFFENTLICHKEITSREGISTERAMT
FÜRSTENTUM LIECHTENSTEIN

ÖFFENTLICHKEITSREGISTER-AUSZUG

Registernummer	Rechtsnatur	Eintragung	Löschung	Übertrag von: auf:	1
FL-0002.239.548-3	Aktiengesellschaft	28.08.2007			

Alle Informationen

Ei	Lö	Firma	Ref	Sitz
1		TCTM Limited	1	Ruggell

Ei	Lö	Aktienkapital	Liberierung	Aktien-Stückelung	Ei	Lö	Repräsentanz/Zustelladresse
1		CHF 100'000.00	CHF 100'000.00	200 Inhaberaktien zu CHF 500.00	1		c/o FIBEKO Treuhandanstalt Industriestrasse 26 9491 Ruggell

Ei	Lö	Zweck	Ei	Lö	Geschäftsadresse
1		Zweck der Gesellschaft ist: Zweck der Gesellschaft ist das Betreiben von Handel-, Finanz- und Rechtsgeschäften aller Art, der Erwerb, die Verwaltung und die Veräusserung von Immobilien und Mobilien, für eigene und fremde Rechnung, die Beteiligung an anderen Unternehmungen sowie die Durchführung aller Rechtsgeschäfte, die mit diesem Zweck direkt oder indirekt in Zusammenhang stehen.			

Ei	Lö	Bemerkungen	Ref	Statutendatum
1		Mitteilungen an die Aktionäre erfolgen mittels eingeschriebenem Brief, sofern diese dem Verwaltungsrat bekannt sind, andernfalls durch Veröffentlichung in einem amtlichen Publikationsorgan.	1	28.08.2007

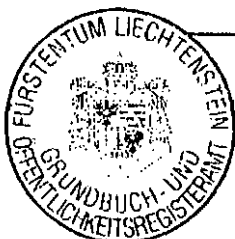
Ei	Lö	Besondere Tatbestände	Ref	Publikationsorgan
			1	Landeszeitungen

Ei	Lö	Zweigniederlassung (en)	Ei	Lö	Zweigniederlassung (en)

Ze	Ref	TB-Nr	TB-Datum	Ze	Ref	TB-Nr	TB-Datum
SM	1	17255	28.08.2007				

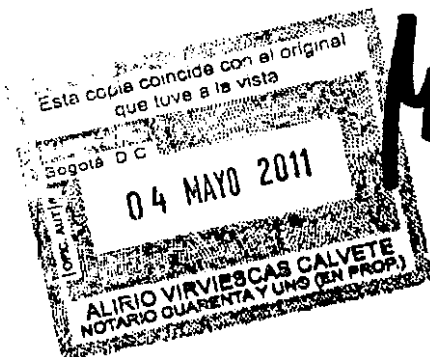
Ei	Ae	Lö	Angaben zur Verwaltung	Funktion	Zeichnungsart
1			Hasler, Markus Manfred, StA: Liechtenstein, 9491 Ruggell	Mitglied des Verwaltungsrates	Einzelunterschrift
1			Consortium Treuhandanstalt, 9491 Ruggell	Revisionsstelle	

Vaduz, 11.03.2011 08:55 SC2

Beglaubigter
Auszug

Marina KINDEL

Dieser Auszug aus dem Öffentlichkeitsregister des Fürstentums Liechtenstein hat ohne die nebenstehende Originalbeglaubigung keine Gültigkeit. Er enthält alle gegenwärtig für diese Firma aktuellen Eintragungen sowie allfällig gestrichene Eintragungen. Auf besonderes Verlangen kann auch ein Auszug erstellt werden, der lediglich alle gegenwärtig aktuellen Eintragungen enthält.



1. am 11. März 2011 (11. März 2011)

in der Gemeinde Lichtenstein

Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von Frau Marina Kindl
3. in ihrer Eigenschaft als Verwaltungsangestellte
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel des Grundbuch- und Öffentlichkeitsregisteramtes

Bestätigt

5. in 9490 Vaduz

6. am 11. März 2011

7. durch Regierungskanzlei Vaduz

8. unter Nr. 1102628

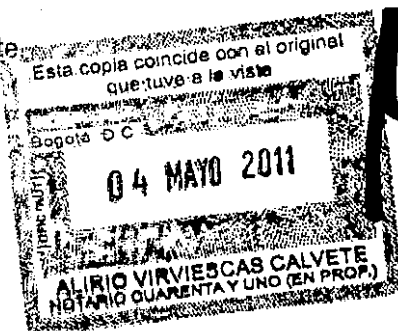
9. Siegel

10. Unterschrift



[Handwritten signature]

Martina Düsel
Verwaltungs-Angestellte



[TRADUCCION OFICIAL DEL ALEMAN]

REGISTRO PUBLICO Y
DE LA PROPIEDAD DEL
PRINCIPADO DE LIECHTENSTEIN

EXTRACTO DEL REGISTRO PUBLICO

Número de registro: FL-0002.239.548.3

Naturaleza jurídica: Sociedad por acciones

Inscripción: 28.08.2007

Nombre: TCTM Limited

Domicilio: Ruggell

Capital en acciones: CHF 100'000.00

Liberación: 100'000.00

Fragmentación de acciones:

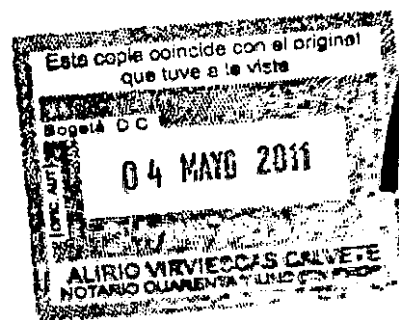
200 acciones al portador a CHF 500.00

Representación/Dirección postal:

c/o FIBEKO Treuhandanstalt

Industriestrasse 26

9491 Ruggell



Objeto:

El objeto de la sociedad es.

El objeto de la sociedad es realizar negocios comerciales, financieros y legales de todo tipo, la adquisición, la administración y la venta de bienes muebles e inmuebles por cuenta propia y por cuenta de otros, la participación en otras empresas, así como la realización de todos los negocios legales que estén relacionados directa o indirectamente con el mencionado objeto.

Observaciones:

Las comunicaciones a los accionistas se efectúan mediante correo certificado en tanto ellos sean conocidos por el consejo administrativo, en caso contrario se efectúan mediante publicación en un órgano oficial de publicación.

No. TB: 17255

Fecha TB: 28.08.2007

Fecha de los estatutos:

28.08.2007

Organo de publicación:

Periódicos estatales

Datos sobre la Administración

Hasler, Markus Manfred, StA: Liechtenstein, 9491 Ruggell

Función: Miembro del consejo administrativo

Tipo de firma: Firma individual

Consorcio Treuhandanstalt, 9491 Ruggell

Función: Interventoría

Este extracto del Registro Público del Principado de Liechtestein no tiene validez alguna si a un lado de él no aparece la autenticación original. El extracto contiene todas las entradas actualmente vigentes para esta compañía así como las entradas vencidas anuladas. Por solicitud especial se puede expedir también un extracto que contenga únicamente todas las entradas actualmente vigentes.

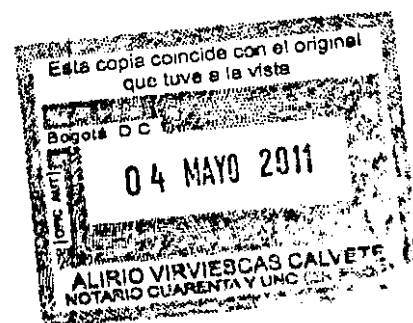
Vaduz, 11.03.2011 08:55 SC2

Extracto
Autenticado

Marina KINDLE
(firma)

[Sello:]

REGISTRO PUBLICO Y DE LA PROPIEDAD
DEL PRINCIPADO DE LIECHTENSTEIN



APOSTILLE

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Principado de Liechtenstein
Este documento público
2. Está firmado por: Señora Marina Kindle
3. En su calidad de: Funcionaria Administrativa
4. Y lleva el sello oficial: del Registro Público y de la Propiedad del Principado de Liechtenstein

Certificado

5. En: 9490 Vaduz
6. El día: 11 de Marzo de 2011
7. Por: La Cancillería del Gobierno en Vaduz
8. Bajo el No. 11.02628
9. Sello:
PRINCIPADO DE LIECHTENSTEIN
PAGO DE IMPUESTO CHF 30,-
10. Firma:
Martina Düsel
Funcionaria de Administración

Handwritten signature and stamp: 03.03.2011 A 8:49

Handwritten signature and stamp: 06.03.2011 Adolf Watzke



Handwritten signature: A. Watzke

ADOLF WATZKE
Traductor Oficial
Res. 2433 Minjusticia

P A T E N T S

000013

CESION

El (los) suscrito (s)

ALEXANDROV, Eugeny Nikolaevich
LEMENOVSKI, Dmitry Anatoljevich
KOLLER, Zdenek

en consideración al pago de la suma de
(100,000 USD), que he(mos)
recibido, por el presente documento cedo
(cedemos) a TCTM LIMITED

una compañía constituida de conformidad con las
leyes de

con oficinas en Industriestrasse 26 9491 Ruggell,
Liechtenstein

todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada

COMPOSICIONES PARA DISMINUIR LA VISCOSIDAD DE
PETRÓLEO QUE DESPRENDE GAS PARA ESTIMULAR
LA CAPA PRODUCTIVA DE UN YACIMIENTO DE
PETRÓLEO

EL CESIONARIO firma también el presente y
declara que acepta dicha cesión

Dado y firmado hoy 14/03/2011

en

Inventors

ALEXANDROV, Eugeny Nikolaevich

KOLLER, Zdenek

Assignee

ASSIGNMENT

The undersigned

ALEXANDROV, Eugeny Nikolaevich
LEMENOVSKI, Dmitry Anatoljevich
KOLLER, Zdenek

in consideration of the sum of
(100,000 USD), the receipt of which
is hereby acknowledged, by these presents do sell,
assign and transfer unto TCTM LIMITED

a corporation organized under the laws of

having a place of business at Industriestrasse 26
9491 Ruggell, Liechtenstein

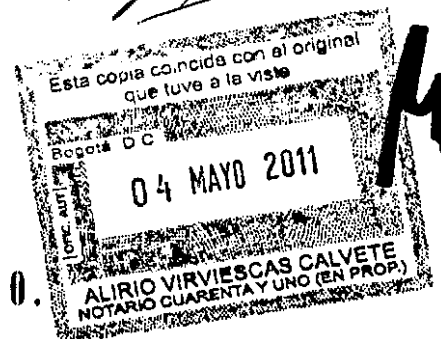
all rights and title to the invention related to
GAS EVOLVING OIL VISCOSITY DIMINISHING
COMPOSITIONS FOR STIMULATING THE PRODUCTIVE
LAYER OF AN OIL RESERVOIR

THE ASSIGNEE signs these presents and declares
that accepts the aforesaid assignment

Given an signed this 14/03/2011

in

LEMENOVSKI, Dmitry Anatoljevich



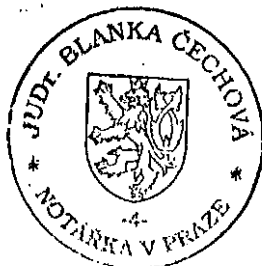
CASTELLANOS & Co.

INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM
CALLE 94 A No. 7 A - 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 7 560770 / FAX (57 1) 755 0158
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
info@castellanosyco.com

Ověření - legalizace

Běžné číslo ověřovací knihy: O - 645/2011
 Ověřuji, že: ALEXANDROV EVGENY
 NAR. 28.01.1937 BYTEM DLE
PROHLAŠENÍ KATKHAVAKOE SHOSSE 16,
MOSCOW, RUSSKO
 je HOZ totožnost byla zjištěna z středního průkazu, tuto
 listinu přede mnou vlastnoručně podepsal.

V Praze dne 14-03-2011



Ověření - legalizace

Běžné číslo ověřovací knihy: O - 652/2011
 Ověřuji, že: DMITRY LEMENOVSKIY
 NAR. 07.02.1946 BYTEM DLE
PROHLAŠENÍ PUBLICKÝM
SHRŮČE 16, MOSCOW, RUSSKO
 je HOZ totožnost byla zjištěna z středního průkazu, tuto
 listinu přede mnou vlastnoručně podepsal.

V Praze dne 14-03-2011



Ověření - legalizace

Běžné číslo ověřovací knihy: O - 659/2011
 Ověřuji, že: ING. ZDENĚK KOLLER
 NAR. 22.03.1955 TRVALE
BYTEM PRAHA 5 - STODOLKY
KOVÁŘOVA 1166/30
 je HOZ totožnost byla zjištěna z středního průkazu, tuto
 listinu přede mnou vlastnoručně podepsal.

V Praze dne 14-03-2011



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Česká republika
 Czech Republic
 Tato veřejná listina
 This public document

JUDr. Blanka Čechová

2. byla podepsána
 has been signed

notářka

3. jehož funkce
 acting in the capacity of

JUDr. Blanka Čechová

4. opatřena razítkem
 bears the seal/stamp of

notářka v Praze

OVĚŘENO
CERTIFIED

5. v Praze
 at Prague

6. dne 22. 3. 2011
 date

7. Ministerstvo spravedlnosti ČR
 Ministry of Justice of the Czech Republic

2387/2011

razítko:
 stamp/stamp:

10. Podpis:
 Signature / Veronika Lindová



CERTIFICADO NOTARIAL INVENTORE(S)

Yo, Notario Público, CERTIFICO que el

14/03/2011

de

Compareció (eron) ante mi

ALEXANDROV, Eugeny Nikolaevich
LEMENOVSKI, Dmitry Anatoljevich
KOLLER, Zdenek

a quien(es) conozco y de quien (es) me consta
que tiene (n) capacidad legal y reconoció(eron)
como suya (s) la (s) firma (s) que aparece (n)
en el documento anterior, cuyo contenido
ratificó(aron)

Doy fé,

Firmado en

NOTARIO PUBLICO

NOTARIAL CERTIFICATE INVENTOR(S)

I, a Notary Public, CERTIFY that on

14/03/2011

before me personally appeared

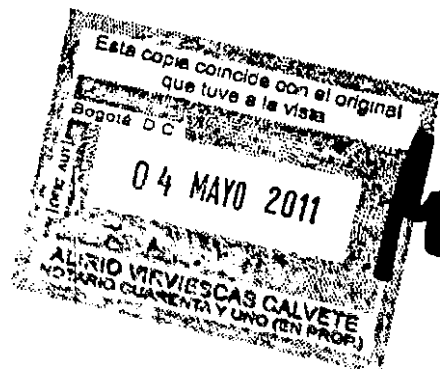
ALEXANDROV, Eugeny Nikolaevich
LEMENOVSKI, Dmitry Anatoljevich
KOLLER, Zdenek

to me known and known to me to be of legal
capacity and acknowledge his (their) signature (s)
appearing on the foregoing instrument and ratified
the same.

I attest,

Signed in

NOTARIO PUBLICO



CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A - 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 7 560770 / FAX (57 1) 755 0158
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
info@castellanosyco.com

Traducción certificada de la lengua checa**Autenticación – Legalización**

Número corriente del Libro de Legalizaciones:

O-645/2011-Certifico y doy fe de que: **el Sr. ALEKSANDROV EUGENY,-****NACIDO EL 28 DE ENERO DE 1937, DOMICILIADO, SEGÚN DECLARA, EN VARSHAVSKOE SHOSSE 16, MOSCÚ, RUSIA,-**

quien se identificó debidamente con su documento de identidad oficial válido, ha firmado el presente documento ante mí, habiendo estampado su firma autógrafa.

Dado en Praga, a **14-03-2011***Firma ilegible*Sello redondo con inscripción siguiente:

JUDr. (Doctora en Derecho) BLANKA ČECHOVÁ

* NOTARIO EN PRAGA * -4-

Autenticación – Legalización

Número corriente del Libro de Legalizaciones:

O-652/2011-Certifico y doy fe de que: **el Sr. DMITRY LEMENOVSKIY,- NACIDO EL 07 DE FEBRERO DE 1946, DOMICILIADO, SEGÚN DECLARA, EN RUBLEVSKOE SHOSSE 16, MOSCÚ, RUSIA,-**

quien se identificó debidamente con su documento de identidad oficial válido, ha firmado el presente documento ante mí, habiendo estampado su firma autógrafa.

Dado en Praga, a **14-03-2011***Firma ilegible*Sello redondo con inscripción siguiente:

JUDr. (Doctora en Derecho) BLANKA ČECHOVÁ

* NOTARIO EN PRAGA * -4-

Autenticación – Legalización

Número corriente del Libro de Legalizaciones:

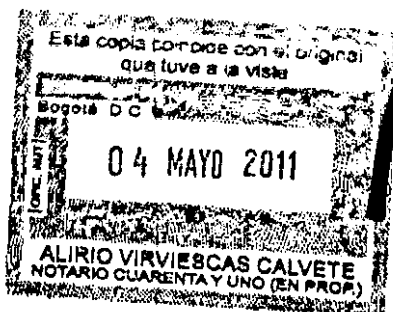
O-659/2011-Certifico y doy fe de que: **el Sr. ING. ZDENĚK KOLLER,- NACIDO EL 22 DE AGOSTO DE 1955, CON DOMICILIO PERMANENTE EN PRAGA 5 – STODŮLKY, KOVÁŘOVA 1166/3A-**

quien se identificó debidamente con su documento de identidad oficial válido, ha firmado el presente documento ante mí, habiendo estampado su firma autógrafa.

Dado en Praga, a **14-03-2011***Firma ilegible*Sello redondo con inscripción siguiente:

JUDr. (Doctora en Derecho) BLANKA ČECHOVÁ

* NOTARIO EN PRAGA * -4-



*Traducción certificada de la lengua checa***APOSTILLE**

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. **República Checa**
Czech Republic

El presente documento público
This public document

2. ha sido firmado por... JUDr. Blanka Čechová...
Has been signed
3. quien actúa en calidad de ...Notario...
acting in the capacity of
4. y está revestido del sello de... JUDr. Blanka Čechová...
bears the seal/stamp of ...Notario en Praga...

**CERTIFICADO
CERTIFIED**

5. En Praga
at Prague

6. en fecha de...22.3.2011...
date

7. **Ministerio de Justicia de la República Checa**
Ministry of Justice of the Czech Republic

8. Bajo el número...2787/2011
N°

9. Timbre fiscal/Sello:
duty stamp/stamp:

10. Firma
Signature

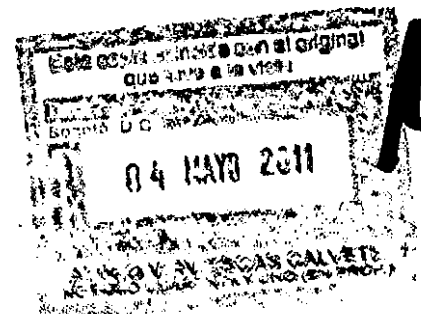
Veronika Lindová
firma

Sello redondo con inscripción siguiente:

Ministerio de Justicia de la República Checa *33*

pegado el timbre fiscal de valor de 100 CZK (coronas checas) con inscripción siguiente:

TIMBRE FISCAL REPUBLICA CHECA 100 Kč (coronas checas)

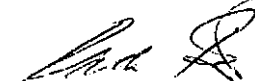


Tlumočnická doložka :

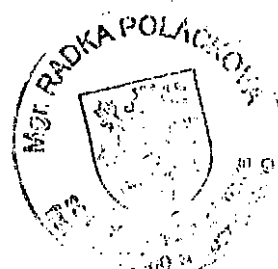
Stvrzuji jakožto tlumočnice z jazyka francouzského a španělského jmenovaná rozhodnutím Krajského soudu v Praze čj. Spr.4107/98 ze dne 2. února 1999, že překlad souhlasí s originálním textem připojené listiny.

Tlumočnický úkon je zapsán pod poř. číslem *169/2479/2011* deníku.

V Praze, dne *4. 4. 2011*



Mgr. Radka Poláčková
soudní tlumočnick z jazyka francouzského a španělského

**Cláusula del intérprete :**

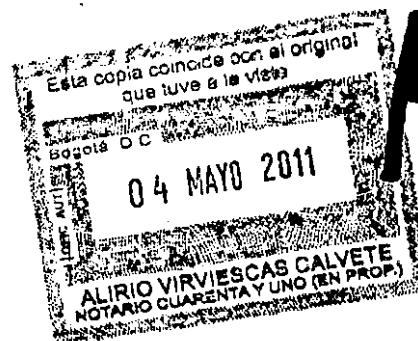
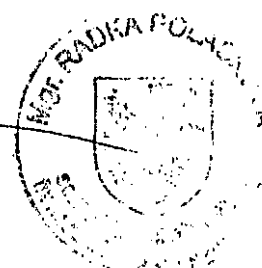
Certifico como traductora jurada de la lengua española y francesa nombrada por el Tribunal Regional de Praga, Número del expediente: Spr.4107/98, decisión del 2 de febrero de 1999, que la traducción es fiel al texto original del documento adjunto.

La traducción está anotada en el Diario del Intérprete con el número de orden *169/2479/2011*

En Praga, el día de *4. 4. 2011*



Mgr. Radka Poláčková
intérprete jurada de lenguas francesa y española



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 April 2010 (22.04.2010)(10) International Publication Number
WO 2010/043239 A1

(51) International Patent Classification:

E21B 43/243 (2006.01) C09K 8/92 (2006.01)
E21B 36/00 (2006.01) E21B 43/24 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2008/008725

(22) International Filing Date:

15 October 2008 (15.10.2008)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(71) Applicant (for all designated States except US): TCTM
LIMITED [LI/LI]; Industriestrasse 26, FL-9491 Ruggell
(LI).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): ALEXANDROV,
Eugeny Nikolaevich [RU/RU]; Varshavskoe Shosse,
House no. 16, flat 252, Moscow, 117 105 (RU).
LEMENOVSKI, Dmitry Anatoljevich [RU/RU];
Rublevskoe Shosse, House no. 16, corp. 2, flat 65,
Moscow, 121 467 (RU). KOLLER, Zdenek [CZ/CZ];
KovaroVa 166/3A, 155 00 Prague 5 (CZ).(74) Agent: WINTER BRANDL FÜRNIS HÜBNER
ROSS POLTE; Alois-Steinecker-Strasse 22, 85354
Freising (DE).(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

[Continued on next page]

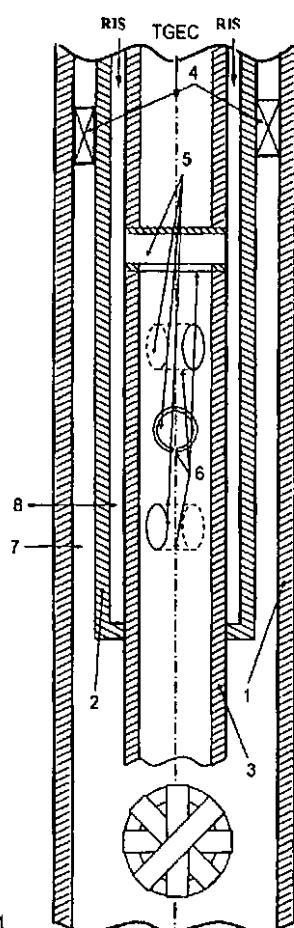
(54) Title: GAS EVOLVING OIL VISCOSITY DIMINISHING COMPOSITIONS FOR STIMULATING THE PRODUCTIVE
LAYER OF AN OIL RESERVOIR

Fig. 1

(57) Abstract: The invention is directed to a chemical system of gas evolving oil viscosity diminishing compositions (GEOVDC) for stimulating the productive layer of an oil reservoir, that is to chemical compositions for a thermochemical treatment of an oil reservoir, more specifically for initiating a chemical reaction in the productive layer zone of the oil reservoir to produce heat and evolve gases so that the extraction of oil (petroleum) is improved. The invention is further directed to a method of thermochemically treating an oil reservoir by means of this chemical system, and to an apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir.

WO 2010/043239 A1



HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **Designated States** (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

Specification**Gas evolving oil viscosity diminishing compositions for stimulating the productive layer of an oil reservoir****Background of the invention**

5 The invention is directed to a chemical system of gas evolving oil viscosity diminishing compositions (GEOVDC) for stimulating the productive layer of an oil reservoir, that is to chemical compositions for a thermochemical treatment of an oil reservoir, more specifically for initiating a chemical reaction in the productive layer zone of the oil reservoir to produce heat and evolve gases so that the extraction of
10 oil (petroleum) is improved. The invention is further directed to a method of thermochemically treating an oil reservoir by means of this chemical system, and to an apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir.

The extraction of petroleum from an oil reservoir usually starts with recovery methods using underground pressure in the oil reservoir which will force the oil to
15 the surface. Over the lifetime of the oil well the pressure decreases, and it becomes necessary to use other extraction methods such as using pumps or injecting water, natural gas or other gases into the oil well to bring the oil to the surface. After these recovery methods are no longer effective the oil reservoir usually still contains considerable amounts of petroleum being enclosed in small
20 cavities or pores of the rock or sand formations.

To recover also these remaining amounts of petroleum tertiary oil recovery methods are used which mainly have the aim to reduce the viscosity of the petroleum. One common method is to inject hot steam into the oil well to heat the petroleum and thus to reduce its viscosity. This method, however, is efficient only
25 up to a depth of about 1 km as otherwise the hot steam will be cooled down before reaching the pay zone. Further, with this method up to 3 to 5 months of injecting hot steam are necessary to heat up the pay zone. Alternatively, surfactants or solvents can be injected into the oil well to leach out the petroleum. These methods however, have the disadvantages that the extracted petroleum will be

contaminated by these chemicals so that additional efforts and costs are necessary to recover the petroleum.

A further tertiary oil recovery method is characterized in that a chemical reaction is initiated in the pay zone of the oil reservoir to produce hot gases which heat up the oil in the pay zone to reduce its viscosity and to support oil recovery by increasing the pressure in the oil well.

In the Russian patent applications RU 2 100 583 C1, RU 2 126 084 C1 and RU 2 153 065 C1 are disclosed fuel and oxidizing compositions (FOC) being able to produce hot gases after initiating a chemical reaction. These compositions are intended to be introduced into the oil well of an oil reservoir for a thermochemical treatment of the pay zone. These chemical compositions are aqueous solutions containing large amounts of up to 60 % by mass or more of ammonium nitrate, NH_4NO_3 . The other components of these FOC are for instance glycerin, nitric acid, carbamide, potassium permanganate, acetic acid, isopropyl metacarborane and acetylsalicylate. After injection of the FOC into the oil well it is ignited by initiating a fuse explosion. The decomposition of 1 kg of FOC results in emitting a quantity of heat of about 500-1000 kcal.

These FOC contain an excess of oxygen and hence have a substantial oxidizing character, so that with the admixture of petroleum an explosive composition is created. Further, aqueous solutions containing large amounts of ammonium nitrate are explosive if the water content is below a critical amount of about 16-18 % by mass. Hence, in view of a safety handling of such compositions the water content is usually above 26-28 % by mass. However, with increasing water contents it becomes more and more difficult to achieve a stable reaction with a high output of heat.

In the RU 2 194 156 C1 the FOC contains mainly the reaction product of nitric acid with an alkanolamine, alkyl amine or alkyl polyamine and up to 2.0 to 35.0 % by mass of an inorganic nitrate such as ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate or calcium nitrate. With such composition a more safety handling was achieved as the amount of ammonium nitrate could be reduced substantially.

However, with the usual way of igniting the FOC by means of a fuse explosion, for safety reasons a mass of maximum 1 to 2 tons can be ignited only. After decomposition of the FOC feed with a mass of 1 to 2 tons the whole operation of the FOC delivery and initiating charge insertion has to be repeated so that at an oil well with a depth of 1 to 2 km not more than about 10 tons of FOC can be reacted per day. If the oil well depth is about 3 to 4 km the amount of FOC to be reacted per day with this method decreases to about 5 tons. Hence, the extent of heating the pay zone and thus the efficacy of this method is limited.

It is therefore the object of the present invention to provide improved materials and an improved method to overcome the limitations of the prior art by considerably increasing the amount of heat generated in the pay zone of an oil well and thus allowing a profitable exploration of oil reservoirs. A further object of the present invention is to provide an apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir.

Summary of the invention

The above object is solved by providing a chemical system for thermally treating an oil reservoir by initiating a chemical reaction in a pay zone of the oil reservoir, wherein the chemical system comprises at least the following two compositions:

a thermal gas emitting composition (TGEC) being an aqueous solution or suspension comprising at least one compound selected from the group consisting of hydrazine nitrate, 1,1-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate, guanidine nitrate, formamide nitric acid adduct, acetamide nitric acid adduct, acetonitrile nitric acid adduct, urea nitric acid adduct, ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate, calcium nitrate, mono, di and tri C₁₋₅ alkyl amine nitrates, mono, di and tri C₁₋₅ alkanol amine nitrates, C₂₋₆ alkylene diamine mono and dinitrates and poly C₁₋₅ alkylene polyamine polynitrates; and

a reaction initiator stabilizer (RIS) being a liquid and comprising at least one compound selected from the group consisting of:

- metal borohydrides MBH₄, wherein M is Li, Na or K;

- aminoboranes $(R^1R^2R^3)N \cdot BH_3$, wherein R^1 , R^2 and R^3 are independently hydrogen or C_{1-10} alkyl, or wherein R^1 is an aryl or pyridine with up to 10 carbon atoms and R^2 and R^3 are hydrogen;
- dialkylaluminates $MAIH_2R^1R^2$, wherein M is Li, Na or K, and R^1 and R^2 are independently C_{1-10} alkyl;
- aminoalanes $(R^1R^2R^3)N \cdot AlH_3$, wherein R^1 , R^2 and R^3 are independently hydrogen or C_{1-10} alkyl; and
- aluminum or aluminum alloys with magnesium.

In the present invention two different compositions are used to initiate chemical reactions in the oil reservoir, especially in the pay zone of the oil well. These two compositions are introduced separately into the oil well such that they come into contact at the place, where the chemical reaction should take place. This or these reactions are mainly exothermic reactions producing large amounts of heat and gases increasing the temperature of the petroleum such that the viscosity of the petroleum is reduced and its extraction is improved. As a further result of the reactions the pressure in the pay zone increases so that the recovery of the petroleum is supported. Moreover, the increased pressure creates fractures in the formation so that recovery of the petroleum is further supported.

The first composition is designated as a "thermal gas emitting composition (TGEC)" and contains the main quantity of the chemical compounds producing hot gases after a chemical reaction is initiated. The second composition is designated as a "reaction initiator stabilizer (RIS)" and has the function of initiating and maintaining the heat and gas producing reaction(s). The TGEC and the RIS are both liquids which can be introduced into the oil reservoir by means of pumps. If the used compounds are not liquid as such they are used as solutions or suspensions in an appropriate solvent. If the TGEC and the RIS are suspensions their viscosity is such that they still are pumpable and can be pumped into the oil well with a rate of up to 4-8 liters per second.

Specific examples of compounds which can be used for the TGEC are mono-, di- and triethanolamine nitrates, mono-, di- and triethylamine nitrates, polyethylene

polyamine polynitrates, ethylene diamine mononitrate, ethylene diamine dinitrate, alkylidene diamine mono- and dinitrates.

For the TGEC it is preferred to use an aqueous solution or suspension comprising at least one compound selected from the group consisting of hydrazine nitrate,

- 5 1,1-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate, guanidine nitrate, formamide nitric acid adduct, acetamide nitric acid adduct, urea nitric acid adduct and acetonitrile nitric acid adduct.

- 10 The TGEC is preferably the reaction product of reacting nitric acid with the respective amino compounds like reacting hydrazine with nitric acid such that hydrazine nitrate is obtained. By reacting nitric acid with these amino compounds the respective nitrate compounds or nitric acid adducts are obtained.

- 15 If the TGEC contains one or more of ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate or calcium nitrate these nitrates are contained in the TGEC with not more than 50 % by mass, preferably not more than 30 % by mass.

The pH value of the TGEC is preferably about 3 to 14 depending on the RIS and TGEC compositions. It is further preferred that the mixture of TGEC and RIS has a pH value <7.

- 20 For the above mentioned aminoboranes, dialkylaluminates and aminoalanes it is preferred that the alkyl moieties R¹, R² and R³ are methyl or ethyl.

- 25 If aluminum or an aluminum alloy with magnesium is used for the RIS the aluminum or aluminum alloy can be used as a fine dispersed, pyrophoric material preferably having a particle size of about 1 µm or less and/or in the form of granules preferably having a particle size of about 0.1 to 5 mm, more preferably 1 to 2 mm.

If the temperature in the oil well has reached about 250-300 °C a suspension of such granular aluminum or aluminum alloy with magnesium in an organic solvent can be introduced into the oil well.

The aluminum is oxidized in an exothermic reaction to give aluminum oxide wherein 5 kg of Al produce a thermal energy of about 50,000 Kcal. For example, to increase the temperature of 1 kg of the productive layer formation by 100 °C a thermal energy of about 20 Kcal is to be provided, wherein increasing the
5 temperature of 1 kg of petroleum by 100 °C requires a thermal energy of about 50 Kcal.

The oxidation of aluminum results in formation of aluminum oxide particles which deposits in the fractures formed in the pay zone to hold them open so that oil extraction is further improved.

- 10 For preparing the solution or suspension of the RIS any appropriate solvent may be used. In dependence of the materials used as the RIS such appropriate solvent may be water or an organic solvent selected from the group consisting of petrol, ligroin, white spirit, kerosene and naphtha. If, for instance, metal borohydrides or aminoboranes are used for the RIS water with a pH value >7 can be used as a
15 solvent. For achieving such pH value ammonia or an alkali metal hydroxide can be added. If a material is used which reacts with water one or more of the above organic solvents may be used.

- At the beginning of a thermochemical treatment of an oil well RIS is usually used with about 5-7 % by mass with respect to the mass of TGEC injected into the oil
20 well. After the chemical reactions are initiated it is sufficient to use about 1 % by mass of RIS with respect to the mass of TGEC. With the chemical system of the present invention it is possible to react up to several hundred tons of material per day in the pay zone of an oil reservoir, being about 50-100 times the amount of material which can be reacted per day with the systems and methods known so
25 far. This can be achieved by continuously pumping the TGEC into the oil well and by separately pumping the RIS into the oil well, wherein the RIS can be pumped continuously or intermittently. In case the temperature at the place of reaction is in or above the range of about 200-300 °C the introduction of the RIS can be
30 interrupted as at such temperatures the TGEC will react stable and without an additional ignition. Below about 180-200 °C the injection of RIS must be resumed.

In contrast to the FOC used in the prior art, the TGEC of the present invention does not contain an excess of oxygen and thus has no oxidizing character so that no explosive composition is created with the admixture of petroleum. The decomposition of 1 kg of TGEC results in emitting a quantity of heat of about
5 1000-3200 kcal.

With the chemical system of the present invention it is possible to produce more heat per time and thus to improve efficiency of the oil recovery process as it is the first time that a stable and continuous reaction can be maintained by continuously pumping reactive materials into an oil well. Until now it was the general opinion
10 that it is not possible to initiate and maintain a stable and continuous reaction of such huge amounts of reactive materials in an oil well. With GEOVDC of the present invention it becomes further possible to recover petroleum also from oil reservoirs containing mainly high viscous petroleum which could not be efficiently recovered with the methods known so far.

15 In a preferred embodiment of the present invention the RIS or TGEC can additionally contain one or more soluble metal salts of Mn, Fe, Cr, Co, Ni or V. These metals are able to catalyze an oxidation of the petroleum, so that additional heat can be produced. These metal salts are contained in the RIS in an amount of not more than 10 % by mass with respect to the total mass of the RIS.

20 Especially preferred metal salts are $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , K_2MnO_4 , K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, NH_4VO_3 , NaVO_3 and KVO_3 .

Following is given an overview of preferred ratios of the components contained in the GEOVDC comprising the TGEC and RIS wherein the ratios are expressed as
25 % by mass related to the combined mass of reagents contained in the TGEC and RIS, yet without the solvents used for preparing the respective solutions or suspensions.

Table

The TGEC compounds: 1. hydrazine nitrate 2. 1,1-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate 3. guanidine nitrate 4. formamide nitric acid adduct 5. acetamide nitric acid adduct 6. acetonitrile nitric acid adduct 7. urea nitric acid adduct	30 – 70 % by mass
The TGEC compounds: 1. Mono-, di- and triethanolamine nitrates 2. Mono-, di- and tri C₁₋₅ alkyl amine nitrates, such as Mono-, di- and triethylamine nitrates 3. Polyethylene-polyamine polynitrate 4. C₁₋₅ alkylidene diamine mono- and dinitrate, such as Ethylenediamine mononitrate or Ethylenediamine dinitrate	if present at least 10 % by mass
The RIS compounds: 1. metal borohydrides MBH₄ 2. aminoboranes (R¹R²R³)N·BH₃ 3. dialkylaluminates MAIH₂R¹R² 4. aminoalanes (R¹R²R³)N·AlH₃ 5. aluminum or aluminum alloys with magnesium.	1 – 10 % by mass 0.5 – 5 % by mass 1.5 – 7 % by mass 3 – 10 % by mass 0.3 – 70 % by mass
Soluble salts of Mn, Fe, Cr, Co, Ni or V	1 – 4 % by mass
Ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate, calcium nitrate	0 – 50 % by mass

The method according to the present invention for increasing the amount of heat generated in the pay zone of an oil well and thus allowing a profitable exploration of oil reservoirs is characterized in that the above described chemical system is

5 used wherein the thermal gas emitting composition (TGEC) and the reaction initiator stabilizer (RIS) are separately introduced into the oil reservoir and are contacted in the pay zone of the oil reservoir to initiate a chemical reaction producing heat and gases.

It is preferred to introduce the TGEC continuously into the oil reservoir and to introduce the RIS simultaneously with the TGEC and in a continuous or intermittent way.

With the method of the present invention the TGEC and RIS can be pumped into
5 the oil reservoir with a rate of about 4-8 liters per second.

A specific embodiment of the method according to the present invention comprises the steps of:

- 10 a) introducing granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy as the RIS into an oil well of the oil reservoir and keeping the granules in a reaction chamber located in the oil well;
- b) introducing the TGEC into the oil well so that it contacts the granules kept in the reaction chamber for initiating and maintaining a thermochemical reaction producing heat and gases;
- c) passing the produced hot gases into the pay zone of the oil reservoir;
- 15 d) shifting the thermochemical reaction into the pay zone of the oil reservoir by allowing the granules to enter into the pay zone; and
- e) contacting the granules in the pay zone with the TGEC introduced into the oil well.

In the above method the reaction chamber is located in or adjacent to the pay
20 zone of the oil reservoir. The exact location of the reaction chamber depends on the construction of the apparatus used and of the construction of the oil well. Practically, the reaction chamber may extend up to 500-600 m above the pay zone and may even extend several meters to several tens of meters below the pay zone.

25 A preferred TGEC compound for reacting with the granules of aluminum or aluminum/magnesium alloy is urea nitric acid adduct, the reaction product of urea with nitric acid.

The pH value in the reaction chamber is in the range of pH 3-14, wherein a pH of about 3-4 is preferred as then the hydrogen gas produced by the thermochemical

reaction is oxidized to H_2O so that the amount of produced heat is increased by about 30 %.

In the step of shifting the thermochemical reaction into the pay zone the thermochemical reaction and thus the granules are shifted into fractures being present in the pay zone. This allows a direct heating of the surrounding of the fractures so that the fractures can be increased with respect to their length and volume.

This step of shifting the thermochemical reaction into the pay zone is preferably carried out when the pay zone is heated up to about 300 °C.

10 The method according to the present invention may further comprise a step of contacting the granules in the pay zone with at least one strong oxidizing agent such as potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$. These strong oxidizing agents support the production of large amounts of energy and of solid metal oxides like Al_2O_3 which function as proppants (propping agents) to hold the fractures open.

15 When in the pay zone sufficient high temperature and pressure are reached and hydrogen is present as result of the reaction of the aluminum or aluminum/magnesium alloy with the TGEC the petroleum in the oil reservoir is subjected a hydrocracking process.

20 With such hydrocracking process the viscosity of the petroleum in the treated oil reservoir is considerably reduced as in addition to the increased temperature in the pay zone the more complex hydrocarbon molecules are broken down to simpler hydrocarbon molecules.

Such hydrocracking process may be further supported by adding suitable metal catalysts such as metal salts of Mn, Fe, Cr, Co, Ni or V.

25 A large number of oil wells, especially older oil wells, are contaminated or damaged by to high contents of water. With the method of the present invention using aluminum or aluminum/magnesium alloys the amount of water present in the oil well can be reduced. During reaction of the aluminum or aluminum/magnesium alloys under alkaline conditions water is consumed. Further, the metal hydroxides

resulting from the reaction of aluminum or aluminum/magnesium alloys have the characteristic of adsorbing or bonding water like in the form of water of crystallization.

It is also possible to achieve a thermal cracking of the petroleum by further
5 increasing the temperature in the pay zone. However, the process of hydro-cracking as described above is preferred as it is more effective and it reduces the amount of water present in the pay zone.

This hydrocracking process in the pay zone of an oil well has never been described before. It is a very effective method of a thermochemical treatment of an
10 oil reservoir and thus allows profitable exploration of oil reservoirs.

In another specific embodiment of the method according to the present invention the TGEC and RIS are introduced in form of fluid layers being separated by layers of a spacer fluid. With this method it becomes possible to introduce the TGEC and RIS into the oil well through one tubing and still achieve a separate but continuous
15 supply of TGEC and RIS.

A further embodiment of the method according to the present invention comprises the steps of:

- a) introducing granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy as the RIS into an oil well of the oil reservoir and keeping the granules in a first reaction
20 chamber located in the oil well;
- b) introducing a first TGEC into the oil well so that it contacts the granules kept in the first reaction chamber for initiating and maintaining a thermochemical reaction producing thermal energy and heating up the walls of the first reaction chamber;
- 25 c) introducing a second TGEC into the oil well such that it comes in contact with the heated walls of the first reaction chamber and is ignited;
- d) passing the ignited TGEC to a second reaction chamber where the TGEC reacts under production of heat and gases; and
- e) passing the produced hot gases into the pay zone of the oil reservoir.

In this specific embodiment an apparatus may be used comprising a heat-resistant beaker with a perforated bottom at the lower end of a tubing being inserted into the oil well, so that the RIS granules will be kept in the beaker and can be contacted with the first TGEC introduced in this tubing. The section of the tubing with the
5 attached beaker forms the first reaction chamber and will be heated by the thermochemical reaction. The second TGEC will be passed along the outside of this tubing section and thus will be heated to a temperature being sufficiently high to induce ignition of the second TGEC.

In this method the beaker should be of such resistance that it withstands the
10 chemical and thermal conditions during the thermochemical treatment. In contrast thereto, if the above method further comprises a shifting of the thermochemical reaction into the pay zone this beaker may be fabricated of a material which gradually disintegrates under the chemical and thermal conditions. Such material may be aluminum or an aluminum/magnesium alloy, for instance, which will react
15 with the TGEC provided to the beaker or which will burn down at high temperatures.

The apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir according to the present invention are characterized in that they allow a separate introduction of the thermal gas emitting composition (TGEC) and the reaction
20 initiator stabilizer (RIS) described above and the contacting of the TGEC and RIS in or near the pay zone of the oil well to be treated. Such apparatus comprise:

an outer tubing inserted in a casing of the oil well such that an outer annular space between the outside of the outer tubing and the inside of the casing is provided, wherein the lower end of the outer tubing is located in or above the
25 pay zone of the oil well;

a packer being positioned above the lower end of the outer tubing and sealing the outer annular space;

an inner tubing inserted in the outer tubing, such that an inner annular space between the outside of the inner tubing and the inside of the outer tubing is
30 provided, wherein the inner tubing allows the supply of one of the TGEC or RIS to the pay zone and the inner annular space allows the supply of the other one

- of the TGEC or RIS to the pay zone, and wherein the lower end of the inner tubing is located in or above the pay zone;
- wherein at least one of the lower end of the outer tubing and the lower end of the inner tubing is located in the pay zone of the oil well; and
- 5 a mixing device contacting the TGEC and the RIS in the pay zone of the oil well.

The mixing device of such apparatus can be embodied by a sealed lower end of the outer tubing being located above the lower end of the inner tubing but below the packer; and openings in the inner tubing allowing a fluid exchange between

10 the inner annular space and the inner tubing, wherein the openings are located at a distal section of the inner tubing but above the lower end of the outer tubing.

These openings are preferably embodied as slot jet nozzles being tubular connecting passages extending diagonal through the inner tubing and comprising a slot.

- 15 These slots are preferably formed in a lower half of the tubular connecting passages.

In a specific embodiment of such apparatus a beaker is inserted in the inner tubing below the openings in this tubing, wherein this beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the mixed fluids but not of granular material

20 supplied with the RIS through the inner tubing. That is, the openings in the bottom have a smaller diameter than the granules supplied with the RIS.

Such beaker can be made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy if it is intended that the beaker has a limited lifetime during the thermochemical treatment so that after a predetermined time the granules are no longer kept in the

25 oil well but are forced into the pay zone and into the fractures formed therein.

In another specific embodiment of an apparatus according to the invention is arranged at least one turbine mixing device in the inner tubing below the openings in the tubing, wherein the turbine mixing device comprises a shaft being supported by means of at least one plain bearing and carrying turbine vanes and mixing

vanes. The plain bearing additionally comprises openings allowing the passage of the fluids flowing through the inner tubing. Further, the turbine vanes transmit energy from the flowing fluids to the shaft to rotate the shaft with the attached mixing vanes and thus to mix the fluids. With such turbine mixing device the
5 mixing can be improved compared to the above described slot jet nozzles.

In the apparatus according to the present invention the mixing device may further be embodied by the lower end of the inner tubing being located above the lower end of the outer tubing; and by at least one turbine mixing device being arranged in the outer tubing below the lower end of the inner tubing, wherein the turbine
10 mixing device comprises a shaft being supported by means of at least one plain bearing and carrying turbine vanes and mixing vanes. Additionally, the plain bearing comprises openings allowing the passage of the fluids flowing through the inner tubing. The turbine vanes transmit energy from the flowing fluids to the shaft to rotate the shaft with the attached mixing vanes so that the fluids are mixed.

15 For a stable support of the shaft the above described turbine mixing devices comprise preferably two plain bearings.

In case more than one turbine mixing device is arranged in the apparatus described above the mixing can be further improved if consecutive turbine mixing devices have opposite directions of rotation.

20 The mixing device for the apparatus according to the present invention may alternatively be embodied by the lower end of the inner tubing being located above the lower end of the outer tubing; and by a beaker inserted in the lower end of the inner tubing, wherein the beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the fluids supplied through the inner tubing except the granular
25 material supplied with the RIS.

As already mentioned above, such beaker can be made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy.

An alternative embodiment for an apparatus according to the present invention comprises:

a tubing inserted in a casing of the oil well such that an annular space between the outside of the tubing and the inside of the casing is provided, wherein a lower end of the tubing is located in or above the pay zone of the oil well;

5 a packer being positioned above the lower end of the tubing and sealing the annular space;

a beaker inserted in the lower end of the tubing, the beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the TGEC and RIS but not of granular material supplied with the RIS through the tubing.

Also this beaker can be made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy.

10 With such apparatus a separate supply of TGEC and RIS is achieved by pumping the fluids in form of fluid layers through the tubing. To avoid mixing and reaction of the TGEC and RIS layers before reaching the pay zone a layer of a spacer fluid is arranged between the layers of TGEC and RIS.

In the different apparatus described above the packer may comprise sensing
15 elements for measuring the temperature of the packer and the pressure under the packer. This allows a better control of the thermochemical treatment process.

The different apparatus described above may further comprise at least one reaction chamber in which the TGEC and RIS are reacted.

With respect to the apparatus and methods of the present invention preferred
20 embodiments are described in the following, wherein references to the enclosed figures are made, wherein:

Fig. 1 shows an apparatus according to a first preferred embodiment of the invention;

Fig. 2 shows an apparatus according to a second preferred embodiment of the
25 invention;

Fig. 3 shows an apparatus according to a third preferred embodiment of the invention;

Fig. 4 shows an apparatus according to a fourth preferred embodiment of the invention;

Fig. 5 shows an apparatus according to a fifth preferred embodiment of the invention; and

- 5 Fig. 6 shows an apparatus according to a sixth preferred embodiment of the invention.

Apparatus according to the invention

Following are described apparatus for thermally treating an oil reservoir by separately introducing the thermal gas emitting composition (TGEC) and the
10 reaction initiator stabilizer (RIS) of the above described chemical system in an oil well of the oil reservoir.

An apparatus according to the present invention for performing such thermochemical treatment comprises:

- 15 an outer tubing inserted in a casing of the oil well such that an outer annular space between the outside of the outer tubing and the inside of the casing is provided, wherein the lower end of the outer tubing is located in or above the pay zone of the oil well;
- a packer being positioned above the lower end of the outer tubing and sealing the outer annular space;
- 20 an inner tubing inserted in the outer tubing, such that an inner annular space between the outside of the inner tubing and the inside of the outer tubing is provided, wherein the inner tubing allows the supply of one of the TGEC or RIS to the pay zone and the inner annular space allows the supply of the other one of the TGEC or RIS to the pay zone, and wherein the lower end of the inner
25 tubing is located in or above the pay zone;
- wherein at least one of the lower end of the outer tubing and the lower end of the inner tubing is located in the pay zone of the oil well; and
- a mixing device contacting the TGEC and the RIS in the pay zone of the oil well.

With such apparatus it is possible to separately supply the TGEC and the RIS through the oil well to the pay zone where the two compositions are mixed by means of a mixing device.

5 The mixing device of the apparatus further comprises at least one reaction chamber in which the TGEC and RIS are reacted.

10 The mixing device may be embodied by a sealed lower end of the outer tubing being located above the lower end of the inner tubing and below the packer and by openings in the inner tubing allowing a fluid exchange between the inner annular space and the inner tubing. These openings are located at a distal section of the inner tubing but above the lower end of the outer tubing.

15 One of the factors affecting the efficiency of the method for thermally treating an oil reservoir is the speed of heat production which depends on the mixing speed of the reagents and on their contact time in a reaction chamber. The contact time can be extended by increasing the length of the tubing below the openings. The tubing section below the openings is designated as a reaction chamber or reactor.

For embodiments where granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy are retained in a tubing (by means of a beaker with a perforated bottom, as will be described later) the part of the tubing filled with the granules can be designated as the reaction chamber or reactor.

20 Further, in case such granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy are deposited in fractures in the productive layer also the volumes of such fractures may be designated as a reaction chamber or reactor.

25 Different factors like the structure of the productive layer to be treated, the compositions of oil and natural gas in this productive layer, the oil well design, and, in particular, how far the packer is placed above the productive layer have an influence on what specific embodiment of an apparatus or a method according to the invention is best for an effective thermochemical treatment of the productive layer.

For instance, the packer cannot be placed too far from the heated productive layer, yet the packer at the same time cannot be heated up too much.

Therefore, different embodiments of an apparatus and a method for thermally treating an oil reservoir will be described in the following.

- 5 For instance, the apparatus according to a first and second embodiment comprise no movable parts and are thus most reliable. The apparatus according to a first embodiment, however, can be applied only in combination with a reaction chamber having a length of no less than 80-100 meters. At a length of only 10-15 m, the efficiency index of such apparatus is small.
- 10 If it is necessary to restrict the length of the reaction chamber to about 10-15 m the apparatus according to the second, third and fourth embodiment can be used as the mixing devices used therein have a higher efficiency. In these embodiments a part of no more than 10 % of the chemical energy supplied with the TGEC and RIS is used for rotating a turbine mixing device and thus for mixing the fluids.

15 **First embodiment of an apparatus**

- Fig. 1 shows a first embodiment of an apparatus for performing a thermochemical treatment of an oil reservoir. An outer tubing (2) having a diameter of about 2 7/8 inch (7.30 cm) is inserted in a casing (1) of an oil well such that an outer annular space (7) between the outside of the outer tubing and the inside of the casing is provided. An inner tubing (3) having a diameter of about 1 1/2 inch (3.81 cm) is inserted in the outer tubing (2), such that an inner annular space (8) between the outside of the inner tubing and the inside of the outer tubing is provided. The lower end of the inner tubing (not shown) is located in the pay zone and the lower end of the outer tubing is located a given distance above the lower end of the inner tubing and thus in or above the pay zone of the oil well. The lower end of the outer tubing is sealed by attaching it to the outside of the inner tubing. Further, a packer (4) is positioned above the lower end of the outer tubing and seals the outer annular space so that no fluid can flow into the outer annular space (7). To avoid a thermal overload of the packer it is preferred that the packer is located a sufficient distance
- 20
- 25

in flow direction of the supplied fluids before the first opening in the inner tube. The packer may further comprise sensing elements for measuring the temperature of the packer and the pressure under the packer.

The inner tubing allows the supply of one of the TGEC or RIS to the pay zone and the inner annular space and allows the supply of the other one of the TGEC or RIS to the pay zone. At a distal section of the inner tubing but above the lower end of the outer tubing are provided four slot jet nozzles. These slot jet nozzles are embodied by tubular connecting passages (5) extending diagonal through the inner tubing and comprising a slot (6). By means of these slot jet nozzles the fluid supplied through the inner annular space flows into the tubular connecting passages and through the slot (6) so that it is distributed in and thus mixed with the fluid supplied through the inner tubing. It is of course possible to provide more than four slot jet nozzles. For a better mixing effect the slot jet nozzles can be arranged such that two adjacent slot jet nozzles are axially offset by a given angle. It is further preferred that the slots are formed in a lower half of the tubular connecting passages. In the preferred embodiment of Fig. 1 the slot jet nozzles are axially offset by 45° and the slots are formed at the lowest point of the tubular connecting passages, i.e. in flow direction of the fluid supplied through the inner tubing. The resulting staggered arrangement of the slot jet nozzles as a view from the lower end of the inner tubing is shown in the lower part of Fig. 1.

In this apparatus it is preferred to supply the TGEC through the inner tubing and to supply the RIS through the inner annular space.

The length of the inner tubing below the lowest opening (slot jet nozzle) forms a reaction chamber in which the mixed TGEC and RIS react under production of heat and gases. The reaction chamber may have a length of up to 100 m or more and allow the reaction of up to 15 tons of reagents per hour with a high reaction efficiency of approximately 90 %. That is, approximately 90 % of the energy obtained by reacting all the materials supplied to the reaction chamber will be available for thermochemically treating the oil reservoir. The heated reaction products enter in the oil reservoir and increase the pressure under the packer so that new cracks or fractures are formed in the productive layer.

The apparatus shown in Fig. 1 is preferably used in oil wells where the packer is located at a distance of no more than 100 m from the productive layer and is characterized in that it has a simple structure without any movable parts and that as a result of the long reaction chamber a high reaction efficiency is provided.

5 **Second embodiment of an apparatus**

In case the packer is located no more than 10-15 m above the productive layer it is preferred to use an apparatus according to a second embodiment shown in Fig. 2. Instead of the long reaction chamber of the apparatus according to the first
10 beaker (10) being inserted in the inner tubing below the lowest opening in the inner tubing. The beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the mixed fluids and has a length of up to 4 m, preferably 3-4 m.

The openings in the bottom of the beaker (10) have such dimensions that granular material cannot pass and thus are kept in the beaker, so that for instance granules
15 of aluminum or aluminum/magnesium alloy being supplied as a suspension through the inner tubing are retained in the beaker as their particle diameter is larger than the diameter of the openings in the bottom of the beaker.

The beaker may further be made from a material having a limited lifetime during the conditions of use. That is, the beaker is constructed such that after a
20 calculated time of passing fluids through the beaker its bottom breaks down so that the granular material retained therein is flushed into the productive layer. The beaker is preferably made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy which dissolves when contacted with acidic or alkaline fluids or burns down in case of high temperatures of about 700 °C or higher.

25 **Third embodiment of an apparatus**

Following is described a further embodiment of an apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir. In addition to the above described embodiments having openings in the inner tubing the present embodiment

comprises at least one turbine mixing device being arranged in the inner tubing below the openings. The turbine mixing device comprises a shaft being supported by means of at least one plain bearing and carrying turbine vanes and mixing vanes, wherein the plain bearing comprises openings allowing the passage of the flowing fluids and wherein the turbine vanes transmit energy from the flowing fluids to the shaft to rotate the shaft with the attached mixing vanes. The section of the inner tubing with a diameter of about 1 1/2 inch (3.81 cm) below the turbine mixing device forms the reaction chamber of this apparatus. The section of the inner tubing between the first openings and the first turbine mixing device can be designated as a pre-chamber. Approximately 1/10 of the reagents react in this pre-chamber and the produced energy is at least partly used to drive the turbine mixing device(s) arranged downstream of the pre-chamber.

In Fig. 3 a specific embodiment of an apparatus according to a third embodiment is shown. In this specific embodiment the shaft (11) is supported by means of two plain bearings (12) comprising openings (15) allowing the passage of the flowing fluids. The shaft (12) carries turbine vanes (13) and mixing vanes (14), wherein the turbine vanes are arranged prior to the mixing vanes with respect to the flow direction of the fluids. The turbine vanes transmit energy from the flowing fluids to the shaft to rotate the shaft with the attached mixing vanes and the rotated mixing vanes improve mixing of the TGEC and RIS. In the present embodiment the mixing vanes (13) are perforated plates.

Fourth embodiment of an apparatus

Following is described an apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir according to a fourth preferred embodiment. In contrast to the embodiments described before the mixing device of the apparatus is embodied by the lower end of the inner tubing (3) being located above the lower end of the outer tubing (2) and by at least one turbine mixing device being arranged in the outer tubing below the lower end of the inner tubing. As the turbine mixing device the same as described above for the third embodiment can be used.

If two or more turbine mixing devices are arranged it is preferred that consecutive turbine mixing devices have opposite directions of rotation.

A specific embodiment of such apparatus is shown in Fig. 4. It comprises two turbine mixing devices having opposite directions of rotation. Further, in this
5 embodiment the outer tubing (2) is tapered between the lower end of the inner tubing (3) and the first turbine mixing device.

Like in the previous embodiment, the section of the inner tubing with a diameter of about 1 1/2 inch (3.81 cm) below the turbine mixing devices forms the reaction chamber of the present apparatus. The cone shaped section of the outer tubing (2)
10 can be designated as a pre-chamber.

Fifth embodiment of an apparatus

In Fig. 5 is shown a fifth embodiment of an apparatus for performing thermo-chemical treatment of an oil reservoir according to the present invention. In contrast to the apparatus according to the first embodiment the apparatus
15 according to the fifth embodiment comprises no openings in the inner tubing which allow a fluid exchange with the inner annular space (8). In the apparatus according to the fifth embodiment the mixing device is embodied by the lower end of the inner tubing (3) being located above the lower end of the outer tubing (2) and by a beaker (10) inserted in the lower end of the inner tubing. This beaker comprises
20 openings in its bottom allowing the passage of the fluids supplied through the inner tubing except the granular aluminum material (16) supplied with the RIS. That is, when granules of aluminum or aluminum/magnesium alloy are supplied as a suspension through the inner tubing the granules are retained in the beaker as their particle diameter is larger than the diameter of the openings in the bottom of
25 the beaker.

The section of the inner tubing filled with the granules can be regarded as a first reaction chamber. The heat produced in this reaction chamber heats up the fluid (TGEC) pumped through the inner annular space (8) so that the TGEC is ignited

without the use of any further RIS. The section of the outer tubing below the lower end of the inner tubing can be regarded as a second reaction chamber.

If the apparatus according to the fifth embodiment is used with the method of the third embodiment high temperatures of up to about 600-700 °C are achieved in the first reaction chamber so that the beaker should be made from heat-resistant material.

However, if this apparatus is used for the hydrocracking method (fourth embodiment of a method) a beaker (10) of the same type as described above for the embodiment 2 can be used. Hence it is preferred that this beaker is made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy.

Sixth embodiment of an apparatus

A sixth embodiment of an apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir according to the present invention is shown in Fig. 6. The apparatus comprises only one tubing (22) with a diameter of about 2 7/8 inch (7.30 cm) inserted in the oil well. This tubing (22) is inserted in the casing (21) of the oil well such that an annular space (25) between the outside of the tubing (22) and the inside of the casing (21) is provided, wherein a lower end of the tubing (22) is located in or above the pay zone of the oil well. A packer (24) sealing the annular space (25) is positioned above the lower end of the tubing (22). A beaker (23) is inserted in the lower end of the tubing, wherein the beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the TGEC and RIS but not of granular material supplied with the RIS through the tubing.

As the beaker (23) the same type of beaker as described above for the embodiment 2 can be used. In that case, it is preferred that this beaker is made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy. In case, it is intended that the beaker does not disintegrate during use of the apparatus the beaker is made of a material having sufficient resistance under the thermal and chemical conditions present in the oil well during a method of thermochemical treatment.

The apparatus according to the sixth embodiment is used by pumping TGEC (26) and RIS (27) in forms of layers being separated by a layer of an inert fluid or spacer fluid (28).

5 The section of the tubing filled with the granular material forms the reaction chamber of the present apparatus.

It should be generally noted that in the above described apparatus according to the present invention comprising a beaker for keeping RIS granules this beaker may be designed differently to fulfill the requirements of the method of
10 thermochemical treatment for which the apparatus is used. For instance, the lifetime of the beaker under the chemical and thermal conditions in the oil well can be adjusted by using a more or less resistant material or by adapting the thickness of the bottom of the beaker. If it is intended that the beaker does not disintegrate during the thermochemical treatment it is prepared of a respectively resistant
15 material.

Methods according to the invention

First embodiment of a method

In a first embodiment of a method of thermally treating an oil reservoir the apparatus shown in Figs. 1, 3 or 4 can be used wherein it is preferred to supply
20 the TGEC through the inner tubing and to supply the RIS through the inner annular space wherein both compositions are supplied as pumpable solutions or suspensions.

Second embodiment of a method

In a second embodiment of a method of thermally treating an oil reservoir the apparatus according to the second embodiment as depicted in Fig. 2 is used
25 wherein the RIS is supplied through the inner tubing (3) and the TGEC is supplied through the inner annular space (8). As the RIS granular aluminum or aluminum alloy with magnesium is used and this granular material is supplied in form of a

suspension. The openings in the bottom of the beaker (10) have such dimensions that the granular material cannot pass and thus are kept in the beaker. For this embodiment the amount of TGEC used is about 2-3 times the amount of aluminum wherein this ratio refers to the mass of the reagents as such without the solvent(s) used to prepare the pumpable solutions or suspensions. As a preferred TGEC compound the reaction product of reacting urea with nitric acid, i.e. urea nitric acid adduct, is used. With this embodiment up to 3 tons of reagents can be reacted per hour. The hot reaction products resulting from the reaction of the aluminum or aluminum/magnesium alloy comprise gaseous hydrogen. The pH value may range from 3 to 14, however, a pH of 3-4 is preferred as then the produced hydrogen can be oxidized thus increasing the amount of produced heat by about 30 %. With such method of thermochemical treatment a high pressure under the packer is achieved so that new fractures are created in the productive layer.

This second embodiment of a method can be modified by shifting the reaction into the fractures of the productive layer as described below in the fifth embodiment of a method.

Third embodiment of a method

For this method the apparatus according to the fifth embodiment can be used. First, a suspension of granular aluminum or aluminum/magnesium alloy is pumped as a suspension into the inner tubing (3) so that at the lower end of the inner tubing where a heat-resistant beaker (10) is inserted the granular material is retained to form a layer (16) of granular material with a height up to about 200-300 m. Then a first TGEC is pumped into the inner tubing so that reactions are initiated and thermal energy is produced in the first reaction chamber. In this method hot gases with a temperature of up to 600-700 °C can be produced. The heat produced in the first reaction chamber heats up the walls of the first reaction chamber, that is the distal end of the inner tubing, and thus the fluid (second TGEC) pumped through the inner annular space (8) so that the TGEC is ignited without the use of any further RIS. The ignited TGEC flows through the second reaction chamber, i.e. the distal section of the outer tubing (2) below the beaker, where the TGEC reacts under production of heat and gases.

Fourth embodiment of a method

A specific method of thermally treating an oil reservoir uses the process of hydrocracking of the petroleum in the oil reservoir. Under high temperature and pressure and the presence of gaseous hydrogen complex hydrocarbon molecules
5 are broken down to simpler hydrocarbon molecules.

For this method the specific embodiments of an apparatus according to the invention as shown in Fig. 2 and Fig. 5 can be used. Both apparatus are characterized in that they comprise a beaker at the lower end of the inner tubing which can retain and keep granules of aluminum or its alloys with magnesium
10 supplied with the RIS. For this method the beaker is also made of aluminum.

At the beginning a suspension of granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy as part of the RIS is supplied through the inner tubing to the aluminum beaker. There it is contacted with the TGEC supplied through the inner annular space (second embodiment shown in Fig. 2) or the inner tubing (fifth embodiment
15 shown in Fig. 5) wherein the TGEC has preferably a pH value of about 3 or 14 so that hydrogen is evolved. The hot reaction products enter into the oil reservoir, heat up the productive layer and increase the pressure under the packer so that new fractures are formed in the productive layer. Like in the second embodiment of a method urea nitric acid adduct is preferably used as a TGEC compound and
20 in an amount of about 2-3 times the amount of aluminum used. Further, if a pH of 3-4 is used the produced hydrogen gas can be oxidized thus increasing the amount of produced heat.

After the increase of temperature and pressure and the formation of fractures in the productive layer the reaction zone is shifted from the oil well into the productive
25 layer. This is achieved by an allowed disintegration of the aluminum beaker resulting from the acidic or alkaline conditions. That is, after about 10-30 minutes of pumping a solution with a pH value of about 3 or 14 through the beaker the bottom of the beaker breaks down and the granules are forced into the fractures of the productive layer.

This reaction zone shift is preferably performed after the vicinity of the fractures has reached a temperature of about 300 °C. This shifting further reduces the thermal load of the packer and the tubings as the supplied fuels now can cool down the packer and the tubings.

- 5 As a result of this shifting the temperature of the productive layer is further increased as now the reaction of aluminum or its alloys with magnesium with the acidic or alkaline TGEC solutions takes place in the fractures. This results in temperatures of up to 400-500 °C, a further increased pressure and the presence of hydrogen. As above temperatures of 300-350 °C the hydrocracking process
- 10 starts the petroleum in the productive layer now undergoes hydrocracking to smaller molecules so that the viscosity of the petroleum is reduced.

- The hydrocracking process may be further improved by supplying catalytically active compounds to the place of reaction. As such catalysts the above mentioned soluble metal salts of Mn, Fe, Cr, Co, Ni or V may be used which can be added to
- 15 the RIS or TGEC. With respect to the total mass of the RIS such metal salts may be contained in the RIS in an amount of not more than 10 % by mass.

Especially preferred metal salts are $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , K_2MnO_4 , K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, NH_4VO_3 , NaVO_3 and KVO_3 .

- 20 During the process of hydrocracking of the petroleum the injection of any oxidizing compounds into the layer should be avoided so that the produced hydrogen is spent for the hydrocracking process only.

- After the granules of aluminum or its alloys with magnesium are exhausted the layer can be heated up again by supplying TGEC and RIS and the hydrocracking
- 25 process can be initiated by supplying the next portion of granules. This leads to a cyclic reaction control of increasing heat and pressure in the productive layer and of performing the hydrocracking process.

This hydrocracking process results in a considerably reduced viscosity of the petroleum in the treated oil reservoir as in addition to the increased temperature in

the pay zone the more complex hydrocarbon molecules are broken down to simpler hydrocarbon molecules.

A further beneficial effect of the use of the aluminum or aluminum/magnesium alloys in this process is the reduction of the amount of water present in the oil well.

- 5 During reaction of the aluminum or aluminum/magnesium alloy under alkaline conditions water is consumed. Further, the metal hydroxides resulting from the reaction of aluminum or aluminum/magnesium alloys have the characteristic of adsorbing or bonding water like in the form of water of crystallization. These effects can be used to reduce the amount of water in oil wells being contaminated
10 or damaged by to high contents of water.

During this thermochemical treatment of the oil reservoir the produced gases dissolve in the petroleum and thus further reduce the viscosity of the petroleum.

- It should be generally noted that the substances used for the TGEC start to decompose and to evolve heat and gases if they are heated above about 200-
15 300 °C. Hence, if it is mentioned in the present application that TGEC and RIS are supplied to heat up a certain region, this also comprises the supply of only TGEC if this region already has a temperature at which the supplied TGEC will decompose to emit energy.

- In this method an apparatus according to the invention as shown in Fig. 2 and
20 Fig. 5 can be used in combination with such chemicals as ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate and/or calcium nitrate, urea nitric acid adduct and the RIS compounds number 1 to 4 as designated in the table presented before.

Fifth embodiment of a method

- A fifth method of thermally treating an oil reservoir by using the TGEC and RIS
25 mentioned above is characterized in that an apparatus can be used comprising only one tubing inserted into the oil well. Such apparatus is exemplarily depicted in Fig. 6 and described above as a sixth embodiment of an apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir.

With such method and apparatus a separate but continuous supply of TGEC and RIS is achieved by pumping the fluids in form of fluid layers through the tubing. To avoid mixing and reaction of the TGEC and RIS layers before reaching the pay zone a layer of a spacer fluid is arranged between the layers of TGEC and RIS. As
5 a spacer fluid any fluid can be used being inert regarding reactions with the TGEC and RIS. Such spacer fluid may be chloroform, for instance. The thickness of the spacer fluid layer is about 20-30 m.

After supplying granules of aluminum or aluminum/magnesium alloy as a suspension to the beaker where the granular material is accumulated a layer of
10 spacer fluid and a layer of TGEC (acidic or alkaline solution) is pumped into the tubing. A contact time between the TGEC and the granular RIS material of about 200 s is sufficient to start and maintain reactions producing heat and gases to heat up the surrounding productive layer and to produce fractures therein. Like in the method described before, the beaker when made from aluminum will be destroyed
15 after a calculated time and the reaction zone is shifted into the productive layer so that the thermal energy can be further distributed in the productive layer.

In this method the reaction chamber is formed by the tubing filled with the granular material which may form a layer of up to 50-200 m. Because of this, this method is suitable only for oil wells where the packer is located at least 200-300 m above the
20 productive layer to be treated.

It should be generally noted that in the above described methods where granules of aluminum or aluminum/magnesium alloy are distributed in the fractures of the productive layer the fractures can be increased with respect to their length and
25 volume and the productive layer can be further heated by supplying a strong oxidizing agent like potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$ to the aluminum granules deposited in the productive layer. These strong oxidizing agents support the production of large amounts of energy and of solid metal oxides like Al_2O_3 which function as proppants (propping agents) to hold the fractures open.

- With these methods a hot layer fracturing method is provided. In contrast to the know cold hydrofracturing method where in a first step a liquid (frac fluid) is injected into the oil well under pressure to create fractures in the formation and in a second step hard granular material such as sand (proppant) is pumped into the formed fractures the present hot layer fracturing method comprises three steps. In a first step the pressure for forming new fractures is not produced by the pumps pumping the material into the oil well but by the reactions in the oil well producing hot gases. In a second step the granules of aluminum or aluminum/magnesium alloy are pumped into the fractures. Then, in a third step, TGEC is injected into the oil well and into the fractures containing the RIS granules so that hot gases are produced in the fractures. This results in heating up the surrounding area and in forming of further fractures. In this third step a strong oxidizing agent like potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$ can be additionally provided to the RIS granules deposited in the fractures as already mentioned above.
- With the apparatus and methods described above it becomes possible to continuously produce thermal energy and hot gases which heats up the productive layer and thus allows an efficient extraction of even heavy oil and bitumen.

Examples

20 **Comparative Example**

- For this comparative example the oil well #24193 at the "Irkenneft" oil field (Russia, Tatarstan) was selected. 1.2 t of ammonium nitrate in an aqueous solution with a concentration of about 50 % by mass was injected into the oil well, wherein its decomposition was initiated by mixing it with an aqueous solution of 0.3 t of sodium nitrite ($NaNO_2$). The temperature in the bore opposite the productive layer before the treatment was 66 °C. The temperature in the bore (oil well #24193) opposite the productive layer after one hour of treatment was 126 °C. The speed of petroleum extraction from the oil well #24193 before the treatment was 0.78 tons per day and after the treatment 1.86 tons per day.

Example according to the invention

An aqueous solution of 1.3 t of mono ethanol amine nitrate was injected into the oil well #21 at the Razumovsky oil field in the Saratov region. The injected solution had a concentration of about 76 % by mass of mono ethanol amine nitrate and
5 2 % by mass of nitric acid. Its decomposition was initiated with the presence of 0.012 t of sodium borohydride (NaBH_4). The temperature in the bore opposite the productive layer before the treatment was 86 °C. The temperature in the bore (oil well #21) opposite the productive layer after two hours of treatment was 269 °C. The speed of petroleum extraction from oil well #21 before the treatment was 2.6
10 tons per day and after the treatment 12.3 tons per day.

The above comparative example and example according to the invention clearly show that with the present invention a higher increase of petroleum extraction can be achieved (about 373 % for the example according to the invention) as compared with the methods used so far (about 138 % for the comparative
15 example).

Finally, it should be noted that the present invention is not restricted to the preferred embodiments described above and that alternative embodiments within the ordinary skill of a person skilled in the art are comprised.

Claims

1. A chemical system for thermally treating an oil reservoir by initiating a chemical reaction in a pay zone of said oil reservoir, wherein said chemical system comprises at least the following two compositions:
- 5 a thermal gas emitting composition (TGEC) being an aqueous solution or suspension comprising at least one compound selected from the group consisting of hydrazine nitrate, 1,1-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate, guanidine nitrate, formamide nitric acid adduct, acetamide nitric acid adduct, acetonitrile nitric acid adduct, urea nitric acid adduct, ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate, calcium nitrate, mono, di and tri C₁₋₅ alkyl amine nitrates, mono, di and tri C₁₋₅ alkanol amine nitrates, C₂₋₆ alkylene diamine mono and dinitrates and poly C₁₋₅ alkylene polyamine polynitrates; and
- 10 a reaction initiator stabilizer (RIS) being a liquid solution or suspension and comprising at least one compound selected from the group consisting of:
- metal borohydrides MBH₄, wherein M is Li, Na or K;
 - aminoboranes (R¹R²R³)N·BH₃, wherein R¹, R² and R³ are independently hydrogen or C₁₋₁₀ alkyl, or wherein R¹ is an aryl or pyridine with up to 10 carbon atoms and R² and R³ are hydrogen;
 - dialkylaluminates MAIH₂R¹R², wherein M is Li, Na or K, and R¹ and R² are independently C₁₋₁₀ alkyl;
 - aminoalanes (R¹R²R³)N·AlH₃, wherein R¹, R² and R³ are independently hydrogen or C₁₋₁₀ alkyl; and
 - aluminum or aluminum alloys with magnesium.
- 15
2. The chemical system according to claim 1, wherein the TGEC is an aqueous solution or suspension comprising at least one compound selected from the group consisting of hydrazine nitrate, 1,1-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate, guanidine nitrate, formamide nitric acid adduct, acetamide nitric acid adduct, urea nitric acid adduct and acetonitrile nitric acid adduct.
- 20
- 25
- 30

3. The chemical system according to claim 1 or 2, wherein the TGEC is the reaction product of reacting nitric acid with a respective amino compound.
4. The chemical system according to any of claims 1 to 3, wherein the pH of the TGEC is about 3 to 14.
5. The chemical system according to any of claims 1 to 4, wherein the RIS is a solution or suspension in an appropriate solvent.
6. The chemical system according to claim 5, wherein the solvent for the RIS is water or an organic solvent selected from the group consisting of petrol, ligroin, white spirit, kerosene and naphtha.
7. The chemical system according to any of claims 1 to 6, wherein the aluminum or aluminum alloys with magnesium are fine dispersed, pyrophoric or granular.
8. The chemical system according to any of claims 1 to 7, wherein the TGEC or the RIS additionally contain one or more soluble salts of Mn, Fe, Cr, Co, Ni or V.
9. A method of thermally treating an oil reservoir by initiating a chemical reaction in a pay zone of said oil reservoir, by using the chemical system according to any of claims 1 to 8, wherein said thermal gas emitting composition (TGEC) and said reaction initiator stabilizer (RIS) are separately introduced into said oil reservoir and are contacted in the pay zone of said oil reservoir to initiate a chemical reaction producing heat and gases.
10. The method according to claim 9, wherein the TGEC is continuously introduced into the oil reservoir and the RIS is introduced simultaneously and in a continuous or intermittent way into the oil reservoir.
11. The method according to claims 9 or 10, wherein the TGEC and RIS are pumped into the oil reservoir with a rate of about 4-8 liters per second.
12. The method according to any of claims 9 to 11, comprising the steps:
 - a) introducing granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy as the RIS into an oil well of said oil reservoir and keeping said granules in a reaction chamber located in the oil well;

- b) introducing the TGEC into the oil well so that it contacts said granules kept in the reaction chamber for initiating and maintaining a thermochemical reaction producing heat and gases;
 - c) passing the produced hot gases into the pay zone of the oil reservoir;
 - 5 d) shifting the thermochemical reaction into the pay zone of the oil reservoir by allowing said granules to enter into the pay zone; and
 - e) contacting the granules in the pay zone with the TGEC introduced into the oil well.
13. The method according to claim 12, wherein said reaction chamber is located in
10 or adjacent to the pay zone of the oil reservoir.
14. The method according to claim 12 or 13, wherein urea nitric acid adduct is used as the TGEC.
15. The method according to any of claims 12 to 14, wherein the pH value in the reaction chamber is about 3-4 and wherein hydrogen gas produced by the
15 thermochemical reaction is oxidized to H₂O.
16. The method according to any of claims 12 to 15, wherein the thermochemical reaction and thus the granules are shifted into fractures being present in the pay zone.
17. The method according to any of claims 12 to 16, wherein the thermochemical
20 reaction is shifted into the pay zone after the pay zone is heated up to about 300 °C.
18. The method according to any of claims 12 to 17, wherein the granules in the pay zone are additionally contacted with at least one strong oxidizing agent such as potassium dichromate K₂Cr₂O₇.
- 25 19. The method according to any of claims 12 to 18, wherein petroleum in the oil reservoir is subjected a hydrocracking process.
20. The method according to any of claims 9 to 19, wherein the TGEC and RIS are introduced in form of fluid layers being separated by layers of a spacer fluid.
- 30 21. The method according to any of claims 9 to 11, comprising the steps:

- a) introducing granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy as the RIS into an oil well of said oil reservoir and keeping said granules in a first reaction chamber located in the oil well;
- b) introducing a first TGEC into the oil well so that it contacts said granules kept in said first reaction chamber for initiating and maintaining a thermochemical reaction producing thermal energy and heating up the walls of said first reaction chamber;
- c) introducing a second TGEC into the oil well such that it comes in contact with the heated walls of said first reaction chamber and is ignited;
- d) passing the ignited TGEC to a second reaction chamber where the TGEC reacts under production of heat and gases; and
- e) passing the produced hot gases into the pay zone of the oil reservoir.
22. Apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir by separately introducing a thermal gas emitting composition (TGEC) and a reaction initiator stabilizer (RIS) according to any of claims 1 to 8 into an oil well of said oil reservoir and contacting the TGEC and RIS in a pay zone of said oil well for initiating and maintaining a chemical reaction producing heat and gases, wherein the apparatus comprises:
- an outer tubing inserted in a casing of the oil well such that an outer annular space between the outside of the outer tubing and the inside of the casing is provided, wherein the lower end of the outer tubing is located in or above the pay zone of the oil well;
- a packer being positioned above the lower end of the outer tubing and sealing the outer annular space;
- an inner tubing inserted in said outer tubing, such that an inner annular space between the outside of the inner tubing and the inside of the outer tubing is provided, wherein the inner tubing allows the supply of one of the TGEC or RIS to the pay zone and the inner annular space allows the supply of the other one of the TGEC or RIS to the pay zone, and wherein the lower end of the inner tubing is located in or above the pay zone;
- wherein at least one of the lower end of the outer tubing and the lower end of the inner tubing is located in the pay zone of the oil well; and
- a mixing device contacting the TGEC and the RIS in the pay zone of said oil well.
23. Apparatus according to claim 22, wherein the mixing device is embodied by

a sealed lower end of the outer tubing being located above the lower end of the inner tubing but below the packer; and

openings in the inner tubing allowing a fluid exchange between the inner annular space and the inner tubing, wherein said openings are located at a distal section of the inner tubing but above the lower end of the outer tubing.

24. Apparatus according to claim 23, wherein said openings are slot jet nozzles being embodied by tubular connecting passages extending diagonal through the inner tubing and comprising a slot.

25. Apparatus according to claim 24, wherein said slots are formed in a lower half of the tubular connecting passages.

26. Apparatus according to any of claims 23-25, wherein below the openings in the inner tubing a beaker is inserted in the inner tubing, said beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the mixed fluids but not of granular material supplied with the RIS through the inner tubing.

27. Apparatus according to claim 26, wherein said beaker is made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy.

28. Apparatus according to any of claims 22-27, wherein below the openings in the inner tubing at least one turbine mixing device is arranged in the inner tubing, said turbine mixing device comprises a shaft being supported by means of at least one plain bearing and carrying turbine vanes and mixing vanes, wherein the plain bearing comprises openings allowing the passage of the fluids flowing through the inner tubing and wherein the turbine vanes transmit energy from the flowing fluids to the shaft to rotate the shaft with the attached mixing vanes.

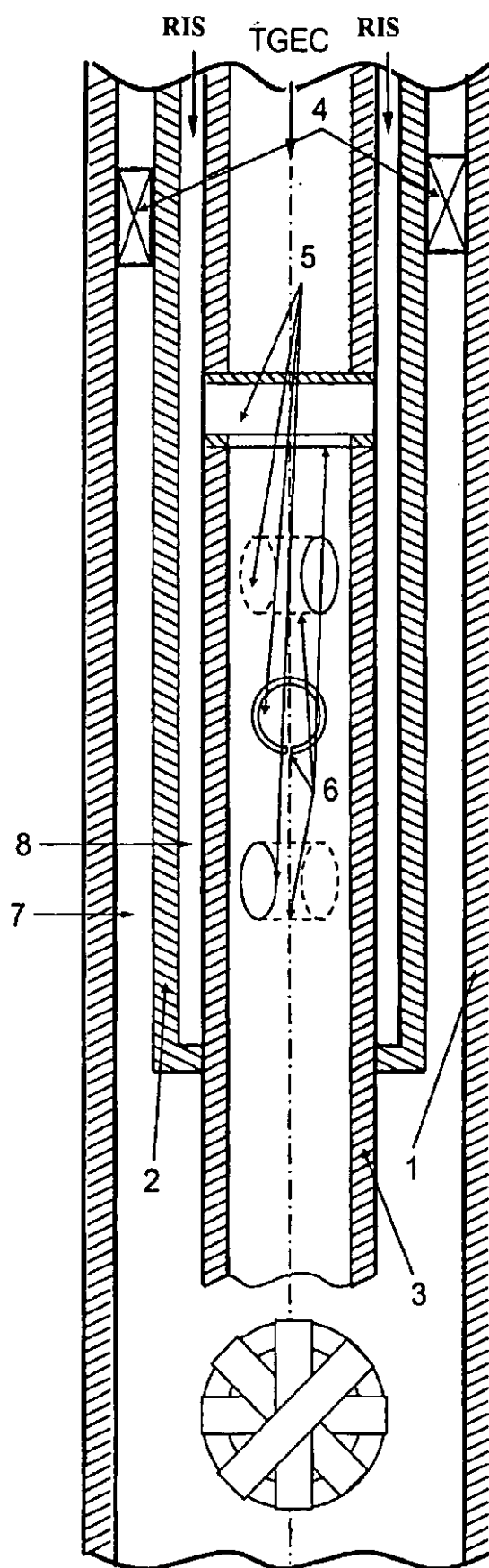
29. Apparatus according to claim 22, wherein the mixing device is embodied by the lower end of the inner tubing being located above the lower end of the outer tubing; and at least one turbine mixing device being arranged in the outer tubing below the lower end of the inner tubing, said turbine mixing device comprises a shaft being supported by means of at least one plain bearing and carrying turbine vanes and mixing vanes, wherein the plain bearing comprises openings allowing the passage of the fluids flowing through the inner

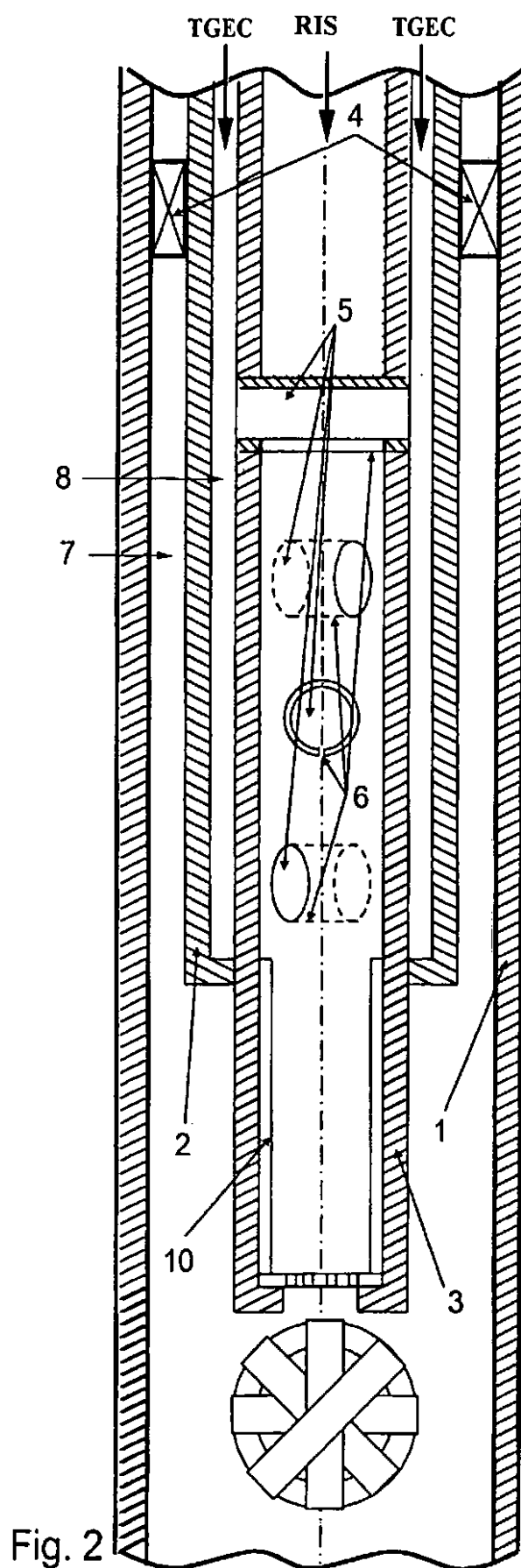
tubing and wherein the turbine vanes transmit energy from the flowing fluids to the shaft to rotate the shaft with the attached mixing vanes.

30. Apparatus according to claims 27 or 28, wherein consecutive turbine mixing devices have opposite directions of rotation.
- 5 31. Apparatus according to claim 22, wherein the mixing device is embodied by the lower end of the inner tubing being located above the lower end of the outer tubing; and
a beaker inserted in the lower end of the inner tubing, said beaker
comprises openings in its bottom allowing the passage of the fluids
10 supplied through the inner tubing except the granular material supplied with the RIS.
32. Apparatus according to claim 31, wherein said beaker is made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy.
- 15 33. Apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir by separately introducing a thermal gas emitting composition (TGEC) and a reaction initiator stabilizer (RIS) according to any of claims 1 to 9 into an oil well of said oil reservoir and contacting the TGEC and RIS in a pay zone of said oil well for initiating and maintaining a chemical reaction producing heat and gases, wherein the apparatus comprises:
20 a tubing inserted in a casing of the oil well such that an annular space between the outside of the tubing and the inside of the casing is provided, wherein a lower end of the tubing is located in or above the pay zone of the oil well;
a packer being positioned above the lower end of the tubing and sealing
25 the annular space;
a beaker inserted in the lower end of the tubing, said beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the TGEC and RIS but not of granular material supplied with the RIS through the tubing.
- 30 34. Apparatus according to claim 33, wherein said beaker is made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy.
35. Apparatus according to any of claims 22-34, wherein the packer comprises sensing elements for measuring the temperature of the packer and the pressure under the packer.

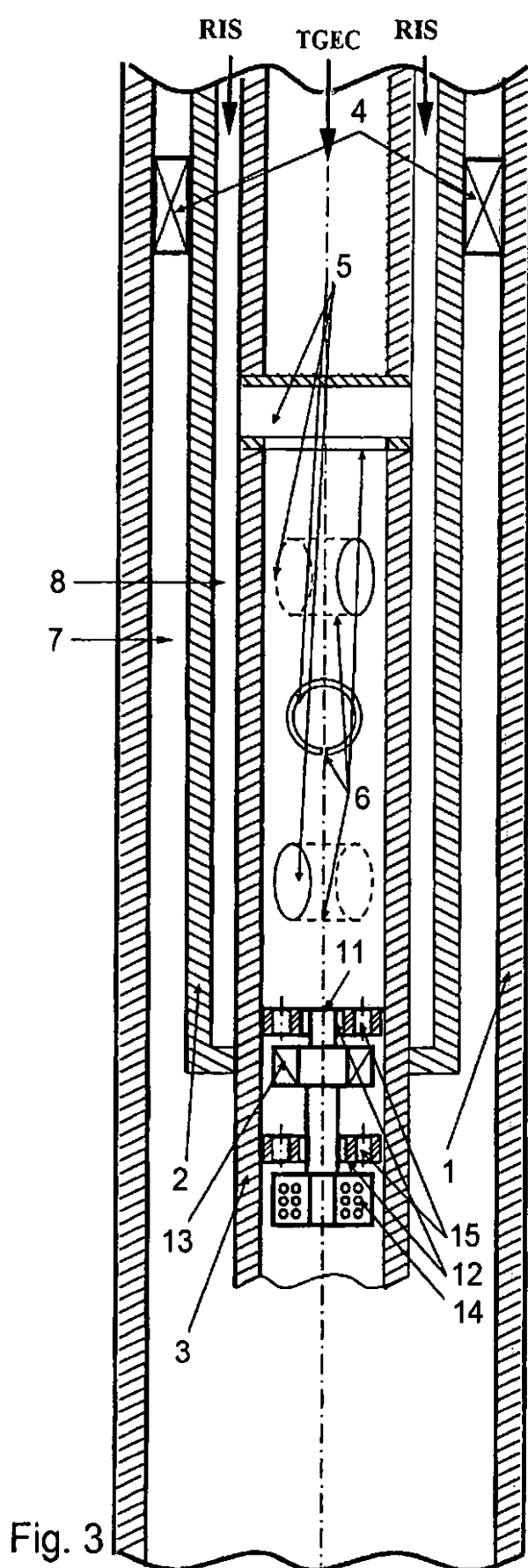
36. Apparatus according to any of claims 22-35, wherein the mixing device further comprises at least one reaction chamber in which the TGEC and RIS are reacted.

1 / 6





3 / 6



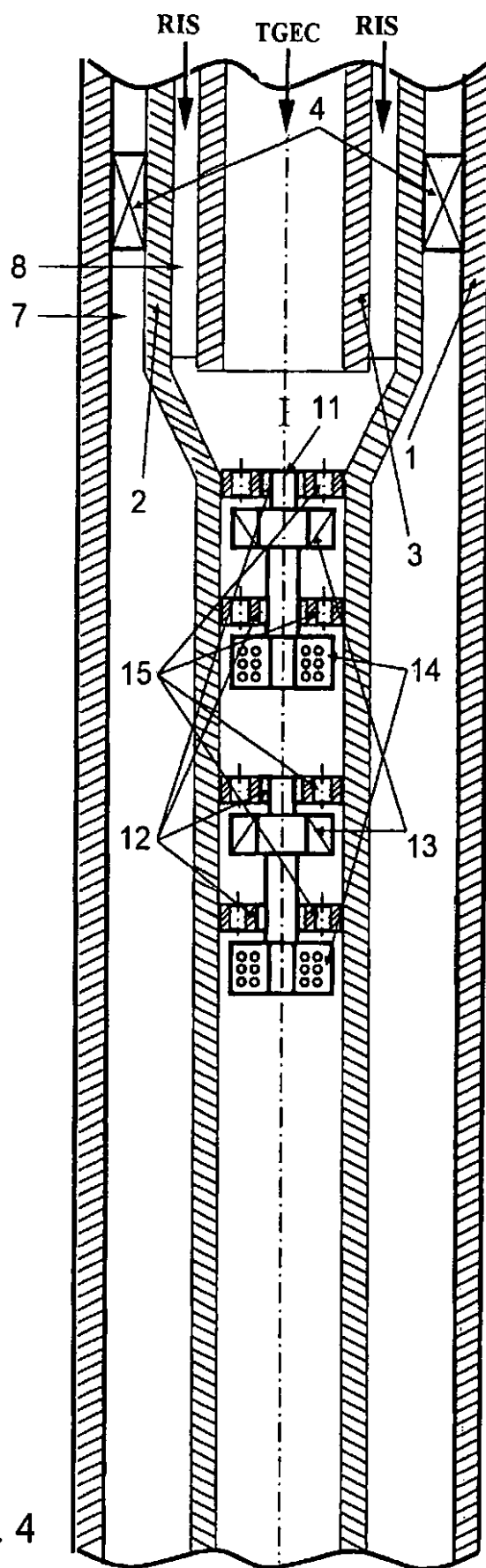
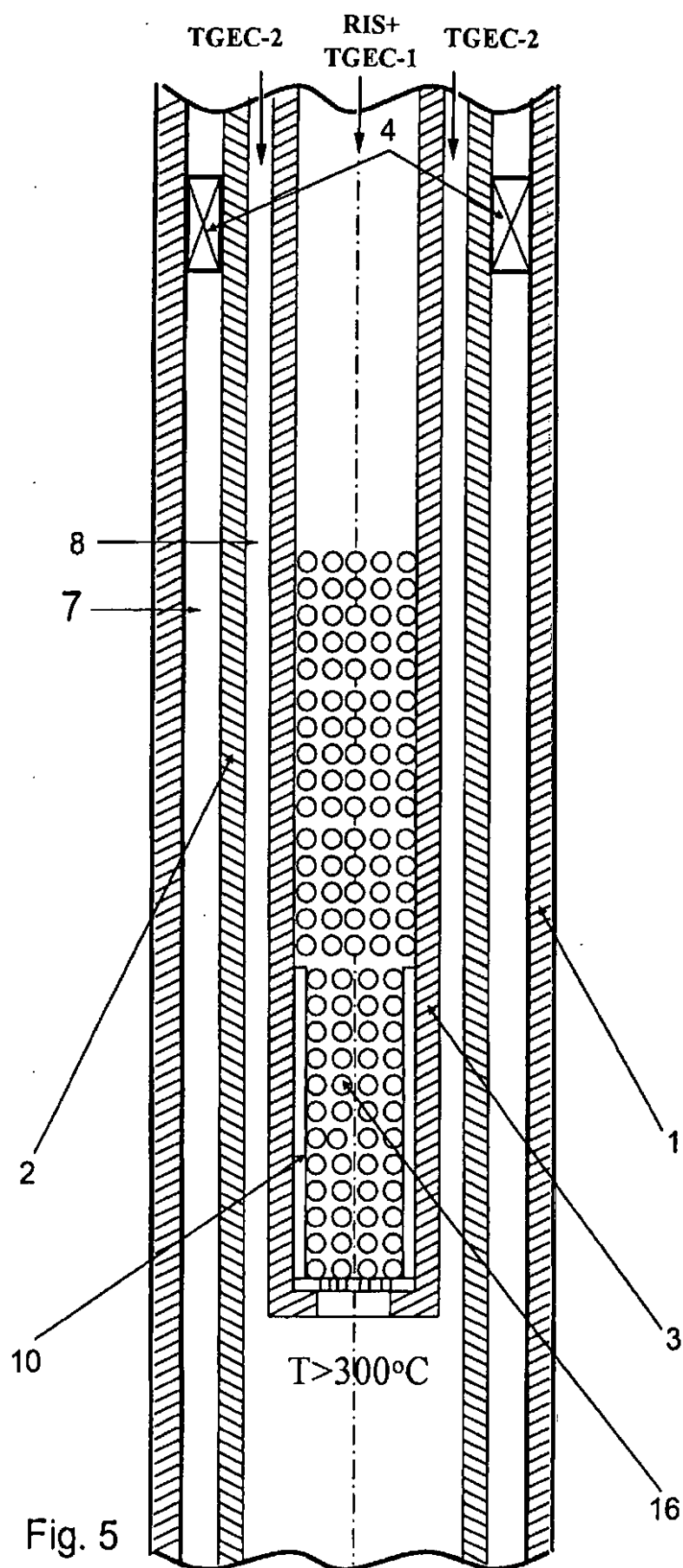
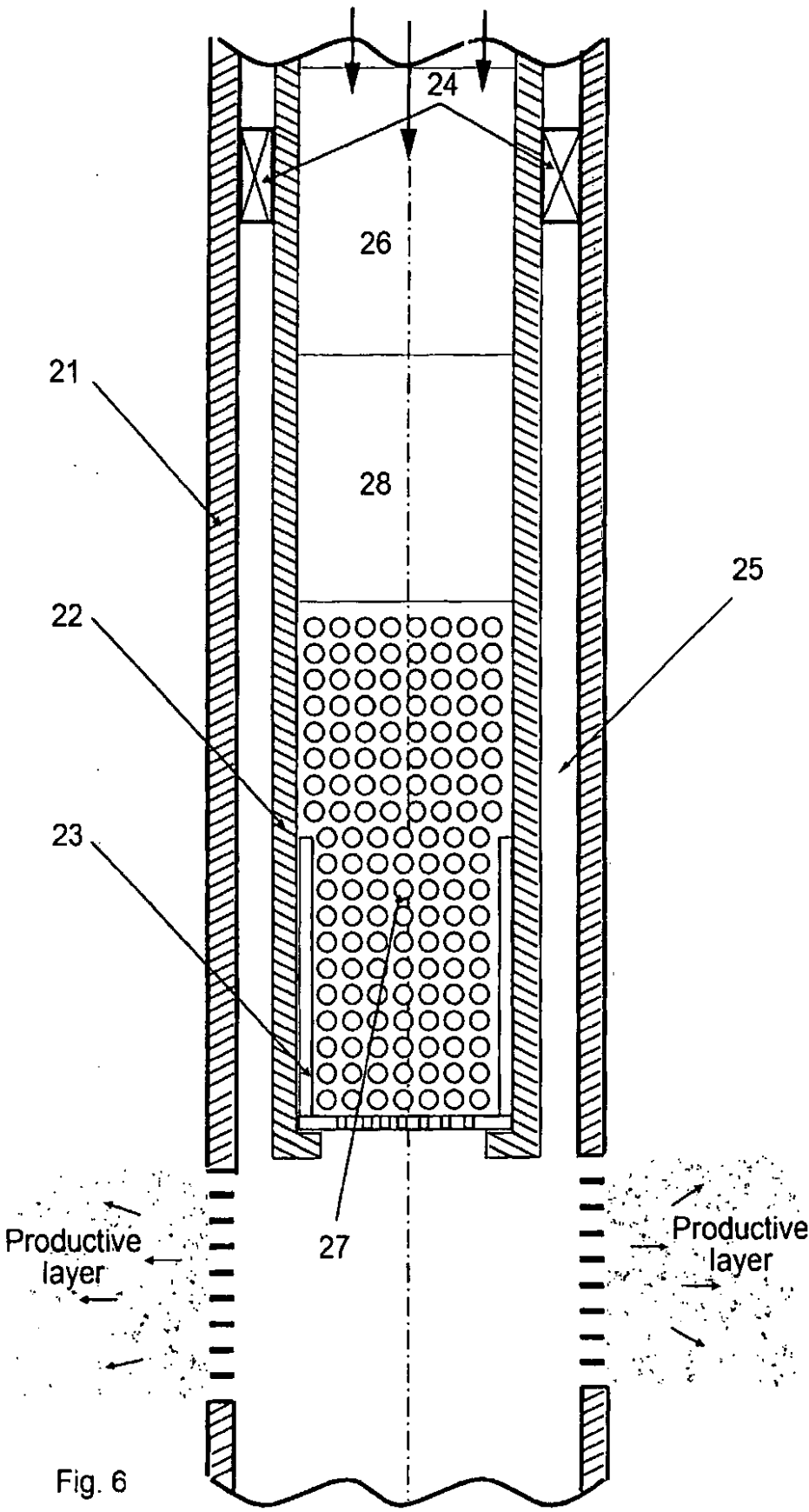


Fig. 4

5 / 6





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/008725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. E21B43/243 E21B36/00 C09K8/92 E21B43/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, TULSA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 488 086 B1 (DARAGAN EVGENIY VENEDIKTOVICH [RU] ET AL) 3 December 2002 (2002-12-03) column 1, line 40 - column 2, line 65 column 3, line 4 - line 10 column 3, line 35 - column 4, line 45 claims 1-6; figure 1	1-3,5,9, 10,13
X	RU 2 153 065 C1 (ALEKSANDROV EVGENIY NIKOLAEVIC [RU]; SHCHERBINA KARINA GRIGOR EVNA [UA] 20 July 2000 (2000-07-20) cited in the application	1,3,5
A	abstract	2
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2009

Date of mailing of the international search report

14/10/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

van Berlo, André

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/008725

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RU 2 126 084 C1 (ALEKSANDROV EVGENIJ NIKOLAEVIC [RU]; SHCHERBINA KARINA GRIGOR EVNA [UA] 10 February 1999 (1999-02-10) cited in the application	1,2
A	abstract	7
X	US 5 832 999 A (ELLWOOD DAVID E [US]) 10 November 1998 (1998-11-10) See clarity comments in WOISA the whole document figure 1	22,33
A	US 2008/217008 A1 (LANGDON JOHN E [US] ET AL) 11 September 2008 (2008-09-11) the whole document	22,33
A	WO 2006/063200 A (SMITH DAVID R [US]) 15 June 2006 (2006-06-15) figure 5 the whole document	22,33
A	US 4 988 389 A (ADAMACHE ION-IONEL [CA] ET AL) 29 January 1991 (1991-01-29) the whole document	22,33
A	WO 02/103152 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]) 27 December 2002 (2002-12-27) paragraph [0038]; figure 4	22,33
A	WO 2008/100176 A (KORPUSOV VLADISLAV IVANOVICH [RU]) 21 August 2008 (2008-08-21) abstract	22,33
A	DE 35 43 259 A1 (MOBIL OIL CORP [US]) 12 June 1986 (1986-06-12) the whole document	22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/008725

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-8,9-21

Chemical system for thermally treating an oil reservoir

2. claims: 22-32,33-36

Apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/008725

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6488086	B1	03-12-2002	NONE	
RU 2153065	C1	20-07-2000	NONE	
RU 2126084	C1	10-02-1999	NONE	
US 5832999	A	10-11-1998	NONE	
US 2008217008	A1	11-09-2008	NONE	
WO 2006063200	A	15-06-2006	AU 2005313925 A1 CA 2590193 A1 GB 2438111 A	15-06-2006 15-06-2006 14-11-2007
US 4988389	A	29-01-1991	CA 1254505 A1 DE 3833619 A1 FR 2621350 A1	23-05-1989 13-04-1989 07-04-1989
WO 02103152	A	27-12-2002	AT 369479 T CA 2449302 A1 EP 1399638 A1	15-08-2007 27-12-2002 24-03-2004
WO 2008100176	A	21-08-2008	EA 200800379 A2 RU 2342520 C2	29-08-2008 27-12-2008
DE 3543259	A1	12-06-1986	AT 388414 B CA 1250225 A1	26-06-1989 21-02-1989

PATENT COOPERATION TREATY

From the

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER
ROSS KAISER POLTE PARTNERSCHAFT
PATENT-UND RECHTSANWALTSKANZLEI

AUC

To:

WINTER BRANDL FÜRNISS
HÜBNER ROSS KAISER POLTE
Alois-Steinecker-Str. 22
D-85354 Freising
ALLEMAGNE

FREISING

Eing.:

17. Dez. 2010

Frist:

PO

KW

DD

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year)

16.12.2010

Applicant's or agent's file reference

TC1502 / 85

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2008/008725

International filing date (day/month/year)

15.10.2008

Priority date (day/month/year)

Applicant

TCTM Limited

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:

European Patent Office P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040
Fax: +31 70 340 - 3016

Authorized Officer

Ter Haar, Heidi

Tel. +31 70 340-3817



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference TC1502 / 85	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA416	
International application No. PCT/EP2008/008725	International filing date (day/month/year) 15.10.2008	Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. E21B43/243		
Applicant TCTM Limited		
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>9</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of <u>8</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in Item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3bis of Annex C of the Administrative Instructions).		
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☒ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 2010-05-03	Date of completion of this report 16.12.2010	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Fax: +31 70 340 - 3016	Authorized officer van Berlo, André Telephone No. +31 70 340-3535 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

 International application No.
PCT/EP2008/008725

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

Description, Pages

1-31 as originally filed

Claims, Numbers

1-42 filed with the letter of

03-05-2010

Drawings, Sheets

1/6-6/6 as originally filed

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rules 70.2(c) and (c-bis)):

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):

5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).

6. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) have been received and taken into account in drawing up this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**International application No.
PCT/EP2008/008725

Box No. IV Lack of unity of invention

1. ☒ In response to the invitation to restrict or pay additional fees, the applicant has, within the applicable time limit:
- ☐ restricted the claims.
 - ☒ paid additional fees.
 - ☐ paid additional fees under protest and, where applicable, the protest fee.
 - ☐ paid additional fees under protest but the applicable protest fee was not paid.
 - ☐ neither restricted the claims nor paid additional fees.
2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.
3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is:
- ☐ complied with.
 - ☒ not complied with for the following reasons:
see separate sheet
4. Consequently, this report has been established in respect of the following parts of the international application:
- ☒ all parts.
 - ☐ the parts relating to claims Nos. .

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/EP2008/008725

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1: Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-27, 29-33, 35, 36</u>
	No: Claims	<u>28, 34, 37-42</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-27, 29-33, 35, 36</u>
	No: Claims	<u>28, 34, 37-42</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-42</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/008725

Re Item IV

Lack of unity of invention

1.1 This Authority considers that there are 2 groups of inventions covered by the claims indicated as follows:

I: Claims 1-27 (based on originally filed claims 1-21)

II: Claims 28-42 (based on originally filed claims 22-36)

1.2 Upon the invitation to pay additional search fees, the applicant has paid for both inventions. As such the search report and Written Opinion have been established for all originally filed claims. It is noted that the inventions have been searched by examiners from different technical fields, i.c. E21B and C09K8.

2.1 The applicant requested International Preliminary Examination based upon an amended set of claims (Art. 34 PCT).

2.2 Despite the amendments the Lack of Unity objection was maintained, and the applicant has been invited to pay additional examination fees.

2.3 Upon the invitation to pay additional examination fees, the applicant has paid for both inventions, and the International Examination Report is therefore established for all claims, namely claim 1-42.

3. With regards to Rule 68.2 PCT the following remarks are made furthermore:

3.1 The reasoning why the requirement of unity of invention is not complied with is analogous to the reasoning made in the search phase, see the partial international search report. Claims have been amended within each group of the inventions and therefore the required linking general inventive concept has not been established.

3.2 The optional link between the two groups of Inventions I and II in original apparatus claims 22 (current claim 28) and 33 (current claim 39) (apparatus suitable for performing ... according to claims 1...) has been deleted. The apparatus as claimed by current claim 28 and 39 may be suitable for any combination of TGEC and RIS, and is therefore even less linked to Invention I than the corresponding original claims.

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Reference is made to the following documents:

D1: US-B1-6 488 086 (DARAGAN EVGENIY VENEDIKTOVICH [RU] ET AL)
3 December 2002 (2002-12-03)

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/008725

D2: RU-C1-2 153 065 (ALEKSANDROV EVGENIJ NIKOLAEVIC [RU]; SHCHERBINA KARINA GRIGOR EVNA [UA] 20 July 2000 (2000-07-20) cited in the application

D3: RU-C1-2 126 084 (ALEKSANDROV EVGENIJ NIKOLAEVIC [RU]; SHCHERBINA KARINA GRIGOR EVNA [UA] 10 February 1999 (1999-02-10) cited in the application

D4: US-A-5 832 999 (ELLWOOD DAVID E [US]) 10 November 1998 (1998-11-10)

I Invention I (claims 1- 27)

I.1. Independent Claim 1

I.1.1 Novelty

Document D1 discloses (see the passages cited in the search report):

a method of thermochemical treatment of a producing formation, comprising:

pumping a combustible-oxidizing compound (COC) into a treatment zone of the producing formation; and

introducing a combustion initiator into the treatment zone, said combustion initiator being a solid or liquid composition having a base comprised of a metal hydride and/or a metal hydride of metalloid.

The COC preferably contains a complex compound of an amide and nitric acid, a compound with an acetate group, potassium permanganate, isopropylcarborane, water and ammonium nitrate.

The subject-matter of claim 1 differs from this known D1 in that the the system additionally contains one or more soluble salts of Mn,Fe,Cr,Co,Ni or V

The subject-matter of present claim 1 is thus novel in the sense of Article 33(2) PCT

I.1.2 Inventive step

The technical effect of this distinguishing feature is that these metals are able to catalyze an oxidation of the petroleum, so that additional heat can be produced.

Hence, the problem to be solved can be regarded as to increase the amount of heat generated in the pay zone of an oil well .

There is no hint in the cited prior art that could have led the skilled person towards the solution disclosed in present claim 1, an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT can thus be acknowledged.

I.2. Independent claim 8

I.2.1 Novelty

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/008725

Document D1 discloses that the COC component which is called TGEC in present application (without more soluble salts of Mn, Fe, Cr, Co, Ni or V) is pumped down into the treatment zone and then the combustion initiator is delivered into the formation treatment zone (see column 4, lines 10-14).

The TGEC and the RIS are thus separately introduced into the formation.

The subject-matter of claim 8 differs from the known D1 in that the TGEC is continuously introduced into the oil reservoir.

The subject-matter of claim 8 is thus novel in the sense of Article 33(2) PCT

I.2.2 Inventive step

The alleged technical effect of this distinguishing feature is that it produces a continuous and stable reaction and thereby produce more heat per time .

Hence, the problem to be solved can be regarded as as a method for improving the production of heat in the thermal treatment of an oil reservoir.

There is no hint in the cited prior art that could have led the skilled person to the solution disclosed in present claim 8 .

An inventive step in the sense of Article 33(3) PCT can thus be acknowledged for the subject-matter of claim 8.

I.3 Dependent claims Invention I

In claims 22, 23 and 25 the method is defined by a result to be achieved, which amounts to claiming the underlying technical problem without providing the technical features needed to obtain this result.

Therefore these claims do not fulfill the requirements of Article 6 PCT

II Invention II (claims 28-42):

II.1 Independent claim 28

II.1.1 Novelty

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of independent claim 28 (based on originally filed claim 22) is **not new** in the sense of Article 33(2) PCT.

The document D4 discloses (the references in parentheses applying to this document):

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/008725

Apparatus suitable for performing thermochemical treatment of an oil reservoir by separately introducing a thermal gas emitting composition (TGEC) and a reaction initiator stabilizer (RIS) into an oil well of said oil reservoir and contacting the TGEC and RIS in a pay zone of said oil well for initiating and maintaining a chemical reaction producing heat and gases, wherein the apparatus comprises:

- an outer tubing (128) inserted in a casing (114) of the oil well such that an outer annular space between the outside of the outer tubing and the inside of the casing is provided, wherein the lower end of the outer tubing is located in or above the pay zone of the oil well;
- a packer (126) being positioned above the lower end of the outer tubing and sealing the outer annular space;
- an inner tubing (138) inserted in said outer tubing, such that an inner annular space between the outside of the inner tubing and the inside of the outer tubing is provided, wherein the inner tubing allows the supply of one of the TGEC or RIS to the pay zone and the inner annular space allows the supply of the other one of the TGEC or RIS to the pay zone, and

wherein the lower end of the inner tubing is located in or above the pay zone;

wherein at least one of the lower end of the outer tubing and the lower end of the inner tubing is located in the pay zone of the oil well; and

- a mixing device (152) contacting the TGEC and the RIS in the pay zone of said oil well.

II.2 Independent Claim 39

II.2.1 Clarity

Some of the features in the independent apparatus claim 39 (based on originally filed claim 33), namely "openings in its bottom allowing the passage of the TGEC and RIS but not of granular material supplied with the RIS through the tubing", relate to a method of using the apparatus rather than clearly defining the apparatus in terms of its technical features. The intended limitations are therefore not clear from this claim, contrary to the requirements of Article 6 PCT.

Also the granular material does not form part of the claimed entity, and the functioning feature (not allowing passage) is partly a negative feature/result to be achieved (but not, except), without providing the essential features.

The same applies to the claims referring to claim 39

II.2.2 Novelty

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/008725

In light of the clarity objection in the previous paragraph, the same reasoning as applicable for claim 28 (based on originally filed claim 22) applies, mutatis mutandis, to the subject-matter of the corresponding independent claim 39 (based on originally filed claim 33), which therefore is also considered not new.

II.3 Dependent claims Invention II

II.3.1 The combination of the features of dependent claim 29-33, 35 and 36 is neither known from, nor rendered obvious by, the available prior art.

II.3.2 In claim 34 the dependency on claim 28 is not clear, since the openings do not form part of claim 28 (first mentioned in claim 29).

II.3.3 With regards to dependent claim 37 ("except" instead of "but not") and the claims depending on this claim and on independent claim 39, the same clarity objection as made in the foregoing applies.

Re Item VIII

See points I.3 , II.2.1 , II.3.2 and II.3.3 above

Claims

1. A chemical system for thermally treating an oil reservoir by initiating a chemical reaction in a pay zone of said oil reservoir, wherein said chemical system comprises at least the following two compositions:

5 a thermal gas emitting composition (TGEC) being an aqueous solution or suspension comprising at least one compound selected from the group consisting of hydrazine nitrate, 1,1-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate, guanidine nitrate, formamide nitric acid adduct, acetamide nitric acid adduct, acetonitrile nitric acid adduct, urea nitric acid adduct, ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate, calcium nitrate, mono, di and tri C₁₋₅ alkyl amine nitrates, mono, di and tri C₁₋₅ alkanol amine nitrates, C₂₋₆ alkylene diamine mono and dinitrates and poly C₁₋₅ alkylene polyamine polynitrates; and

15 a reaction initiator stabilizer (RIS) being a liquid solution or suspension and comprising at least one compound selected from the group consisting of:

- metal borohydrides MBH₄, wherein M is Li, Na or K;
- aminoboranes (R¹R²R³)N·BH₃, wherein R¹, R² and R³ are independently hydrogen or C₁₋₁₀ alkyl, or wherein R¹ is an aryl or pyridine with up to 10 carbon atoms and R² and R³ are hydrogen;
- dialkylaluminates MAIH₂R¹R², wherein M is Li, Na or K, and R¹ and R² are independently C₁₋₁₀ alkyl;
- aminoalanes (R¹R²R³)N·AlH₃, wherein R¹, R² and R³ are independently hydrogen or C₁₋₁₀ alkyl; and
- 25 - aluminum or aluminum alloys with magnesium,

wherein the TGEC or the RIS additionally contain one or more soluble salts of Mn, Fe, Cr, Co, Ni or V.

2. The chemical system according to claim 1, wherein the TGEC is an aqueous solution or suspension comprising at least one compound selected from the group consisting of hydrazine nitrate, 1,1-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate, guanidine nitrate, formamide nitric acid adduct, acetamide nitric acid adduct, urea nitric acid adduct and acetonitrile nitric acid adduct.

3. The chemical system according to claim 1 or 2, wherein the TGEC is the reaction product of reacting nitric acid with a respective amino compound.
4. The chemical system according to any of claims 1 to 3, wherein the pH of the TGEC is about 3 to 14.
5. The chemical system according to any of claims 1 to 4, wherein the RIS is a solution or suspension in an appropriate solvent.
6. The chemical system according to claim 5, wherein the solvent for the RIS is water or an organic solvent selected from the group consisting of petrol, ligroin, white spirit, kerosene and naphtha.
7. The chemical system according to any of claims 1 to 6, wherein the aluminum or aluminum alloys with magnesium are fine dispersed, pyrophoric or granular.
8. A method of thermally treating an oil reservoir by initiating a chemical reaction in a pay zone of said oil reservoir, by using a chemical system comprising at least the following two compositions:
 - a thermal gas emitting composition (TGEC) being an aqueous solution or suspension comprising at least one compound selected from the group consisting of hydrazine nitrate, 1,1-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C₂₋₆ alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate, guanidine nitrate, formamide nitric acid adduct, acetamide nitric acid adduct, acetonitrile nitric acid adduct, urea nitric acid adduct, ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate, calcium nitrate, mono, di and tri C₁₋₅ alkyl amine nitrates, mono, di and tri C₁₋₅ alkanol amine nitrates, C₂₋₆ alkylene diamine mono and dinitrates and poly C₁₋₅ alkylene polyamine polynitrates; and
 - a reaction initiator stabilizer (RIS) being a liquid solution or suspension and comprising at least one compound selected from the group consisting of:
 - metal borohydrides MBH₄, wherein M is Li, Na or K;
 - aminoboranes (R¹R²R³)N·BH₃, wherein R¹, R² and R³ are independently hydrogen or C₁₋₁₀ alkyl, or wherein R¹ is an aryl or pyridine with up to 10 carbon atoms and R² and R³ are hydrogen;
 - dialkylaluminates MAH₂R¹R², wherein M is Li, Na or K, and R¹ and R² are independently C₁₋₁₀ alkyl;

3 / 8

- aminoalanes $(R^1R^2R^3)N \cdot AlH_3$, wherein R^1 , R^2 and R^3 are independently hydrogen or C_{1-10} alkyl; and
- aluminum or aluminum alloys with magnesium,

wherein said thermal gas emitting composition (TGEC) and said reaction initiator stabilizer (RIS) are separately introduced into said oil reservoir and are contacted in the pay zone of said oil reservoir to initiate a chemical reaction producing heat and gases, and wherein the TGEC is continuously introduced into the oil reservoir and the RIS is introduced simultaneously and in a continuous or intermittent way into the oil reservoir.

9. The method according to claim 8, wherein the introduction of the TGEC and the RIS is continued during the chemical reaction to maintain a continuous reaction.
10. The method according to claims 8 or 9, wherein the TGEC is an aqueous solution or suspension comprising at least one compound selected from the group consisting of hydrazine nitrate, 1,1-di C_{2-6} alkyl hydrazine nitrates and 1,2-di C_{2-6} alkyl hydrazine nitrates, such as 1,1-dimethyl hydrazine nitrate or 1,2-dimethyl hydrazine nitrate, guanidine nitrate, formamide nitric acid adduct, acetamide nitric acid adduct, urea nitric acid adduct and acetonitrile nitric acid adduct.
11. The method according to claims 8 to 10, wherein the TGEC is the reaction product of reacting nitric acid with a respective amino compound.
12. The method according to any of claims 8 to 11, wherein the pH of the TGEC is about 3 to 14.
13. The method according to any of claims 8 to 12, wherein the RIS is a solution or suspension in an appropriate solvent.
14. The method according to claim 13, wherein the solvent for the RIS is water or an organic solvent selected from the group consisting of petrol, ligroin, white spirit, kerosene and naphtha.
15. The method according to any of claims 8 to 14, wherein the aluminum or aluminum alloys with magnesium are fine dispersed, pyrophoric or granular.
16. The method according to any of claims 8 to 15, wherein the TGEC or the RIS additionally contain one or more soluble salts of Mn, Fe, Cr, Co, Ni or V.

AMENDED SHEET

17. The method according to any of claims 8 to 16, wherein the TGEC and RIS are pumped into the oil reservoir with a rate of about 4-8 liters per second.
18. The method according to any of claims 8 to 17, comprising the steps:
- 5 a) introducing granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy as the RIS into an oil well of said oil reservoir and keeping said granules in a reaction chamber located in the oil well;
 - b) introducing the TGEC into the oil well so that it contacts said granules kept in the reaction chamber for initiating and maintaining a thermochemical reaction producing heat and gases;
 - 10 c) passing the produced hot gases into the pay zone of the oil reservoir;
 - d) shifting the thermochemical reaction into the pay zone of the oil reservoir by allowing said granules to enter into the pay zone; and
 - e) contacting the granules in the pay zone with the TGEC introduced into the oil well.
- 15 19. The method according to claim 18, wherein said reaction chamber is located in or adjacent to the pay zone of the oil reservoir.
20. The method according to claim 18 or 19, wherein urea nitric acid adduct is used as the TGEC.
- 20 21. The method according to any of claims 18 to 20, wherein the pH value in the reaction chamber is about 3-4 and wherein hydrogen gas produced by the thermochemical reaction is oxidized to H_2O .
22. The method according to any of claims 18 to 21, wherein the thermochemical reaction and thus the granules are shifted into fractures being present in the pay zone.
- 25 23. The method according to any of claims 18 to 22, wherein the thermochemical reaction is shifted into the pay zone after the pay zone is heated up to about 300 °C.
24. The method according to any of claims 18 to 23, wherein the granules in the pay zone are additionally contacted with at least one strong oxidizing agent such as potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$.
- 30 25. The method according to any of claims 18 to 24, wherein petroleum in the oil reservoir is subjected a hydrocracking process.

26. The method according to any of claims 8 to 25, wherein the TGEC and RIS are introduced in form of fluid layers being separated by layers of a spacer fluid.

27. The method according to any of claims 8 to 17, comprising the steps:

- 5 a) introducing granules of aluminum or an aluminum/magnesium alloy as the RIS into an oil well of said oil reservoir and keeping said granules in a first reaction chamber located in the oil well;
- 10 b) introducing a first TGEC into the oil well so that it contacts said granules kept in said first reaction chamber for initiating and maintaining a thermochemical reaction producing thermal energy and heating up the walls of said first reaction chamber;
- c) introducing a second TGEC into the oil well such that it comes in contact with the heated walls of said first reaction chamber and is ignited;
- d) passing the ignited TGEC to a second reaction chamber where the TGEC reacts under production of heat and gases; and
- 15 e) passing the produced hot gases into the pay zone of the oil reservoir.

28. Apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir by separately introducing a thermal gas emitting composition (TGEC) and a reaction initiator stabilizer (RIS) into an oil well of said oil reservoir and contacting the TGEC and RIS in a pay zone of said oil well for initiating and maintaining a chemical reaction producing heat and gases, wherein the apparatus comprises:

20 an outer tubing inserted in a casing of the oil well such that an outer annular space between the outside of the outer tubing and the inside of the casing is provided, wherein the lower end of the outer tubing is located in or above the pay zone of the oil well;

25 a packer being positioned above the lower end of the outer tubing and sealing the outer annular space;

30 an inner tubing inserted in said outer tubing, such that an inner annular space between the outside of the inner tubing and the inside of the outer tubing is provided, wherein the inner tubing allows the supply of one of the TGEC or RIS to the pay zone and the inner annular space allows the supply of the other one of the TGEC or RIS to the pay zone, and wherein the lower end of the inner tubing is located in or above the pay zone;

wherein at least one of the lower end of the outer tubing and the lower end of the inner tubing is located in the pay zone of the oil well; and

a mixing device contacting the TGEC and the RIS in the pay zone of said oil well.

29. Apparatus according to claim 28, wherein the mixing device is embodied by
a sealed lower end of the outer tubing being located above the lower end of the
inner tubing but below the packer; and
openings in the inner tubing allowing a fluid exchange between the inner
annular space and the inner tubing, wherein said openings are located at a
distal section of the inner tubing but above the lower end of the outer tubing.

30. Apparatus according to claim 29, wherein said openings are slot jet nozzles being
embodied by tubular connecting passages extending diagonal through the inner
tubing and comprising a slot.

31. Apparatus according to claim 30, wherein said slots are formed in a lower half of the
tubular connecting passages.

32. Apparatus according to any of claims 29 to 31, wherein below the openings in the
inner tubing a beaker is inserted in the inner tubing, said beaker comprises
openings in its bottom allowing the passage of the mixed fluids but not of granular
material supplied with the RIS through the inner tubing.

33. Apparatus according to claim 32, wherein said beaker is made of aluminum or an
aluminum/magnesium alloy.

34. Apparatus according to any of claims 28 to 33, wherein below the openings in the
inner tubing at least one turbine mixing device is arranged in the inner tubing, said
turbine mixing device comprises a shaft being supported by means of at least one
plain bearing and carrying turbine vanes and mixing vanes, wherein the plain
bearing comprises openings allowing the passage of the fluids flowing through the
inner tubing and wherein the turbine vanes transmit energy from the flowing fluids to
the shaft to rotate the shaft with the attached mixing vanes.

35. Apparatus according to claim 28, wherein the mixing device is embodied by
the lower end of the inner tubing being located above the lower end of the outer
tubing; and
at least one turbine mixing device being arranged in the outer tubing below the
lower end of the inner tubing, said turbine mixing device comprises a shaft
being supported by means of at least one plain bearing and carrying turbine
vanes and mixing vanes, wherein the plain bearing comprises openings

allowing the passage of the fluids flowing through the inner tubing and wherein the turbine vanes transmit energy from the flowing fluids to the shaft to rotate the shaft with the attached mixing vanes.

5 36. Apparatus according to claims 33 or 34, wherein consecutive turbine mixing devices have opposite directions of rotation.

37. Apparatus according to claim 28, wherein the mixing device is embodied by the lower end of the inner tubing being located above the lower end of the outer tubing; and
10 a beaker inserted in the lower end of the inner tubing, said beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the fluids supplied through the inner tubing except the granular material supplied with the RIS.

38. Apparatus according to claim 37, wherein said beaker is made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy.

15 39. Apparatus for performing thermochemical treatment of an oil reservoir by separately introducing a thermal gas emitting composition (TGEC) and a reaction initiator stabilizer (RIS) into an oil well of said oil reservoir and contacting the TGEC and RIS in a pay zone of said oil well for initiating and maintaining a chemical reaction producing heat and gases, wherein the apparatus comprises:

20 a tubing inserted in a casing of the oil well such that an annular space between the outside of the tubing and the inside of the casing is provided, wherein a lower end of the tubing is located in or above the pay zone of the oil well;

a packer being positioned above the lower end of the tubing and sealing the annular space;

25 a beaker inserted in the lower end of the tubing, said beaker comprises openings in its bottom allowing the passage of the TGEC and RIS but not of granular material supplied with the RIS through the tubing.

40. Apparatus according to claim 39, wherein said beaker is made of aluminum or an aluminum/magnesium alloy.

30 41. Apparatus according to any of claims 28 to 40, wherein the packer comprises sensing elements for measuring the temperature of the packer and the pressure under the packer.

42. Apparatus according to any of claims 28 to 41, wherein the mixing device further comprises at least one reaction chamber in which the TGEC and RIS are reacted.

**COMPOSICIONES PARA DISMINUIR LA VISCOSIDAD DE PETRÓLEO QUE
DESPRENDE GAS PARA ESTIMULAR LA CAPA PRODUCTIVA DE UN
YACIMIENTO DE PETROLEO**

5

Campo de la Invención

La invención está dirigida a un sistema químico de composiciones que disminuyen la viscosidad de petróleo que desprenden gas (GEOVDC, por sus siglas en inglés) para estimular la capa productiva de un yacimiento de petróleo, es decir con composiciones químicas para un tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo, más específicamente para iniciar una reacción química en la zona de capa productiva del yacimiento de petróleo para producir calor y desprender gases de tal manera que se mejora la extracción de petróleo. La invención está dirigida además a un método de tratamiento termoquímico de un yacimiento del petróleo por medio de este sistema químico, y a un aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo.

15

Antecedentes de la Invención

La extracción del petróleo de un yacimiento de petróleo usualmente comienza con métodos de recuperación que utilizan presión subterránea en el yacimiento de petróleo que empujarán el petróleo a la superficie. Durante el tiempo de vida del pozo petrolero la presión disminuye, y se hace necesario usar otros métodos de extracción tales como el uso de bombas o inyección de agua, gas natural u otros gases dentro del pozo petrolero para llevar el petróleo a la superficie. Después de que estos métodos de recuperación ya no son efectivos el yacimiento de petróleo usualmente contiene aún cantidades considerables de petróleo que está encerrado en pequeñas

20

25

Ref. : 218091

cavidades o poros de la roca o formaciones de arena.

Para recuperar también estas cantidades remanentes de petróleo se usan métodos terciarios de recuperación de petróleo los cuales tienen principalmente el objetivo de reducir la viscosidad del petróleo. Un método común es inyectar vapor caliente dentro del pozo para calentar el petróleo y por lo tanto reducir su viscosidad. Este método, sin embargo, solo es eficiente hasta una profundidad de aproximadamente 1 km porque de otra manera el vapor caliente se enfriará antes de alcanzar la zona productiva. Además, con este método se necesitan hasta 3 a 5 meses de inyección de vapor caliente para calentar la zona productiva. Alternativamente, pueden inyectarse surfactantes o solventes dentro del pozo petrolero para extraer por lixiviación el petróleo. Sin embargo, estos métodos tienen las desventajas de que el petróleo extraído se contaminará por estas sustancias químicas de tal manera que se necesitan esfuerzos y costos adicionales para recuperar el petróleo.

Un método terciario adicional de recuperación de petróleo se caracteriza porque se inicia una reacción química en la zona productiva del yacimiento petrolero para producir gases calientes que calientan el petróleo en la zona productiva para reducir su viscosidad y ayudar a la recuperación de petróleo aumentando la presión en el pozo petrolero.

En las solicitudes de patente Rusas RU 2 100 583 C1, RU 2 126 084 C1 y RU 2 153 065 C1 se describen composiciones de combustibles y oxidantes (FOC, por sus siglas en inglés) que son capaces de producir gases calientes después de iniciar una reacción química. El fin de estas composiciones es introducirlas en el pozo petrolero de un yacimiento de petróleo para un tratamiento termoquímico de la zona

productiva. Estas composiciones químicas son soluciones acuosas que contienen grandes cantidades de hasta 60 % en masa o más de nitrato de amonio, NH_4NO_3 . Los otros componentes de estas FOC son por ejemplo glicerina, ácido nítrico, carbamida, permanganato de potasio, ácido acético, isopropil metacarborano y acetilsalicilato. Después de la inyección de la FOC dentro del pozo petrolero ésta se enciende al iniciar una explosión de cebo. La descomposición de 1 Kg de FOC da como resultado la emisión de una cantidad de calor de aproximadamente 500-1000 kcal.

Estas FOC contienen un exceso de oxígeno y por lo tanto tienen un carácter sustancialmente oxidante, de tal manera que con la mezcla de petróleo se crea una composición explosiva. Adicionalmente, las soluciones que contienen grandes cantidades de nitrato de amonio son explosivas si el contenido de agua es inferior a una cantidad crítica de aproximadamente 16-18 % en masa o más. Por lo tanto, en vista de un manejo seguro de tales composiciones el contenido de agua es usualmente superior a 26-28 % en masa. Sin embargo, con cantidades de agua mayores se hace cada vez más difícil alcanzar una reacción estable con una alta producción de calor.

En RU 2 194 156 C1 el FOC contiene el producto de reacción de ácido nítrico con alcanolamina, alquil amina o alquil poliamina y hasta 2.0 a 35.0 % en masa de un nitrato inorgánico tal como nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio o nitrato de calcio. Con la composición se logró un manejo más seguro porque la cantidad de nitrato de amonio pudo reducirse sustancialmente.

Sin embargo, con la forma usual de encender al FOC por medio de una explosión de cebo, por razones de seguridad solo puede encenderse una masa de

máximo 1 a 2 toneladas. Después de la descomposición de la alimentación de FOC con una masa de 1 a 2 toneladas tiene que repetirse toda la operación del suministro de FOC y la iniciación de la inserción de carga de tal manera que en un pozo petrolero con una profundidad de 1 a 2 km puede reaccionar una cantidad no mayor a aproximadamente 10 toneladas de FOC por día. Si la profundidad del pozo petrolero es de aproximadamente 3 a 4 km la cantidad de FOC que reaccionará por día con este método disminuye hasta aproximadamente 5 toneladas. Por lo tanto, el grado de calentamiento de la zona productiva y por lo tanto la eficacia de este método están limitados.

Por lo tanto el objeto de la presente invención es proporcionar materiales mejorados y un método mejorado para superar las limitaciones de la técnica anterior aumentando considerablemente la cantidad de calor generada en la zona productiva de un pozo petrolero y por lo tanto permitiendo una exploración lucrativa de los yacimientos petroleros. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo.

Breve Descripción de la Invención

El objeto anterior se resuelve proporcionando un sistema químico para tratar térmicamente un yacimiento de petróleo iniciando una reacción química en una zona productiva del yacimiento de petróleo, en donde el sistema químico comprende por lo menos las siguientes dos composiciones:

una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) que es una solución acuosa o una suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquil C_{2-6} hidrazina y nitratos de 1,2-dialquil C_{2-6} hidrazina, tal como nitrato de

1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de acetonitrilo ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico, nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, nitratos de mono, di y trialquil C₁₋₅ amina, nitratos de mono, di y trialcanol C₁₋₅ amina, mono y dinitratos de alquileo C₂₋₆ y polinitratos de polialquileo C₁₋₅ poliamina; y

un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) que es líquido y que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de:

- borohidruros metálicos MBH₄, en donde M es Li, Na o K;
- aminoboranos (R¹R²R³)N·NH₃, en donde R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₁₀, o en donde R¹ es un arilo o piridina con hasta 10 átomos de carbono y R² y R³ son hidrógeno;
- dialquilaluminatos MAIH₂R¹R², en donde M es Li, Na o K, y R¹ y R² son independientemente alquilo C₁₋₁₀;
- aminoalanos (R¹R²R³)N·AlH₃, en donde R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₁₀; y
- aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio.

En la presente invención se usan dos diferentes composiciones para iniciar reacciones químicas en el yacimiento de petróleo, especialmente en la zona productiva del pozo petrolero. Estas dos composiciones se introducen por separado dentro del pozo de tal manera que se ponen en contacto en el lugar, en donde debe tener lugar la reacción química. Ésta o éstas reacciones son reacciones principalmente exotérmicas que producen grandes cantidades de calor y gases que

aumentan la temperatura del petróleo de tal manera que la viscosidad del petróleo se reduce y se mejora la extracción. Como un resultado adicional de las reacciones la presión en la zona productiva aumenta de tal manera que se ayuda en la recuperación del petróleo. Además, la mayor presión crea fracturas en la formación de tal manera que se ayuda adicionalmente en la recuperación del petróleo.

La primera composición se denomina una "composición emisora de gas térmico (TGEC)" y contiene la cantidad principal de los compuestos químicos que producen gases calientes después de que se inicia una reacción química. La segunda composición se denomina "estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés)" y tiene la función de iniciar y mantener las reacciones que producen calor y gas. La TGEC y el RIS son ambos líquidos que pueden introducirse en el yacimiento de petróleo por medio de bombas. Si los compuestos utilizados no son líquidos se usan como soluciones o suspensiones en un solvente apropiado. Si la TGEC y el RIS son suspensiones su viscosidad es tal que aún pueden bombearse dentro del pozo petrolero con una velocidad de hasta 4-8 litros por segundo.

Los ejemplos específicos de compuestos que pueden usarse para la TGEC son nitratos de mono-, di- y trietanolamina, nitratos de mono, di- y trietilamina, polinitratos de polietileno poliamina, mononitrato de etiléndiamina, dinitrato de etiléndiamina, mono- y dinitratos de alquilideno diamina.

Para la TGEC se prefiere usar una solución acuosa o suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquilo C_{2-6} hidrazina y nitratos de 1,2-dialquilo C_{2-6} hidrazina, tal como nitrato 1,1-dimetil hidrazina ó nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido

nítrico, aducto de urea ácido nítrico y aducto de acetonitrilo ácido nítrico.

La TGEC es preferentemente el producto de reacción de la reacción de ácido nítrico con compuestos amino respectivos como la reacción de hidrazina con ácido nítrico de tal manera que se obtiene nitrato de hidrazina. Al reaccionar el ácido nítrico con estos compuestos amino se obtienen los compuestos de nitrato respectivos o aductos de ácido nítrico.

Si la TGEC contiene uno o más de nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio o nitrato de calcio estos nitratos están contenidos en la TGEC con no más de 50% en masa, preferentemente no más de 30 % en masa.

El valor de pH de la TGEC es preferentemente de aproximadamente 3 a 14 dependiendo del RIS y las composiciones de TGEC. Adicionalmente se prefiere que la mezcla de TGEC y RIS tengan un valor de pH <7.

Para los aminoboranos, dialquilaluminatos y aminoalanos antes mencionados se prefiere que las porciones de alquilo R^1 , R^2 y R^3 sean metilo o etilo.

Si se usa aluminio o una aleación de aluminio con magnesio para el RIS el aluminio o la aleación de aluminio pueden usarse como un material pirofórico fino disperso que tiene preferentemente un tamaño de partícula de aproximadamente 1 μm o menos y/o en forma de gránulos que tienen preferentemente un tamaño de partícula de aproximadamente 0.1 a 5 mm, más específicamente 1 a 2 mm.

Si la temperatura en el pozo petrolero ha alcanzado aproximadamente 250-300 °C puede introducirse una suspensión del aluminio o aleación de aluminio granular con magnesio en un solvente orgánico dentro del pozo petrolero.

El aluminio se oxida en una reacción exotérmica para producir óxido de aluminio en donde 5 kg de Al producen una energía térmica de aproximadamente

50,000 kcal. Por ejemplo, para aumentar la temperatura de 1 kg de formación de capa productiva en 100 °C se proporcionará una energía térmica de aproximadamente 20 kCal, en donde aumentar la temperatura de 1 kg de petróleo en 100 °C requiere una energía térmica de aproximadamente 50 kcal.

5

La oxidación del aluminio da como resultado la formación de partículas de óxido de aluminio que se depositan en las fracturas formadas en la zona productiva para mantenerlas abiertas de tal manera que se mejora más la extracción del petróleo.

10

Para preparar la solución o suspensión del RIS puede usarse cualquier solvente apropiado. Dependiendo de los materiales utilizados como el RIS el solvente apropiado puede ser agua o un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste de gasolina, ligroína, bencina mineral, queroseno y nafta. Si por ejemplo, se usan borohidruros metálicos y aminoboranos para el RIS se puede usar agua con un valor de pH >7 como solvente. Para alcanzar el valor de pH puede añadirse amoníaco o un hidróxido de metal alcalino. Si se usa un material que reacciona con agua puede usarse uno o más de los solventes orgánicos anteriores.

15

20

25

Al principio de un tratamiento termoquímico de un pozo petrolero usualmente se usa RIS con aproximadamente 5-7 % en masa con respecto a la masa de la TGEC inyectada dentro del pozo petrolero. Después de que se inician las reacciones químicas es suficiente usar aproximadamente 1 % en masa de RIS con respecto a la masa de TGEC. Con el sistema químico de la presente invención es posible hacer reaccionar hasta varios cientos de toneladas de material por día en la zona productiva de un yacimiento de petróleo, siendo de aproximadamente 50-100 veces la cantidad de material que puede reaccionar por día con los sistemas y métodos conocidos hasta

ahora. Esto puede lograrse bombeando continuamente la TGEC dentro del pozo petrolero y bombeando por separado el RIS dentro del pozo petrolero, en donde el RIS puede bombearse continuamente o intermitentemente. En el caso en el que la temperatura en el lugar de reacción esté en o por arriba del intervalo de
5 aproximadamente 200-300 °C la introducción del RIS puede interrumpirse a temperaturas tales que la TGEC reaccionará de manera estable y sin una ignición adicional. Por abajo de 180-200 °C debe reanudarse la inyección de RIS.

En contraste con la FOC utilizada en la técnica anterior, la TGEC de la presente
10 invención no contiene un exceso de oxígeno y por lo tanto no tiene carácter oxidante de tal manera que no se crea ninguna composición explosiva al mezclar con petróleo. La descomposición de 1 kg de TGEC da como resultado la emisión de una cantidad de calor de aproximadamente 1000-3200 kcal.

Con el sistema químico de la presente invención es posible producir más calor por tiempo y por lo tanto mejorar la eficiencia del proceso de recuperación de petróleo
15 siendo la primera vez que puede mantenerse una reacción estable y continua al bombear continuamente materiales reactivos dentro del pozo petrolero. Hasta ahora era de la opinión general que no es posible iniciar y mantener una reacción estable y continua de tales cantidades enormes de materiales reactivos en un pozo petrolero. Con
20 la GEOVDC de la presente invención es adicionalmente posible recuperar también petróleo de los yacimientos de petróleo que contienen principalmente petróleo altamente viscoso el cual no podría recuperarse eficientemente con los métodos hasta ahora conocidos.

En una modalidad preferida de la presente invención el RIS o la TGEC pueden
25 contener adicionalmente una o más sales metálicas solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni o V.

Estos metales son capaces de catalizar una oxidación del petróleo, de tal manera que puede producirse calor adicional. Estas sales metálicas están contenidas en el RIS en una cantidad de no más de 10 % en masa con respecto a la masa total del RIS.

Las sales metálicas especialmente preferidas son $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , K_2MnO_4 , K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, NH_4VO_3 , NaVO_3 y KVO_3 .

A continuación se da una visión general de relaciones preferidas de los componentes contenidos en la GEOVDC que comprende la TGEC y el RIS en donde las relaciones se expresan como % en masa en relación con la masa combinada de reactivos contenidos en la TGEC y el RIS, aún sin los solventes utilizados para preparar las soluciones o suspensiones respectivas.

Tabla 1

Los compuestos de la TGEC:	30-70 % en masa
1. Nitrato de hidrazina	
2. Nitratos de 1,1-dialquil C_{2-6} hidrazina y nitratos de 1,2-dialquil C_{2-6} hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina	
3. nitrato de guanidina	
4. aducto de formamida ácido nítrico	
5. aducto de acetamida ácido nítrico	
6. aducto de acetonitrilo ácido nítrico	
7. aducto de urea ácido nítrico	
Los compuestos de la TGEC:	si está presente

5

10

15

20

25

1. Nitratos de mono-, di- y trietanolamina	por los menos 10
2. Nitratos de mono-, di- y trialquil C ₁₋₅ amina, tales como nitratos de mono- di- y trietilamina	% en masa
3. Polinitrato de polietileno-poliamina	
4. Mono- y dinitrato de alquilideno C ₁₋₅ diamina, tal como mononitrato de etiléndiamina o dinitrato de etiléndiamina	
Los compuestos del RIS:	
1. borohidruros metálicos MBH ₄	1-10% en masa
2. aminoboranos (R ¹ R ² R ³)N·NH ₃	0.5-5% en masa
3. dialquilaluminatos MAIH ₂ R ¹ R ²	1-5-7% en masa
4. aminoalanos (R ¹ R ² R ³)N·AlH ₃	3-10% en masa
5. aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio.	0.3-70% en masa
Sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni o V	1-4% en masa
Nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de calcio	0-50% en masa

El método de conformidad con la presente invención para aumentar la cantidad de calor generado en la zona productiva de un pozo petrolero y que por lo tanto permitir la exploración lucrativa de yacimientos de petróleo se caracteriza porque el sistema químico descrito arriba se usa cuando la composición emisora de gas térmico (TGEC) y el estabilizador iniciador de reacción (RIS) se introducen por separado dentro del yacimiento de petróleo y se ponen en contacto en la zona

productiva del yacimiento de petróleo para iniciar una reacción química que produce calor y gases.

5 Se prefiere introducir la TGEC continuamente dentro del yacimiento de petróleo e introducir el RIS simultáneamente con la TGEC y en una forma continua o intermitente.

Con el método de la presente invención la TGEC y el RIS pueden bombearse dentro del yacimiento de petróleo con una velocidad de aproximadamente 4-8 litros por segundo.

10 Una modalidad específica del método de conformidad con la presente invención comprende las etapas de:

a) introducir gránulos de aluminio o de aleación de aluminio/magnesio como el RIS dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y mantener los gránulos en una cámara de reacción localizada en el pozo petrolero;

15 b) introducir la TGEC dentro del pozo petrolero de tal manera que se ponga en contacto con los gránulos mantenidos en la cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce calor y gases;

c) pasar los gases calientes producidos dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo;

20 d) desplazar la reacción química dentro de la zona productiva del yacimiento petrolero permitiendo que los gránulos entren en la zona productiva; y

e) poner en contacto los gránulos en la zona productiva con la TGEC introducida en el pozo petrolero.

25 En el método anterior la cámara de reacción se localiza en o adyacente a la zona productiva del yacimiento de petróleo. La localización exacta de la cámara de

reacción depende de la construcción del aparato utilizado y de la construcción de pozo petrolero. Prácticamente, la cámara de reacción puede extenderse hasta 500-600 m por arriba de la zona productiva e incluso puede extenderse varios metros hasta varias decenas de metros por abajo de la zona productiva.

Un compuesto de TGEC preferido para reaccionar con los gránulos de aluminio o de aleación de aluminio/magnesio es aducto de urea ácido nítrico, el producto de reacción de urea y ácido nítrico.

El valor de pH en la cámara de reacción está en el intervalo de pH de 3-14, en donde se prefiere un pH de aproximadamente 3-4 con lo que el gas hidrógeno producido por la reacción termoquímica se oxida a H_2O de tal manera que la cantidad de calor producido aumenta en aproximadamente 30%.

En la etapa de desplazamiento la reacción termoquímica dentro de la zona productiva la reacción termoquímica y por lo tanto los gránulos se desplazan dentro de las fracturas que están presentes en la zona productiva. Esto permite un calentamiento directo de los alrededores de las fracturas de tal manera que las fracturas pueden aumentar con respecto a su longitud y volumen.

Esta etapa de desplazamiento de la reacción termoquímica en la zona productiva se lleva a cabo preferentemente cuando la zona productiva se calienta hasta $300^{\circ}C$.

El método de conformidad con la presente invención puede comprender adicionalmente una etapa de poner en contacto los gránulos en la zona productiva con por lo menos un agente oxidante fuerte tal como dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$. Estos agentes oxidantes fuertes soportan la producción de grandes cantidades de energía y de óxidos de metales sólidos como Al_2O_3 que funcionan como material de

consolidación (agentes de consolidación) para mantener las fracturas abiertas.

Cuando se alcanzan en la zona productiva una temperatura y presión suficientemente altas y está presente hidrógeno como resultado de la reacción del aluminio o de la aleación de aluminio/magnesio con la TGE el petróleo en el yacimiento de petróleo se somete a un proceso de hidrodesintegración.

Con el proceso de hidrodesintegración la viscosidad del petróleo en el yacimiento de petróleo tratado se reduce considerablemente además de que con la mayor temperatura en la zona productiva las moléculas de hidrocarburos más complejas se rompen formando moléculas de hidrocarburos más simples.

El proceso de hidrodesintegración puede soportarse adicionalmente por la adición de catalizadores metálicos adecuados tales como sales metálicas de Mn, Fe, Cr, Co, Ni o V.

Un gran número de pozos petroleros, especialmente pozos petroleros más antiguos, están contaminados o dañados por altos contenidos de agua. Con el método de la presente invención con el uso de aluminio o de aleaciones de aluminio/magnesio se puede reducir la cantidad de agua presente en el pozo petrolero. Durante la reacción del aluminio o de las aleaciones de aluminio/magnesio bajo condiciones alcalinas se consume agua. Además, los hidróxidos metálicos que resultan de la reacción de aluminio o aleaciones de aluminio/magnesio tienen la característica de adsorber o unir agua en forma de agua de cristalización.

También es posible alcanzar un craqueo térmico del petróleo aumentando más la temperatura en la zona productiva. Sin embargo, el proceso de hidrodesintegración como se describió arriba se prefiere porque es más efectivo y reduce la cantidad de agua presente en la zona productiva.

Este proceso de hidrodesintegración en la zona productiva de un pozo petrolero nunca se ha descrito antes. Es un método muy efectivo de un tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo y por lo tanto permite una exploración lucrativa de yacimientos de petróleo.

En otra modalidad específica del método de conformidad con la presente invención la TGEC y el RIS se introducen en forma de capas de fluido que están separadas por capas de un fluido espaciador. Con este método es posible introducir la TGEC y el RIS dentro del pozo petrolero a través de una tubería y lograr aún un suministro separado pero continuo de TGEC y RIS.

Una modalidad adicional del método de conformidad con la presente invención comprende las etapas de:

a) introducir gránulos de aluminio o una aleación de aluminio/magnesio como el RIS dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y mantener los gránulos en una primera cámara de reacción localizada en el pozo petrolero;

b) introducir una primera TGEC dentro del pozo petrolero de tal manera que se ponga en contacto con los gránulos mantenidos en la primera cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce energía térmica y calienta las paredes de la primera cámara de reacción;

c) introducir una segunda TGEC dentro del pozo petrolero de tal manera que se pone en contacto con las paredes calentadas de la primera cámara de reacción y se enciende;

d) pasar la TGEC encendida a una segunda cámara de reacción en donde la TGEC reacciona bajo la producción de calor y gases; y

e) pasar los gases calientes producidos dentro de la zona productiva del

yacimiento de petróleo.

En esta modalidad específica puede usarse un aparato que comprende un recipiente resistente al calor con un fondo perforado en el extremo inferior de una tubería que se inserta dentro del pozo petrolero, de tal manera que los gránulos de RIS se mantendrán en el recipiente y pueden ponerse en contacto con la primera TGEC introducida en esta tubería. La sección de la tubería con el recipiente unido forma la primera cámara de reacción y se calentará por medio de la reacción termoquímica. La segunda TGEC pasará a lo largo del lado externo de esta sección de tubería y por lo tanto se calentará hasta una temperatura suficientemente elevada para inducir la ignición de la segunda TGEC.

En este método el recipiente debe ser suficientemente resistente para soportar las condiciones químicas y térmicas durante el tratamiento termoquímico. En contraste con esto, si el método anterior comprende además un desplazamiento de la reacción termoquímica dentro de la zona productiva este recipiente puede fabricarse de un material que gradualmente se desintegra bajo las condiciones químicas y térmicas. El material puede ser aluminio o una aleación de aluminio/magnesio, por ejemplo, el cual reaccionará con la TGEC suministrada al recipiente o que se quemará a altas temperaturas.

El aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo de conformidad con la presente invención se caracteriza porque permite una introducción separada de la composición emisora de gas térmico (TGEC) y el estabilizador iniciador de reacción (RIS) descrito arriba y el contacto de la TGEC y el RIS en o cerca de la zona productiva del pozo petrolero que será tratado. El aparato comprende:

una tubería externa insertada en un entubado del pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular externo entre el exterior de la tubería externa y el interior del entubado, en donde el extremo inferior de la tubería externa se localiza en o por arriba de la zona productiva del pozo petrolero;

5

un obturador que se coloca por arriba del extremo inferior de la tubería externa y que sella el espacio anular externo;

una tubería interna insertada en la tubería externa, de tal manera que se provee un espacio anular interno entre el exterior de la tubería interna y el interior de la tubería externa, en donde la tubería interna permite el suministro de uno de la TGEC o el RIS a la zona productiva y el espacio anular interno permite el suministro del otro de la TGEC o el RIS a la zona productiva, y en donde el extremo inferior de la tubería se localiza en o por arriba de la zona productiva;

10

15

en donde por lo menos uno del extremo inferior de la tubería externa y el extremo inferior de la tubería interna se localiza en la zona productiva del pozo petrolero; y

un dispositivo de mezclado que pone en contacto la TGEC y el RIS en la zona productiva del pozo petrolero.

20

El dispositivo de mezclado del aparato puede estar conformado por un extremo inferior sellado de la tubería externa que se localiza por arriba del extremo inferior de la tubería interna pero abajo del obturador; y aberturas en la tubería interna que permiten un intercambio de fluidos entre el espacio anular interno y la tubería interna, en donde las aberturas se localizan en una sección distal de la tubería interna pero por arriba del extremo inferior de la tubería externa.

25

Estas aberturas están preferentemente conformadas como boquillas de chorro

de ranura que son pasajes de conexión tubulares que se extienden en diagonal a través de la tubería interna y que comprenden una ranura.

Estas ranuras están formadas preferentemente en una mitad inferior de los pasajes de conexión tubulares.

5

En una modalidad específica del aparato se inserta un recipiente en la tubería interna debajo de las aberturas en esta tubería, en donde este recipiente comprende aberturas en su fondo permitiendo el paso de fluidos mezclados pero no de material granular suministrado con el RIS a través de la tubería interna. Es decir, las aberturas en el fondo tienen un diámetro más pequeño que los gránulos suministrados con el RIS.

10

El recipiente puede hacerse de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio si se pretende que el recipiente tenga un tiempo de vida limitado durante el tratamiento termoquímico de tal manera que después de un tiempo predeterminado los gránulos ya no se mantienen en el pozo petrolero sino que son desplazados hacia la zona productiva y dentro de las fracturas ahí formadas.

15

En otra modalidad específica de un aparato de conformidad con la invención se dispone por lo menos un dispositivo de mezclado de turbina en la tubería interna abajo de las aberturas en la tubería, en donde el dispositivo de mezclado de turbina comprende un eje que está soportado por medio de por lo menos un cojinete liso y que soporta álabes de turbina y álabes de mezclado. El cojinete liso adicionalmente comprende aberturas que permiten el paso de los fluidos que fluyen a través de la tubería interna. Además, los álabes de turbina transmiten energía de fluidos que fluyen hacia el eje para hacer girar el eje con los álabes de mezclado unidos y por lo tanto mezclar los fluidos. Con el dispositivo de mezclado de turbina el mezclado

20

25

puede mejorarse en comparación con las boquillas de chorro de ranura descritas arriba.

5 En el aparato de conformidad con la presente invención el dispositivo de mezclado puede estar conformado adicionalmente por el extremo inferior de la tubería interna que se localiza por arriba del extremo inferior de la tubería externa; y por lo menos por un dispositivo de mezclado de turbina que se dispone en la tubería externa bajo el extremo inferior de la tubería interna, en donde el dispositivo de mezclado de turbina comprende un eje que está soportado por medio de por lo menos un cojinete liso y que soporta álabes de turbina y álabes de mezclado. 10 Adicionalmente, el cojinete liso comprende aberturas que permiten el paso de los fluidos fluyentes a través de la tubería interna. Los álabes de turbina transmiten energía de los fluidos fluyentes al eje para hacer girar el eje con los álabes de mezclado unidos de tal manera que los fluidos se mezclan.

15 Para un soporte estable del eje los dispositivos de mezclado de turbina descritos arriba comprenden preferentemente dos cojinetes lisos.

En el caso en que se dispongan más de un dispositivo de turbina en el aparato descrito arriba el mezclado puede mejorarse más si los dispositivos de mezclado de turbina consecutivos tienen direcciones de rotación opuestas.

20 El dispositivo de mezclado para el aparato de conformidad con la presente invención puede conformarse alternativamente por el extremo inferior de la tubería interna localizada por arriba del extremo inferior de la tubería externa; y por un recipiente insertado en el extremo inferior de la tubería interna, en donde el recipiente comprende aberturas en su fondo permitiendo el paso de los fluidos suministrados a 25 través de la tubería interna excepto del material granular suministrado con el RIS.

Como ya se mencionó arriba, el recipiente puede hacerse de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio.

Una modalidad alternativa para un aparato de conformidad con la presente invención comprende:

5

una tubería insertada en un entubado del pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular entre el exterior de la tubería y el interior del entubado, en donde un extremo inferior de la tubería se localiza en o sobre la zona productiva del pozo petrolero;

10

un obturador colocado por arriba del extremo inferior de la tubería y que sella el espacio anular;

un recipiente insertado en el extremo inferior de la tubería, el recipiente comprende aberturas en su fondo que permiten el paso de la TGEC y el RIS pero no del material granular suministrado con el RIS a través de la tubería.

15

También este recipiente puede hacerse de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio.

20

Con el aparato se logra un suministro separado de la TGEC y el RIS mediante el bombeo de los fluidos en forma de capas de fluido a través de la tubería. Para evitar que el mezclado y la reacción de las capas de TGEC y RIS lleguen a la zona productiva se dispone una capa de fluido espaciador entre las capas de TGEC y RIS.

En el aparato diferente descrito arriba el obturador puede comprender elementos de detección para medir la temperatura del obturador y la presión bajo el obturador. Esto permite un mejor control del proceso de tratamiento termoquímico.

25

El aparato diferente descrito arriba puede comprender además por lo menos una cámara de reacción en la cual reaccionan la TGEC y el RIS.

Breve Descripción de las Figuras

Con respecto al aparato y a los métodos de la presente invención a continuación se describen modalidades preferidas, en donde se hace referencia a las figuras adjuntas, en donde:

5

La figura 1 muestra un aparato de conformidad con una primera modalidad preferida de la invención;

la figura 2 muestra un aparato de conformidad con una segunda modalidad preferida de la invención;

10

la figura 3 muestra un aparato de conformidad con una tercera modalidad preferida de la invención;

la figura 4 muestra un aparato de conformidad con una cuarta modalidad preferida de la invención;

la figura 5 muestra un aparato de conformidad con una quinta modalidad preferida de la invención; y

15

la figura 6 muestra un aparato de conformidad con una sexta modalidad preferida de la invención.

Descripción Detallada de la Invención

Aparato de conformidad con la Invención

20

A continuación se describe un aparato para tratar térmicamente un yacimiento de petróleo introduciendo por separado la composición emisora de gas térmico (TGEC) y el estabilizador iniciador de reacción (RIS) del sistema químico descrito arriba en un pozo petrolero del yacimiento de petróleo.

25

Un aparato de conformidad con la presente invención para realizar el tratamiento termoquímico comprende:

una tubería externa insertada en un entubado del pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular externo entre el exterior de la tubería externa y el interior del entubado, en donde el extremo inferior de la tubería externa se localiza en o por arriba de la zona productiva del pozo petrolero;

5

un obturador que se coloca por arriba del extremo inferior de la tubería externa y que sella el espacio anular externo;

10

una tubería interna insertada en la tubería externa, de tal manera que se provee un espacio anular interno entre el exterior de la tubería interna y el interior de la tubería externa, en donde la tubería interna permite el suministro de uno de la TGECC o el RIS a la zona productiva y el espacio anular interno permite el suministro del otro de la TGECC o el RIS a la zona productiva, y en donde el extremo inferior de la tubería se localiza en o por arriba de la zona productiva;

15

en donde por lo menos uno del extremo interior de la tubería externa y el extremo inferior de la tubería interna se localiza en la zona productiva del pozo petrolero; y

un dispositivo de mezclado que pone en contacto la TGECC y el RIS en la zona productiva del pozo petrolero.

20

Con el aparato es posible suministrar por separado la TGECC y el RIS a través del pozo petrolero a la zona productiva en donde las dos composiciones se mezclan por medio de un dispositivo de mezclado.

El dispositivo de mezclado del aparato adicionalmente comprende por lo menos una cámara de reacción en la cual reaccionan la TGECC y el RIS.

25

El dispositivo de mezclado puede estar conformado por un extremo inferior sellado de la tubería externa que se localiza por arriba del extremo inferior de la

tubería interna y por abajo del obturador y por aberturas en la tubería interna que permiten un intercambio de fluidos entre el espacio anular interno y la tubería interna. Estas aberturas se localizan en una sección distal de la tubería interna pero por arriba del extremo inferior de la tubería externa.

5

Uno de los factores que afectan la eficiencia del método para tratar térmicamente un yacimiento de petróleo es la velocidad de producción de calor que depende de la velocidad de mezclado de los reactivos y de su tiempo de contacto en una cámara de reacción. El tiempo de contacto puede ampliarse aumentando la longitud de la tubería debajo las aberturas. La sección de tubería debajo de las aberturas está diseñada como una cámara de reacción o un reactor.

10

Para modalidades en donde se retienen gránulos de aluminio o de aleación de aluminio/magnesio en una tubería (por medio de un recipiente con un fondo perforado, como se describirá más adelante) la parte de la tubería llena con los gránulos puede denominarse cámara de reacción o reactor.

15

Adicionalmente, en el caso en el que los gránulos de aluminio o aleación de aluminio/magnesio se depositan en fracturas en la capa productiva también los volúmenes de tales fracturas pueden considerarse como una cámara de reacción o un reactor.

20

Diferentes factores tales como la estructura de la capa productiva que será tratada, las composiciones del petróleo y gas natural en esta capa productiva, el diseño del pozo petrolero, y, en particular, qué tan lejos el obturador colocado por arriba de la capa productiva tiene influencia sobre qué modalidad específica de un aparato o qué método de conformidad con la invención es mejor para un tratamiento termoquímico de la capa productiva.

25

Por ejemplo, el obturador no puede colocarse tan lejos de la capa productiva calentada, y al mismo tiempo el obturador no puede calentarse tanto.

Por lo tanto, a continuación se describirán diferentes modalidades de un aparato y un método para tratar térmicamente un yacimiento de petróleo.

5

Por ejemplo, el aparato de conformidad con una primera y una segunda modalidad comprende partes no movibles y son por lo tanto más confiables. Sin embargo, el aparato de conformidad con una primera modalidad, puede aplicarse solo en combinación con una cámara de reacción que tiene una longitud de no más de 80-100 metros. A una longitud de solo 10-15 m, el índice de eficiencia del aparato es pequeño.

10

Si es necesario restringir la longitud de la cámara de reacción a aproximadamente 10-15 m el aparato de conformidad con la segunda, tercera y cuarta modalidad puede usarse como el dispositivo de mezclado utilizado ahí el cual tiene una mayor eficiencia. En estas modalidades una parte de no más de 10 % de la energía química suministrada con la TGEC y el RIS se usa para hacer girar un dispositivo de mezclado de turbina y por lo tanto para mezclar los fluidos.

15

Primera modalidad de un aparato

La figura 1 muestra una primera modalidad de un aparato para realizar un tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo. Una tubería externa (2) que tiene un diámetro de aproximadamente 7.30 cm (2 7/8 pulgadas) se inserta en un entubado (1) de un pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular externo (7) entre el exterior de la tubería externa y el interior del entubado. Una tubería interna (3) que tiene un diámetro de aproximadamente 3.81 cm (1 1/2 pulgadas) se inserta en una tubería externa (2) de tal manera que se provee un

20

25

espacio anular interno (8) entre el exterior de la tubería interna y el interior de la tubería externa. El extremo inferior de la tubería interna (no se muestra) se localiza en la zona productiva y la zona productiva y el extremo inferior de la tubería externa se localizan a una distancia dada por arriba del extremo inferior de la tubería interna y por lo tanto en o por arriba de la zona productiva del pozo petrolero. El extremo inferior de la tubería externa se sella uniéndolo al exterior de la tubería interna. Adicionalmente, se coloca un obturador (4) por arriba del extremo inferior de la tubería externa y sella el espacio anular externo de tal manera que no puede fluir ningún fluido dentro del espacio anular externo (7). Para evitar una sobrecarga térmica del obturador se prefiere que el obturador se localice a una distancia suficiente en la dirección del flujo de los fluidos suministrados antes de la primera abertura en el tubo interno. El obturador puede comprender además elementos de detección para medir la temperatura del obturador y la presión bajo el obturador.

La tubería interna permite el suministro de uno de la TGECC o el RIS a la zona productiva y el espacio anular interno y permite el suministro del otro de la TGECC o el RIS a la zona productiva. En una sección distal de la tubería interna pero por arriba del extremo inferior de la tubería externa se proveen boquillas de chorro de ranura. Estas boquillas de chorro de ranura están conformadas por pasajes de conexión tubulares (5) que se extienden diagonalmente a través de la tubería interna y comprenden una ranura (6). Por medio de estas boquillas de chorro de ranura el fluido suministrado a través del espacio anular interno fluye dentro de los pasajes de conexión tubulares y a través de la ranura (6) de tal manera que se distribuye y por lo tanto se mezcla con el fluido suministrado a través de la tubería interna. Desde luego es posible proporcionar más de cuatro boquillas de chorro de ranura. Para un mejor

efecto de mezclado las boquillas de chorro de ranura pueden disponerse de tal manera que dos boquillas de chorro de ranura adyacentes estén axialmente descentradas por un ángulo dado. Adicionalmente se prefiere que las ranuras estén formadas en una mitad inferior de los pasajes de conexión tubulares. En la
5 modalidad preferida de la figura 1 las boquillas de chorro de ranura están descentradas axialmente en 45° y las ranuras están formadas en el punto más bajo de los pasajes de conexión tubulares, es decir, en la dirección del flujo del fluido suministrado a través de la tubería interna. La disposición escalonada resultante de
10 las boquillas de chorro de ranura vista desde el extremo inferior de la tubería interna se muestra en la parte inferior de la figura 1.

En este aparato se prefiere suministrar la TGEC a través de una tubería interna y suministrar el RIS a través del espacio anular interno.

La longitud de la tubería interna debajo de la abertura más inferior (boquilla de chorro de ranura) forma una cámara de reacción en la cual la TGEC y el RIS
15 mezclados reaccionan bajo la producción de calor y gases. La cámara de reacción puede tener una longitud de hasta 100 m o más y permitir la reacción de hasta 15 toneladas de reactivos por hora con una alta eficiencia de reacción de aproximadamente 90 %. Es decir, aproximadamente 90 % de la energía obtenida por
20 la reacción de todos los materiales suministrados a la cámara de reacción estará disponible para tratar termoquímicamente el yacimiento de petróleo. Los productos de reacción calentados entran en el yacimiento de petróleo y aumentan la presión bajo el obturador de tal manera que se forman nuevas grietas o fracturas en la capa productiva.

25 El aparato mostrado en la figura 1 se usa preferentemente en pozos petroleros

en donde el obturador se localiza a una distancia de no más de 100 m de la capa productiva y se caracteriza porque tiene una estructura simple sin ninguna parte movable y como resultado de la cámara de reacción larga se proporciona una alta eficiencia de reacción.

5

Segunda modalidad de un aparato

En el caso de que el obturador se localice a no más de 10-15 m por arriba de la capa productiva se prefiere usar un aparato de conformidad con una segunda modalidad mostrada en la figura 2. En lugar de la cámara de reacción larga del aparato de conformidad con la primera modalidad el aparato de conformidad de la segunda modalidad comprende un recipiente (10) que se inserta en la tubería interna de la abertura más baja en la tubería interna. El recipiente comprende aberturas en su fondo que permiten el paso de los fluidos mezclados y tiene y una longitud de hasta 4 m, preferentemente 3-4 m.

10

15

20

Las aberturas en el fondo del recipiente (10) tienen dimensiones tales que el material granular no puede pasar y por lo tanto se mantienen en el recipiente, de tal manera que por ejemplo los gránulos de aluminio o de aleación de aluminio/magnesio que se suministran como una suspensión a través de la tubería interna son retenidos en el recipiente porque su diámetro de partícula es más grande que el diámetro de las aberturas en el fondo del recipiente.

25

El recipiente puede hacerse adicionalmente de un material que tiene un tiempo de vida limitado durante las condiciones de uso. Es decir, el recipiente está construido de tal manera que después de un tiempo calculado de pasar fluidos a través del recipiente su fondo se rompe de tal manera que el material granular retenido ahí se descarga sobre la capa productiva. El recipiente se elabora

preferentemente de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio que se disuelve cuando se pone en contacto con fluidos ácidos o alcalinos o se quema en el caso de altas temperaturas de aproximadamente 700°C o mayores.

Tercera modalidad de un aparato

5 A continuación se describe una modalidad adicional de un aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo. Además de las modalidades descritas arriba que tienen aberturas en la tubería interna la presente modalidad comprende por lo menos un dispositivo mezclador de turbina dispuesto en
10 la tubería interna debajo de las aberturas. El dispositivo mezclador de turbina comprende un eje que está soportado por medio de por lo menos un cojinete liso y que soporta álabes de turbina y álabes de mezclado, en donde el cojinete liso comprende aberturas que permiten el paso de fluidos fluyentes y en donde los álabes de turbina transmiten energía de los fluidos fluyentes al eje para hacer girar el eje con los álabes de mezclado unidos. La sección de la tubería interna con un diámetro
15 de aproximadamente 3.81 cm (1 1/2 pulgadas) abajo del dispositivo mezclador de turbina forma la cámara de reacción de este aparato. La sección de la tubería interna entre las primeras aberturas y el primer dispositivo mezclador de turbina puede denominarse precámara. Aproximadamente 1/10 de los reactivos reaccionan en esta precámara y la energía producida se usa por lo menos parcialmente para impulsar
20 los dispositivos mezcladores de turbina dispuestos corriente abajo de la precámara.

En la figura 3 se muestra una modalidad específica de un aparato de conformidad con una tercera modalidad. En esta modalidad específica el eje (11) está soportado por medio de dos cojinetes lisos (12) que comprenden aberturas (15)
25 que permiten el paso de fluidos fluyentes. El eje (12) soporta álabes de turbina (13) y

álabes de mezclado (14), en donde los álabes de turbina se disponen antes de los álabes de mezclado con respecto a la dirección de flujo de los fluidos. Los álabes de turbina transmiten energía de los fluidos fluyentes al eje para hacer girar el eje con los álabes de mezclado unidos y los álabes de mezclado girados mejoran el mezclado de la TGEC y el RIS. En la presente modalidad los álabes de mezclado (13) son placas perforadas.

Cuarta modalidad de un aparato

A continuación se describe un aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo de conformidad con una cuarta modalidad preferida. En contraste con las modalidades descritas anteriormente el dispositivo mezclador del aparato está conformado por el extremo inferior de la tubería interna (3) localizada por arriba del extremo inferior de la tubería externa (2) y por lo menos por un dispositivo mezclador de turbina dispuesto en la tubería externa bajo el extremo inferior de la tubería interna. Se puede usar como el dispositivo mezclador de turbina el mismo descrito arriba en la tercera modalidad.

Si se disponen dos o más dispositivos mezcladores de turbina se prefiere que dispositivos mezcladores de turbina consecutivos tengan direcciones de rotación opuestas.

Una modalidad específica del aparato se muestra en la figura 4. Éste comprende dos dispositivos mezcladores de turbina que tienen direcciones de rotación opuestas. Además, en esta modalidad la tubería externa (2) está ahusada entre el extremo inferior de la tubería interna (3) y el primer dispositivo mezclador de turbina.

Como en la modalidad anterior, la sección de la tubería interna con un

diámetro de aproximadamente 3.81 cm (1 1/2 pulgadas) debajo de los dispositivos mezcladores de turbina forma la cámara de reacción del presente aparato. La sección en forma de cono de la tubería externa (2) puede diseñarse como una precámara.

5

Quinta modalidad de un aparato

En la figura 5 se muestra una quinta modalidad de un aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo de conformidad con la presente invención. En contraste con el aparato de conformidad con la primera modalidad el aparato de conformidad con la quinta modalidad no comprende 10 aberturas en la tubería interna que permiten un intercambio de fluidos con el espacio anular interno (8). En el aparato de conformidad con la quinta modalidad el dispositivo de mezclado está conformado por el extremo inferior de la tubería interna (3) que se localiza por arriba del extremo inferior de la tubería externa (2) y por un recipiente (10) insertado en el extremo inferior de la tubería interna. Este recipiente 15 comprende aberturas en su fondo permitiendo el paso de los fluidos suministrados a través de la tubería interna excepto el material de aluminio granular (16) suministrado con el RIS. Es decir, cuando los gránulos de aluminio o de aleación de aluminio/magnesio se suministran como una suspensión a través de la tubería interna los gránulos son retenidos en el recipiente porque su diámetro de partícula es 20 mayor que el diámetro de las aberturas en el fondo del recipiente.

La sección de la tubería interna llena con gránulos puede considerarse como una primera cámara de reacción. El calor producido en esta cámara de reacción calienta el fluido (TGEC) bombeado a través del espacio anular (8) de tal manera que 25 la TGEC se enciende sin el uso de ningún RIS adicional. La sección de la tubería

externa bajo el extremo inferior de la tubería interna puede considerarse como una segunda cámara de reacción.

Si el aparato de conformidad con la quinta modalidad se usa con el método de la tercera modalidad se alcanzan temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 600-700°C en la primera cámara de reacción de tal manera que el recipiente debe hacerse de material resistente al calor.

Sin embargo, si este aparato se usa para el método de hidrodesintegración (cuarta modalidad de un método) puede usarse un recipiente (10) del mismo tipo como se describió arriba para la modalidad 2. Por lo tanto, se prefiere que este recipiente se haga de aluminio o una aleación de aluminio/magnesio.

Sexta modalidad de un aparato

Una sexta modalidad de un aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo de conformidad con la presente invención se muestra en la figura 6. El aparato comprende solo una tubería (22) con un diámetro de aproximadamente 7.30 cm (2 7/8 pulgadas) insertada en el pozo petrolero. Esta tubería (22) se inserta en el entubado (21) del pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular (25) entre el exterior de la tubería (22) y el interior del entubado (21), en donde el extremo inferior de la tubería (22) se localiza en o por arriba de la zona productiva del pozo petrolero. Un obturador (24) que sella el espacio anular (25) se coloca por arriba del extremo inferior de la tubería (22). Se inserta un recipiente (23) en el extremo inferior de la tubería, en donde el recipiente comprende aberturas en su fondo permitiendo el paso de la TGEC y el RIS pero no del material granular suministrado con el RIS a través de la tubería.

Se puede usar como recipiente (23) el mismo tipo de recipiente como se

describió arriba para la modalidad 2. En ese caso, se prefiere que este recipiente se haga de aluminio o aleación de aluminio/magnesio. En el caso en el que se pretende que el recipiente no se desintegre durante el uso del aparato el recipiente se hace de un material que tiene una resistencia suficiente bajo las condiciones térmicas y químicas presentes en el pozo petrolero durante un método de tratamiento termoquímico.

El aparato de conformidad con la sexta modalidad se usa bombeando TGEC y RIS (27) en forma de capas que están separadas por una capa de un fluido inerte o fluido espaciador (28).

La sección de la tubería llena con material granular forma la cámara de reacción del presente aparato.

Debe apreciarse en general que en el aparato descrito arriba de conformidad con la presente invención que comprende un recipiente para mantener los gránulos de RIS, este recipiente puede diseñarse de manera diferente para cumplir con los requerimientos del método de tratamiento termoquímico para el cual se utiliza el aparato. Por ejemplo, el tiempo de vida del recipiente bajo las condiciones químicas y térmicas en el pozo petrolero puede ajustarse usando un material más o menos resistente o adaptando el espesor del fondo del recipiente. Si se pretende que el recipiente no se desintegre durante el tratamiento termoquímico, éste se elabora de un material respectivamente resistente.

Métodos de conformidad con la invención

Primera modalidad de un método

En una primera modalidad de un método de tratamiento térmico de un

yacimiento de petróleo el aparato mostrado en las figuras 1, 3 ó 4 puede usarse cuando se prefiere suministrar la TGEC a través de la tubería interna y suministrar el RIS a través del espacio anular interno en donde ambas composiciones se suministran como soluciones o suspensiones que pueden bombearse.

5

Segunda modalidad de un método

En una segunda modalidad de un método de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo el aparato de conformidad con la segunda modalidad como se ilustra en la figura 2 se usa cuando el RIS se suministra a través de la tubería interna (3) y la TGEC se suministra a través del espacio anular interno (8). Se usa como RIS aluminio o aleación de aluminio con magnesio granular y este material granular se suministra en forma de una suspensión. Las aberturas en el fondo del recipiente (10) tienen dimensiones tales que el material granular no puede pasar y por lo tanto se mantiene en el recipiente. Para esta modalidad la cantidad de TGEC utilizada es aproximadamente 2-3 veces la cantidad de aluminio en donde esta relación se refiere a la masa de los reactivos sin los solventes utilizados para preparar las soluciones o suspensiones que pueden bombearse. Como un compuesto de TGEC preferido se usa el producto de reacción de urea con ácido nítrico, es decir, el aducto de urea ácido nítrico. Con esta modalidad hasta 3 toneladas de reactivos pueden reaccionar por hora. Los productos de reacción calientes que resultan de la reacción del aluminio o de la aleación de aluminio/magnesio comprenden hidrógeno gaseoso. El valor de pH puede ser de 3 a 14, sin embargo se prefiere un pH de 3-4 porque el hidrógeno producido puede oxidarse aumentando así la cantidad de calor producido en aproximadamente 30%. Con el método de tratamiento termoquímico se alcanza una alta presión bajo el obturador de tal manera que se crean nuevas fracturas en la

10

15

20

25

capa productiva.

Esta segunda modalidad de un método puede modificarse desplazando la reacción dentro de las fracturas de la capa productiva como se describe más adelante en la quinta modalidad de un método.

5

Tercera modalidad de un método

Para este método puede usarse el aparato de conformidad con la quinta modalidad. En primer lugar una suspensión de aluminio o aleación de aluminio/magnesio granular se bombea como una suspensión dentro de la tubería interna (3) de tal manera que en el extremo inferior de la tubería interna en donde el recipiente resistente al calor (10) se inserta, el material granular es retenido para formar una capa (16) de material granular con una altura de hasta aproximadamente 200-300 m. Después se bombea la TGEC dentro de la tubería interna de tal manera que las reacciones se inician y se produce energía térmica en la primera cámara de reacción. En este método pueden producirse gases calientes con una temperatura de hasta 600-700°C. El calor producido en la primera cámara de reacción calienta las paredes de la primera cámara de reacción, es decir el primer extremo distal de la tubería interna, y por lo tanto el fluido (segunda TGEC) bombeado a través del espacio anular interno (8) de tal manera que la TGEC se enciende sin el uso de ningún RIS. La TGEC encendida fluye a través de la segunda cámara de reacción, es decir, la sección distal de la tubería externa (2) debajo del recipiente, en donde la TGEC reacciona bajo la producción de calor y gases.

10

15

20

Cuarta modalidad de un método

Un método específico de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo utiliza el proceso de hidrodesintegración del petróleo en el yacimiento de petróleo.

25

Bajo alta temperatura y presión y la presencia de hidrógeno gaseoso las moléculas complejas de hidrocarburos se rompen a moléculas de hidrocarburos más simples.

Para este método se pueden usar las modalidades específicas de un aparato de conformidad con la invención como se muestra en la figura 2 y la figura 5. Ambos aparatos se caracterizan porque comprenden un recipiente en el extremo inferior de la tubería interna el cual puede retener y mantener gránulos de aluminio o sus aleaciones con magnesio suministrados con el RIS. Para este método el recipiente también se hace de aluminio.

Al principio se suministra una suspensión de gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio como parte del RIS a través de la tubería interna al recipiente de aluminio. Ahí se pone en contacto con la TREC suministrada a través del espacio anular interno (segunda modalidad mostrada en la figura 2) o la tubería interna (quinta modalidad mostrada en la figura 5) en donde la TREC tiene preferentemente un valor de pH de aproximadamente 3 ó 14 de tal manera que se desprende hidrógeno. Los productos de reacción calientes entran en el yacimiento de petróleo, calientan la capa productiva y aumentan la presión bajo el obturador de tal manera que se forman nuevas fracturas en la capa productiva. Como en la segunda modalidad de un método se usa preferentemente aducto de urea ácido nítrico como un compuesto de TREC y en una cantidad de aproximadamente 2-3 veces la cantidad de aluminio utilizado. Además, si se usa un pH de 3-4 el gas hidrógeno producido puede oxidarse aumentando así la cantidad de calor producido.

Después del aumento de temperatura y presión y la formación de fracturas en la capa productiva la zona de reacción se desplaza desde el pozo petrolero hacia la capa productiva. Esto se logra por una desintegración permitida del recipiente de

aluminio que resulta de las condiciones ácidas o alcalinas. Es decir, después de aproximadamente 10-30 minutos de bombear una solución con un valor de pH de aproximadamente 3 ó 14 a través del recipiente el fondo del recipiente se rompe y los gránulos son dirigidos hacia las fracturas de la capa productiva.

5

Este desplazamiento de la zona de reacción se realiza preferentemente después de que la vecindad de las fracturas ha alcanzado una temperatura de aproximadamente 300 °C. Este desplazamiento adicionalmente reduce la carga térmica del obturador y las tuberías porque los combustibles suministrados ahora pueden enfriar el obturador y las tuberías.

10

Como resultado de este desplazamiento la temperatura de la capa productiva aumenta adicionalmente porque ahora la reacción del aluminio o sus aleaciones con magnesio con las soluciones de TGEC ácidas o alcalinas tiene lugar en las fracturas. Esto resulta en temperaturas de hasta 400-500 °C, una presión mayor adicional y la presencia de hidrógeno. Como el proceso de hidrodesintegración comienza a temperaturas de 300-350 °C el petróleo en la capa productiva ahora experimenta hidrodesintegración hacia moléculas más pequeñas de tal manera que se reduce la viscosidad del petróleo.

15

El proceso de hidrodesintegración puede mejorarse adicionalmente suministrando compuestos catalíticamente activos en el lugar de la reacción. Como tales catalizadores pueden usarse las sales metálicas solubles antes mencionada de Mn, Fe, Cr, Co, Ni o V, las cuales pueden añadirse al RIS o a la TGEC. Con respecto a la masa total de RIS las sales metálicas pueden estar contenidas en el RIS en una cantidad de no más de 10% en masa.

20

25

Las sales metálicas especialmente preferidas son $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

Mn(SO₄)·6H₂O, KMnO₄, K₂MnO₄, K₂CrO₄, Na₂CrO₄, K₂Cr₂O₇, Na₂Cr₂O₇, Co(NO₃)₃, NH₄VO₃, NaVO₃ y KVO₃.

5 Durante el proceso de hidrodeshidratación del petróleo la inyección de cualquier compuesto oxidante en la capa debe evitarse de tal manera que el hidrógeno producido se gaste solo para el proceso de hidrodeshidratación.

Después de que se descargan los gránulos de aluminio o sus aleaciones con magnesio la capa puede calentarse nuevamente suministrando TGE y RIS y el proceso de hidrodeshidratación puede iniciarse suministrando la siguiente porción de gránulos. Esto da lugar a un control de la reacción cíclica del aumento de calor y presión en la capa productiva y de la realización del proceso de hidrodeshidratación.

El proceso de hidrodeshidratación resulta en una viscosidad considerablemente reducida del petróleo en el yacimiento de petróleo tratado porque aunado a la mayor temperatura en la zona productiva las moléculas de hidrocarburos más complejas se rompen a moléculas de hidrocarburos más simples.

15 Un efecto benéfico adicional del uso del aluminio o de las aleaciones de aluminio/magnesio en este proceso es la reducción de la cantidad de agua presente en el pozo petrolero. Durante la reacción del aluminio o de las aleaciones de aluminio/magnesio bajo condiciones alcalinas se consume agua. Adicionalmente, los hidróxidos metálicos que resultan de la reacción de aluminio o aleaciones de aluminio/magnesio tienen la característica de adsorber o enlazar agua en forma de agua de cristalización. Estos efectos pueden usarse para reducir la cantidad de agua en pozos petroleros que son contaminados o se dañan por altos contenidos de agua.

25 Durante este tratamiento termoquímico del yacimiento de petróleo los gases producidos se disuelven en el petróleo y por lo tanto reducen más la viscosidad del

petróleo.

Debe apreciarse en general que las sustancias utilizadas para la TGEC comienzan a descomponerse y desprender calor y gases si se calientan por arriba de 200-300°C. Por lo tanto, si se menciona en la presente solicitud que se suministran TGEC y RIS para calentar cierta región, esto también comprende el suministro de solo TGEC si esta región ya tiene una temperatura a la cual se descompondrá la TGEC suministrada para emitir energía.

En este método puede usarse un aparato de conformidad con la invención como se muestra en la figura 2 y la figura 5 en combinación con sustancias químicas tales como nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio y/o nitrato de calcio, aducto de urea ácido nítrico y los compuestos de RIS número 1 a 4 designados en la tabla presentada anteriormente.

Quinta modalidad de un método

Un quinto método de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo mediante el uso de la TGEC y el RIS antes mencionados se caracteriza porque puede usarse un aparato que comprende solo una tubería insertada en el pozo petrolero. El aparato se ilustra como ejemplo en la figura 6 y se describe arriba como una sexta modalidad de un aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo.

Con el método y aparato se logra un suministro separado pero continuo de TGEC y RIS bombeando los fluidos en forma de capas de fluido a través de la tubería. Para evitar el mezclado y la reacción de las capas de TGEC y RIS antes de llegar a la zona productiva se dispone una capa de fluido espaciador entre las capas de TGEC y RIS. Como fluido espaciador se puede usar cualquier fluido que sea

inerte con respecto a las reacciones con la TGEC y el RIS. El fluido espaciador puede ser cloroformo, por ejemplo. El espesor de la capa de fluido espaciador es de aproximadamente 20-30 m.

5 Después de suministrar gránulos de aluminio o de aleaciones de aluminio/magnesio como una suspensión al recipiente en donde se acumula el material granular se bombea una capa de fluido espaciador y una capa de la TGEC (solución ácida o alcalina) dentro de la tubería. Una tiempo de contacto entre la TGEC y el material de RIS granular de aproximadamente 200 s es suficiente para
10 iniciar y mantener las reacciones produciendo calor y gases para calentar la capa productiva circundante y producir fracturas en la misma. Como en el método descrito anteriormente, el recipiente cuando se elabora de aluminio se destruirá después de un tiempo calculado y la zona de reacción se desplaza hacia la capa productiva de tal manera que la energía térmica puede distribuirse adicionalmente en la capa productiva.

15 En este método la cámara de reacción está formada por la tubería llena con el material granular el cual puede formar una capa de hasta 50-200 m. Debido a esto, este método es adecuado solo para pozos petroleros en donde el obturador se localiza por lo menos 200-300 m por arriba de la capa productiva que será tratada.

20 Debe apreciarse en general que en los métodos antes mencionados en donde los gránulos de aluminio o de aleaciones de aluminio/magnesio se distribuyen en las fracturas de la capa productiva las fracturas pueden aumentar con respecto a su longitud y volumen y la capa productiva puede calentarse además suministrando un agente oxidante fuerte como dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ a los gránulos de
25 aluminio depositados en la capa productiva. Estos agentes oxidantes fuertes

soportan la producción de grandes cantidades de energía y de óxidos metálicos sólidos como Al_2O_3 que funcionan como material de consolidación (agentes de consolidación) para mantener abiertas las fracturas.

5 Con estos métodos se provee un método de fracturación de capa en caliente. En contraste con el método de hidrofracturación en frío conocido en donde en una primera etapa se inyecta un líquido (líquido de fracturación) en el pozo petrolero bajo presión para crear fracturas en la formación y en una segunda etapa se bombea material granular duro tal como arena (material de consolidación) dentro de las
10 fracturas formadas, el presente método de fracturación de capa en caliente comprende tres etapas. En una primera etapa la presión para formar nuevas fracturas no se produce por medio de las bombas que bombean el material dentro del pozo petrolero sino por las reacciones en el pozo petrolero que produce gases calientes. En una segunda etapa los gránulos de aluminio o de aleaciones de aluminio/magnesio se bombean dentro de las fracturas. Después, en una tercera
15 etapa, se inyecta TGEC dentro del pozo petrolero y dentro de las fracturas que contienen gránulos de RIS de tal manera que se producen gases calientes en las fracturas. Esto resulta en el calentamiento del área circundante y en la formación de fracturas adicionales. En esta tercera etapa puede proveerse adicionalmente un
20 agente oxidante fuerte como dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a los gránulos de RIS depositados en las fracturas como ya se mencionó arriba.

Con el aparato y los métodos descritos arriba es posible producir continuamente energía térmica y gases calientes que calientan la capa productiva y por lo tanto permiten una extracción eficiente incluso de petróleo pesado y bitumen.

25

Ejemplos

Ejemplo comparativo

Para este ejemplo comparativo se seleccionó el pozo petrolero #24193 en el campo petrolífero "Irkenneft" (Rusia, Tatarstan). Se inyectaron 1.2 t de nitrato de amonio en una solución acuosa con una concentración de aproximadamente 50 % en masa dentro del pozo petrolero, en donde su descomposición se inició mezclándola con una solución acuosa de 0.3 t de nitrato de sodio (NaNO_2). La temperatura en el barreno opuesto a la capa productiva antes del tratamiento fue de 66 °C. La temperatura en el barreno (pozo petrolero #24193) opuesto a la capa productiva después de una hora de tratamiento fue de 126 °C. La velocidad de extracción de petróleo del pozo petrolero #24193 antes del tratamiento fue de 0.78 toneladas por día y después del tratamiento de 1.86 toneladas por día.

Ejemplo de conformidad con la invención

Se inyectó una solución acuosa de 1.3 t de nitrato de monoetanol amina dentro del pozo petrolero #21 en el campo petrolífero Razumovsky en la región de Saratov. La solución inyectada tuvo una concentración de aproximadamente 76 % en masa de nitrato de monoetanol amina y 2 % en masa de ácido nítrico. Su descomposición se inició con la presencia de 0.012 t de borohidruro de sodio (NaBH_4). La temperatura en el barreno opuesto a la capa productiva antes del tratamiento fue de 86 °C. La temperatura en el barreno (pozo petrolero #21) opuesto a la capa productiva después de dos horas de tratamiento fue de 269 °C. La velocidad de extracción de petróleo del pozo petrolero #21 antes del tratamiento fue de 2.6 toneladas por día y después del tratamiento 12.3 toneladas por día.

El ejemplo comparativo anterior y el ejemplo de conformidad con la invención muestran claramente que con la presente invención puede lograrse un mayor

incremento de extracción de petróleo (aproximadamente 373 % para el ejemplo de conformidad con la invención) en comparación con los métodos utilizados hasta ahora (aproximadamente 138 % para el ejemplo comparativo).

Finalmente, debe apreciarse que la presente invención no está restringida a las modalidades preferidas descritas arriba y que se incluyen modalidades alternativas dentro de la experiencia normal de una persona experta en la técnica.

10

15

20

25

REIVINDICACIONES

1. Un sistema químico para tratar térmicamente un yacimiento de petróleo iniciando una reacción química en una zona productiva del yacimiento de petróleo, caracterizado porque el sistema químico comprende por lo menos las siguientes dos composiciones:

una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) que es una solución acuosa o una suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquil C_{2-6} hidrazina y nitratos de 1,2-dialquil C_{2-6} hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de acetonitrilo ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico, nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, nitratos de mono, di y trialquil C_{1-5} amina, nitratos de mono, di y trialcanol C_{1-5} amina, mono y dinitratos de alquilenos C_{2-6} y polinitratos de polialquilenos C_{1-5} poliamina; y

un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) que es una solución o suspensión líquida y que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de:

- borohidruros metálicos MBH_4 , en donde M es Li, Na o K;
- aminoboranos $(R^1R^2R^3)N \cdot NH_3$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-10} , o en donde R^1 es un arilo o piridina con hasta 10 átomos de carbono y R^2 y R^3 son hidrógeno;
- dialquilaluminatos $MAIH_2R^1R^2$, en donde M es Li, Na o K, y R^1 y R^2 son

independientemente alquilo C_{1-10} ;

- aminoalanos $(R^1R^2R^3)N \cdot AlH_3$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-10} ; y

- aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio.

5

2. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición emisora de gas térmico es una solución acuosa o suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquilo C_{2-6} hidrazina y nitratos de 1,2-dialquilo C_{2-6} hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina ó nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico y aducto de acetonitrilo ácido nítrico.

10

3. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la composición emisora de gas térmico es el producto de reacción de la reacción de ácido nítrico con un compuesto amino respectivo.

15

4. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el pH de la composición emisora de gas térmico es de aproximadamente 3 a 14.

5. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el estabilizador iniciador de reacción es una solución o suspensión en un solvente apropiado.

20

6. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque el solvente para el estabilizador iniciador de reacción es agua o un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste de gasolina, ligroína, bencina mineral,

25

queroseno y nafta.

7. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aluminio o las aleaciones de aluminio con magnesio son finos dispersos, pirofóricos o granulares.

8. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la composición emisora contienen una o más sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni o V.

9. Un método de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo mediante la iniciación de una reacción química en una zona productiva del yacimiento de petróleo, mediante el uso de un sistema de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) y el estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) se introducen por separado dentro del yacimiento de petróleo y se ponen en contacto en la zona productiva del yacimiento de petróleo para iniciar una reacción química que produce calor y gases.

10. El método de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque la composición emisora de gas térmico se introduce continuamente dentro del yacimiento de petróleo y el estabilizador iniciador de reacción se introduce simultáneamente y en forma continua o intermitente dentro del yacimiento de petróleo.

11. El método de conformidad con las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado porque la composición emisora de gas térmico y el estabilizador iniciador de reacción se bombean dentro del yacimiento de petróleo con una velocidad de aproximadamente 4-8 litros por segundo.

12. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 a) introducir gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio como el estabilizador iniciador de reacción dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y mantener los gránulos en una cámara de reacción localizada en el pozo petrolero;

10 b) introducir la composición emisora de gas térmico dentro del pozo petrolero de tal manera que se ponga en contacto con los gránulos mantenidos en la cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce calor y gases;

c) pasar los gases calientes producidos dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo;

15 d) desplazar la reacción termoquímica dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo permitiendo que los gránulos entren en la zona productiva; y

e) poner en contacto los gránulos en la zona productiva con la composición emisora de gas térmico introducida en el pozo petrolero.

20 13. El método de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque la cámara de reacción se localiza en o adyacente a la zona productiva del yacimiento de petróleo.

14. El método de conformidad con la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque se usa aducto de urea ácido nítrico como la composición emisora de gas térmico.

25 15. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque el valor de pH en la cámara de reacción es de

aproximadamente 3-4 y en donde el gas hidrógeno producido por la reacción termoquímica se oxida a H_2O .

5 16. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque la reacción termoquímica y por lo tanto los gránulos se desplazan dentro de las fracturas que están presentes en la zona productiva.

17. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado porque la reacción termoquímica se desplaza a la zona productiva después de que la zona productiva se calienta hasta aproximadamente $300^{\circ}C$.

10 18. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, caracterizado porque los gránulos en la zona productiva se ponen en contacto adicionalmente con por lo menos un agente oxidante fuerte tal como dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$.

15 19. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, caracterizado porque el petróleo en el yacimiento de petróleo se somete a un proceso de hidrodesintegración.

20 20. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 19, caracterizado porque la composición emisora de gas térmico y el estabilizador iniciador de reacción se introducen en forma de capas de fluido que están separadas por capas de un fluido espaciador.

21. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque comprende las etapas de:

25 a) introducir gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio como el estabilizador iniciador de reacción dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y mantener los gránulos en una primera cámara de reacción

localizada en el pozo petrolero;

b) introducir una primera composición emisora de gas térmico dentro del pozo petrolero de tal manera que se ponga en contacto con los gránulos mantenidos en la primera cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce energía térmica y calienta las paredes de la primera cámara de reacción;

c) introducir una segunda composición emisora de gas térmico dentro del pozo petrolero de tal manera que se pone en contacto con las paredes calentadas de la primera cámara de reacción y se enciende;

d) pasar la composición emisora de gas térmico encendida a una segunda cámara de reacción en donde la composición emisora de gas térmico reacciona bajo la producción de calor y gases; y

e) pasar los gases calientes producidos dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo.

22. Un aparato para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo introduciendo por separado una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) y un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y poner en contacto la composición emisora de gas térmico y el estabilizador iniciador de reacción en una zona productiva del pozo petrolero para iniciar y mantener una reacción química produciendo calor y gases, caracterizado porque comprende:

una tubería externa insertada en un entubado del pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular externo entre el exterior de la tubería externa y el interior del entubado, en donde el extremo inferior de la tubería externa se localiza en

o por arriba de la zona productiva del pozo petrolero;

un obturador que se coloca por arriba del extremo inferior de la tubería externa y que sella el espacio anular externo;

5 una tubería interna insertada en la tubería externa, de tal manera que se provee un espacio anular interno entre el exterior de la tubería interna y el interior de la tubería externa, en donde la tubería interna permite el suministro de uno de la composición emisora de gas térmico o el estabilizador iniciador de reacción a la zona productiva y el espacio anular interno permite el suministro del otro de la composición
10 emisora de gas térmico o el estabilizador iniciador de reacción a la zona productiva, y en donde el extremo inferior de la tubería interna se localiza en o por arriba de la zona productiva;

en donde por lo menos uno del extremo inferior de la tubería externa y el extremo inferior de la tubería interna se localiza en la zona productiva del pozo petrolero; y
15

un dispositivo de mezclado que pone en contacto la composición emisora de gas térmico y el estabilizador iniciador de reacción en la zona productiva del pozo petrolero.

23. El aparato de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque
20 el dispositivo de mezclado está conformado por un extremo inferior sellado de la tubería externa que se localiza por arriba del extremo inferior de la tubería interna pero por abajo del obturador; y

aberturas en la tubería interna que permiten un intercambio de fluidos entre el espacio anular interno y la tubería interna, en donde las aberturas se localizan en
25 una sección distal de la tubería interna pero por arriba del extremo inferior de la

tubería externa.

24. El aparato de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque las aberturas son boquillas de chorro de ranura conformadas por pasajes de conexión tubulares que se extienden en diagonal a través de la tubería interna y que comprenden una ranura.

25. El aparato de conformidad con la reivindicación 24, caracterizado porque las ranuras están formadas en una mitad inferior de los pasajes de conexión tubulares.

26. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 23-25, caracterizado porque debajo de las aberturas en la tubería interna se inserta un recipiente en la tubería interna, el recipiente comprende aberturas en su fondo permitiendo el paso de fluidos mezclados pero no de material granular suministrado con el estabilizador iniciador de reacción a través de la tubería interna.

27. El aparato de conformidad con la reivindicación 26, caracterizado porque el recipiente se hace de aluminio o una aleación de aluminio/magnesio.

28. Un aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22-27, caracterizado porque debajo de las aberturas en la tubería interna se dispone por lo menos un dispositivo de mezclado de turbina en la tubería interna, el dispositivo de mezclado de turbina comprende un eje que está soportado por medio de por lo menos un cojinete liso y que soporta álabes de turbina y álabes de mezclado, en donde el cojinete liso comprende aberturas que permiten el paso de los fluidos que fluyen a través de la tubería interna y en donde los álabes de turbina transmiten energía de fluidos que fluyen hacia el eje para hacer girar el eje con los álabes de mezclado unidos.

29. El aparato de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el dispositivo de mezclado está conformado por el extremo inferior de la tubería interna localizada por arriba del extremo inferior de la tubería externa; y

5 por lo menos un dispositivo de mezclado de turbina que se dispone en la tubería externa bajo el extremo inferior de la tubería interna, el dispositivo de mezclado de turbina comprende un eje que está soportado por medio de por lo menos un cojinete liso y que soporta álabes de turbina y álabes de mezclado, en donde el cojinete liso comprende aberturas que permiten el paso de los fluidos
10 fluyentes a través de la tubería interna y en donde los álabes de turbina transmiten energía de fluidos fluyentes al eje para hacer girar el eje con los álabes de mezclado unidos.

30. El aparato de conformidad con las reivindicaciones 27 ó 28, caracterizado porque los dispositivos de mezclado de turbina consecutivos tienen direcciones de rotación opuestas.

15 31. El aparato de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el dispositivo de mezclado está conformado por el extremo inferior de la tubería interna localizada por arriba del extremo inferior de la tubería externa; y

un recipiente insertado en el extremo inferior de la tubería interna, el recipiente
20 comprende aberturas en su fondo permitiendo el paso de los fluidos suministrados a través de la tubería interna excepto el material granular suministrado con el estabilizador iniciador de reacción.

32. El aparato de conformidad con la reivindicación 31, caracterizado porque el recipiente se hace de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio.

25 33. Un aparato para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de un

yacimiento de petróleo introduciendo por separado una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) y un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y poner en contacto la
5 composición emisora de gas térmico y el estabilizador iniciador de reacción en una zona productiva del pozo petrolero para iniciar y mantener una reacción química produciendo calor y gases, caracterizado porque comprende:

una tubería insertada en un entubado del pozo petrolero de tal manera que se
10 provee un espacio anular entre el exterior de la tubería y el interior del entubado, en donde un extremo inferior de la tubería se localiza en o sobre la zona productiva del pozo petrolero;

un obturador colocado por arriba del extremo inferior de la tubería y que sella el espacio anular;

un recipiente insertado en el extremo inferior de la tubería, el recipiente
15 comprende aberturas en su fondo que permiten el paso de la composición emisora de gas térmico y el estabilizador iniciador de reacción pero no del material granular suministrado con el estabilizador iniciador de reacción a través de la tubería.

34. El aparato de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado porque
20 el recipiente se hace de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio.

35. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22-34, caracterizado porque el obturador comprende detectar elementos para medir la temperatura del obturador y la presión bajo el obturador.

36. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22-35,
25 caracterizado porque el dispositivo de mezclado adicionalmente comprende por lo

menos una cámara de reacción en la cual reaccionan la composición emisora de gas térmico y el estabilizador iniciador de reacción.

5

10

15

20

25

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención está dirigida a un sistema químico de composiciones que disminuyen la viscosidad de petróleo que desprende gas (GEOVDC, por sus siglas en inglés) para estimular la capa productiva de un yacimiento de petróleo, es decir a composiciones químicas para un tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo, más específicamente para iniciar una reacción química en la zona de la capa productiva del yacimiento de petróleo para producir calor y desprender gases de tal manera que se mejora la extracción de petróleo. La invención está dirigida adicionalmente a un método de tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo por medio de este sistema químico, y a un aparato para realizar el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo.

1/6

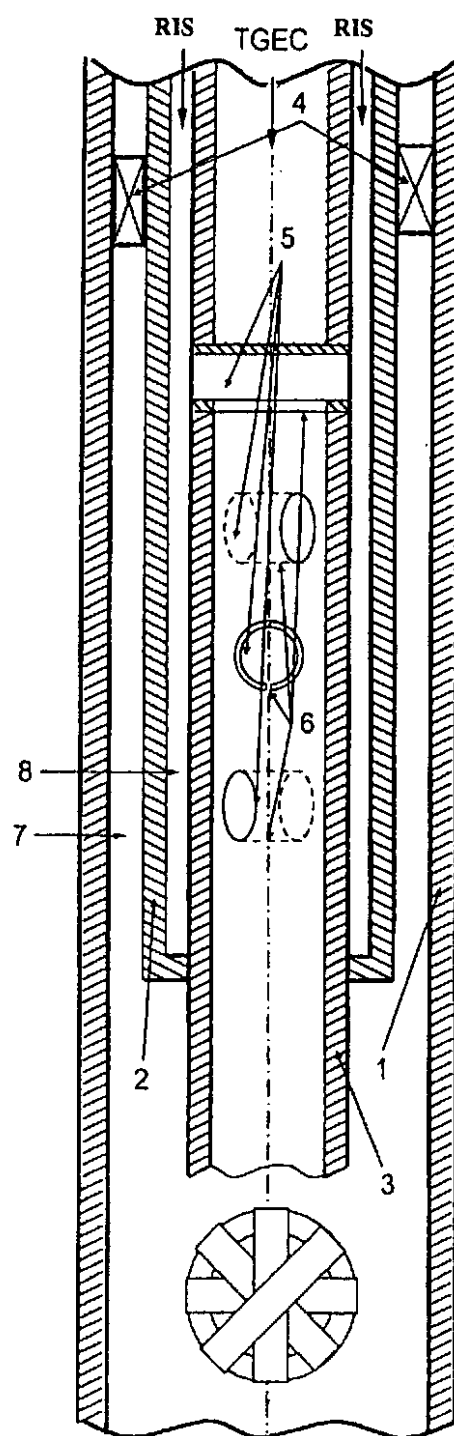


Fig. 1

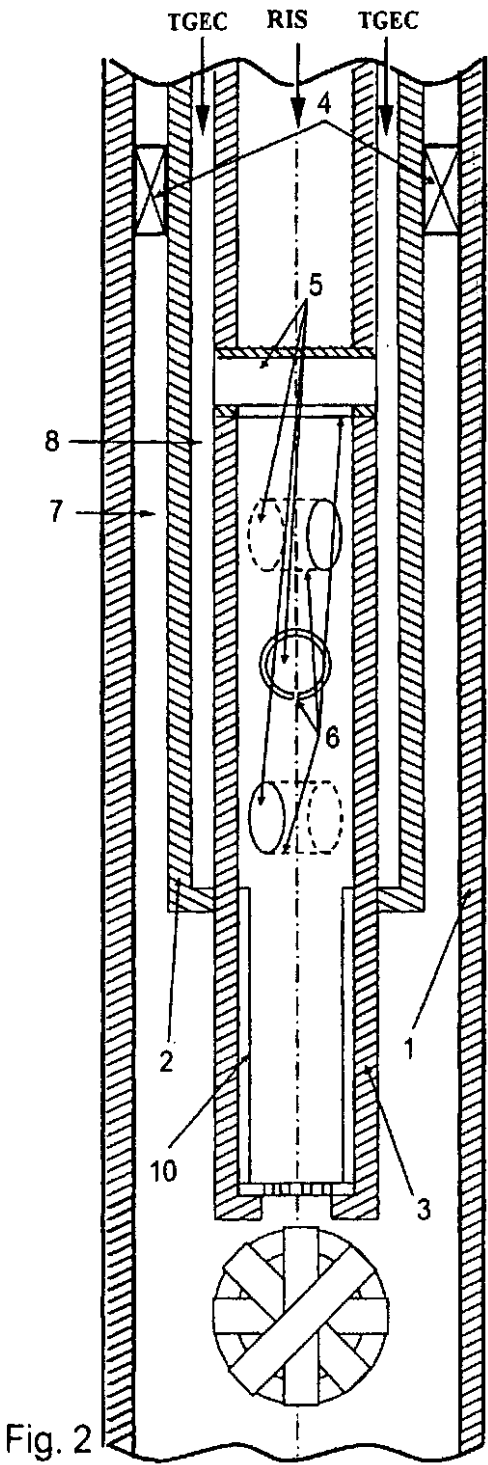


Fig. 2

3 / 6

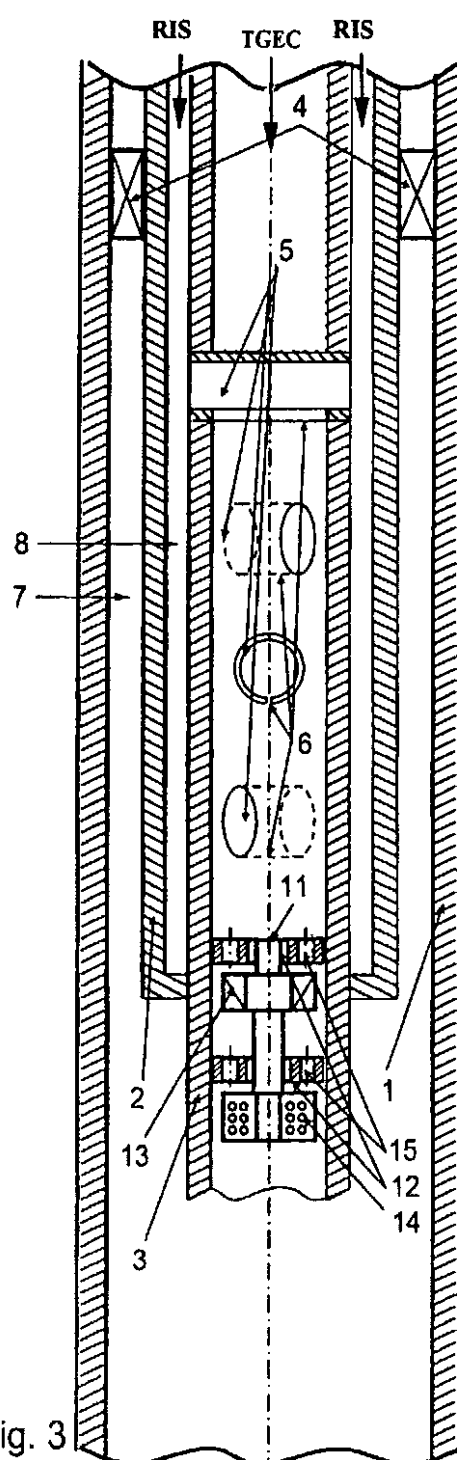


Fig. 3

4 / 6

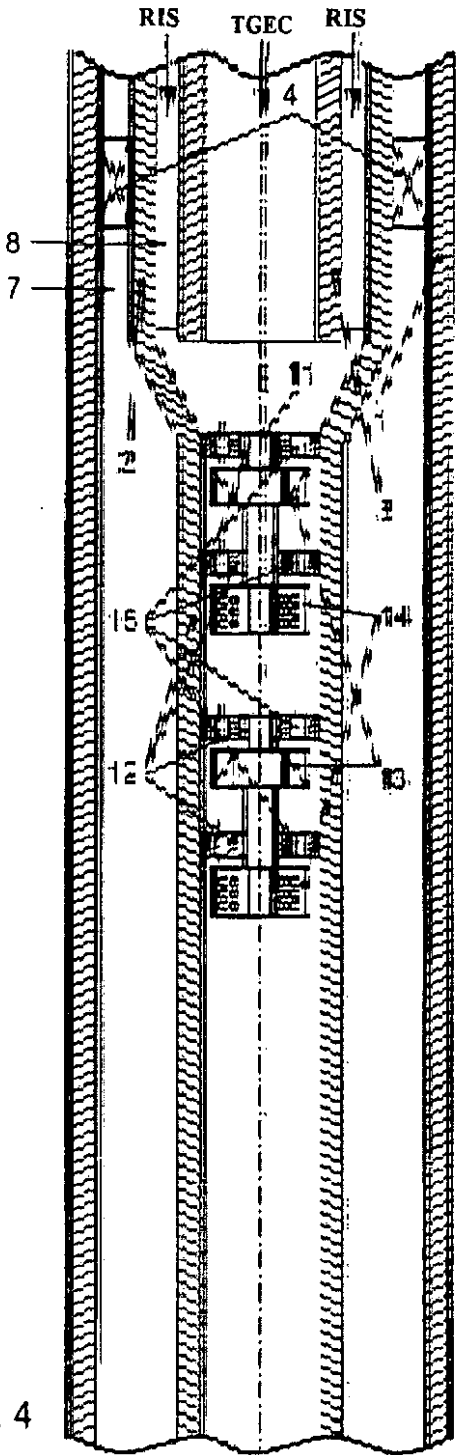


Fig. 4

5 / 6

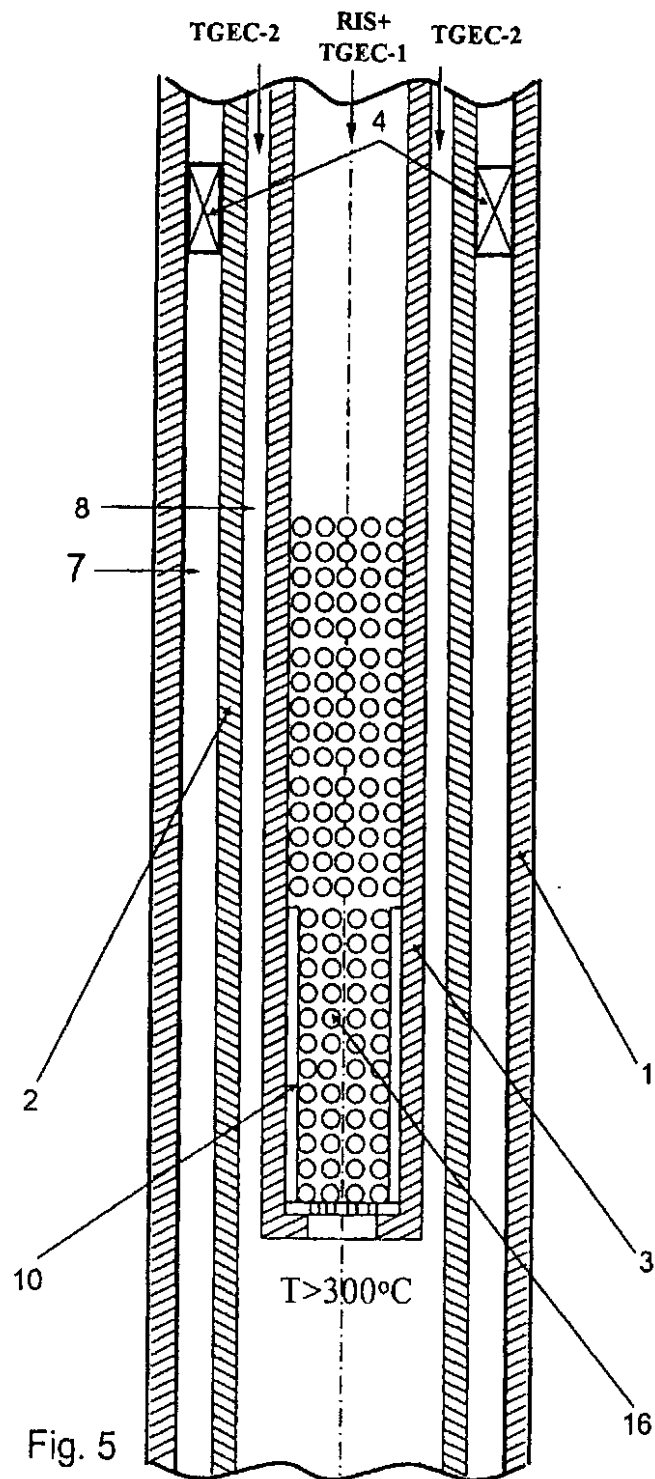
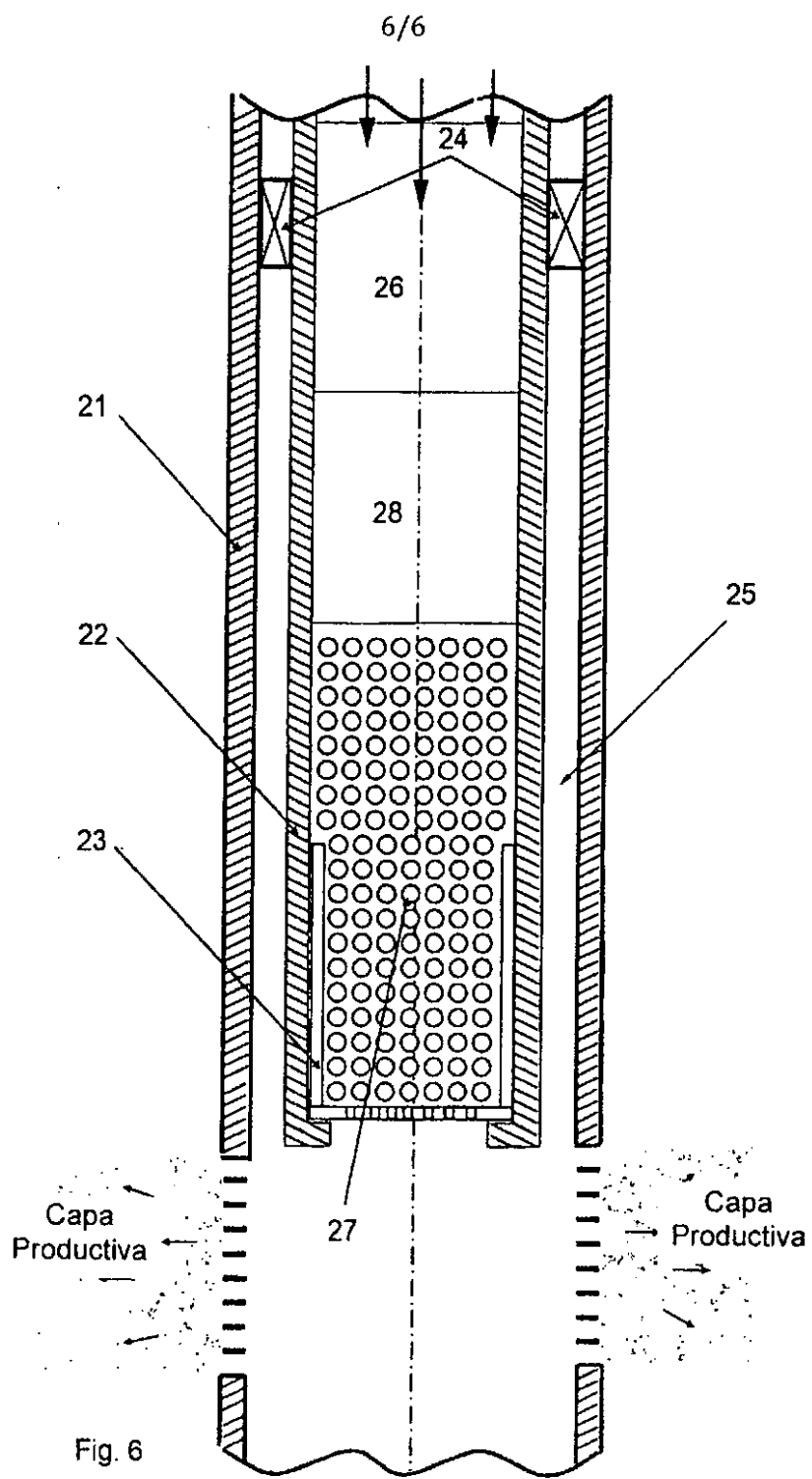


Fig. 5



TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES
PCT

000148

REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD
(Capítulo II del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes)

(Artículo 36 y Regla 70 del PCT)

Referencia de archivo del solicitante o apoderado: TC1502/85	PARA UNA ACCIÓN ADICIONAL	Véase la (Forma PCT/IPEA/416
No. de solicitud internacional: PCT/EP 2008/008725	Fecha de presentación internacional (día/mes/año): 15.10.2008	Fecha de prioridad (día/mes/año):
Clasificación de Patente Internacional (IPC) o clasificación nacional e IPC: INV. E21B43/243		
Solicitante: TCTM Limited		

1. Este reporte es el reporte de examen preliminar internacional, establecido por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional bajo el Artículo 35 y transmitido al solicitante de conformidad con el Artículo 36.	
2. Este REPORTE consiste de un total de 9 hojas que incluyen esta portada.	
3. Este reporte también está acompañado de ANEXOS, incluyendo:	
a. ☒ (enviados al solicitante y a la Oficina Internacional) un total de 3 hojas, como sigue:	
☒ hojas de la descripción, reivindicaciones y/o dibujos los cuales han sido enmendados y son la base de este reporte y/u hojas que contienen rectificaciones autorizadas por esta Autoridad. (véase Regla 70.16 y Sección 607 de las Instrucciones Administrativas bajo el PCT).	
☐ hojas que reemplazan a hojas anteriores, pero las cuales esta autoridad considera que contienen una enmienda que va más allá de la descripción en la solicitud internacional tal como se presentó, como se indica en el ítem 4 del Bloque No. I y el Bloque suplementario.	
b. ☐ (enviados solo a la Oficina Internacional) un total de (indicar tipo y número de portador electrónico(s)) , que contienen un listado de secuencias y/o tablas relacionadas con el mismo, solo en forma de lectura por computadora, como se indica en el Bloque Suplementario Relacionado con un Listado de Secuencia (véase la Sección 802 de las Instrucciones Administrativas).	
4. Este reporte contiene indicaciones que se relacionan con los siguientes ítems:	
☒	Bloque No. I Base del reporte
☐	Bloque No. II Prioridad
☐ industrial	Bloque No. III No se establece opinión con respecto a novedad, paso o etapa inventiva y aplicabilidad
☒	Bloque No. IV Carencia de unidad de la invención
☒	Bloque No. V Declaración justificada bajo el Artículo 35(2) con respecto a novedad, etapa o paso inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que apoyan tal declaración.
☐	Bloque No. VI Ciertos documentos citados
☐	Bloque No. VII Ciertos defectos en la solicitud internacional
☒	Bloque No. VIII Ciertas observaciones en la solicitud internacional
Fecha de presentación de la demanda: 2010-05-03	Fecha de consumación de este reporte: 16.12.2010
Nombre y dirección de correspondencia de la ISA: Oficina de Patentes Europea P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Países Bajos Teléfono No.: (+31-70) 340-2040 Facsímil No. (+31-70) 340-3016	Funcionario Autorizado: van Berlo, André Teléfono No. +31 70 340-3535

REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD

No. de solicitud internacional
PCT/EP 2008/008725

Bloque No. I Base del reporte

1. Con respecto al idioma, este reporte se basa, a menos que se indique otra cosa bajo éste ítem.

- ☒ en la solicitud internacional en el idioma en el que se presentó
- ☐ una traducción del idioma original al , el cual es el idioma de una traducción proporcionada para los propósitos de:
- ☐ búsqueda internacional (bajo las reglas 12.3(a) y 23.1 (b)).
- ☐ publicación de la solicitud internacional (bajo la Regla 12.4(a))
- ☐ examen preliminar internacional (bajo las reglas 55.2(a) y/o 55.3(a))

2. Con respecto a los **elementos*** de la solicitud internacional, este reporte se basa en *(hojas de sustitución las cuales han sido proporcionadas a la Oficina receptora en respuesta a una invitación bajo el artículo 14 a las cuales se les refiere en este reporte como "presentadas originalmente" y no se anexan a este reporte):*

Descripción, Páginas

1-31 como se presentaron originalmente.

Reivindicaciones, Números

1-42 presentadas con carta del 03-05-2010

Dibujos, Hojas

1/6-6/6 como se presentaron originalmente.

- ☐ un listado de secuencia y/o cualquier tabla(s) relacionada(s) - véase el Bloque Suplementario Relacionado con el Listado de Secuencias.

3. ☐ Las enmiendas han dado como resultado la cancelación de:

- ☐ La descripción, páginas
- ☐ las reivindicaciones, Nos.
- ☐ los dibujos, hojas/figuras
- ☐ el listado de secuencias *(especificar):*
- ☐ cualquier tabla(s) relacionada con el listado de secuencias *(especificar):*

4. ☐ Esta reporte ha sido establecido como si (algunas de) las enmiendas anexadas a este reporte y listado siguiente no se hubieran hecho, puesto que se ha considerado que van más allá de la descripción como se presentó, como se indica en el bloque complementario (Regla 70.2(c)).

- ☐ La descripción, páginas
- ☐ las reivindicaciones, Nos.
- ☐ los dibujos, hojas/figuras
- ☐ el listado de secuencias *(especificar):*
- ☐ cualquier tabla(s) relacionada con el listado de secuencias *(especificar):*

5. ☐ Esta opinión ha sido establecida tomando en cuenta la **rectificación de un error obvio** autorizado por o notificado a esta Autoridad bajo la Regla 91 (Regla 70.2(e)).

6. ☐ Se ha(n) recibido reporte(s) de la(s) Autoridad(es) de Búsqueda Internacional suplementario(s) y se han tomado en cuenta en la preparación de este reporte (Regla 45bis.8(b) y (c)).

**REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE
PATENTABILIDAD**No. de solicitud internacional
PCT/EP 2008/008725**Bloque No. IV Falta de unidad de la Invención**

1. ☒ En respuesta a la invitación a restringir o pagar cargos adicionales, el solicitante, dentro del tiempo límite aplicable, ha
- ☐ restringido las reivindicaciones
 - ☒ pagado cargos adicionales
 - ☐ pagado cargos adicionales bajo protesta, cuando aplique, el cargo por protesta
 - ☐ pagado cargos adicionales bajo protesta pero el cargo por protesta aplicable no fue pagado
 - ☐ no ha pagado cargos adicionales
2. ☐ Esta autoridad encontró que el requerimiento de unidad de invención no se cumple y elige no invitar al solicitante a restringir o pagar cargos adicionales, conforme con la Regla 68.1.
3. Esta Autoridad considera que el requerimiento de unidad de invención de conformidad con la Regla 13.1, 13.2 y 13.3
- ☐ se cumple
 - ☒ no se cumple por las siguientes razones:
véase hoja separada
4. Consecuentemente, este reporte se ha establecido con respecto a las siguientes partes de la solicitud internacional:
- ☒ todas las partes
 - ☐ las partes que se relacionan con las reivindicaciones Nos.

**REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE
PATENTABILIDAD**No. de solicitud internacional
PCT/EP 2008/008725**Bloque No. V. Declaración razonada bajo el Artículo 35(2) con respecto a la novedad, etapa inventiva o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración****1. Declaración**

Novedad (N)	Si:	Reivindicaciones:	<u>1-27, 29-33, 35, 36</u>
	No:	Reivindicaciones:	<u>28, 34, 37-42</u>
Etapa Inventiva (EI)	Si:	Reivindicaciones:	<u>1-27, 29-33, 35, 36</u>
	No:	Reivindicaciones:	<u>28, 34, 37-42</u>
Aplicabilidad Industrial (AI)	Si:	Reivindicaciones:	<u>1-42</u>
	No:	Reivindicaciones:	

2. Citas y explicaciones (Regla 70.7)**véase hoja separada****Bloque No. VIII Ciertas observaciones en la solicitud internacional**

Se hacen las siguientes observaciones acerca de la claridad de las reivindicaciones, la descripción, y los dibujos o en la cuestión de si las reivindicaciones están plenamente soportadas por la descripción:

véase la hoja separada

**REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL
SOBRE PATENTABILIDAD
(HOJA SEPARADA)**

No. de solicitud internacional

PCT/EP 2008/008725

Re Ítem IV

Falta de unidad de la invención

1.1 Esta autoridad considera que hay 2 grupos de invenciones cubiertas por las reivindicaciones indicadas como sigue:

I: Reivindicaciones 1-27 (basadas en las reivindicaciones originalmente presentadas 1-21)

II: Reivindicaciones 28-42 (basadas en las reivindicaciones originalmente presentadas 22-32)

1.2 Al invitar al solicitante a pagar cargos adicionales, el solicitante ha pagado por ambas reivindicaciones. Como tal el reporte de búsqueda y la Opinión Escrita se han establecido para todas las reivindicaciones originalmente presentadas. Se aprecia que las invenciones se han buscado por examinadores de diferentes campos técnicos, es decir E21B y C09K8.

2.1 El solicitante solicitó Examen Preliminar Internacional con base en el conjunto de reivindicaciones enmendadas (Art. 34 PCT).

2.2 A pesar de las enmiendas se mantuvo la objeción a la Falta de Unidad, y se ha invitado al solicitante a pagar cargos de examen adicionales.

2.3 Al invitar a pagar cargos de examen adicionales, el solicitante ha pagado por ambas invenciones, y por lo tanto el Reporte de Examen Internacional se establece para todas las reivindicaciones, es decir reivindicaciones 1-42.

3. Con respecto a la Regla 68.2 PCT se hacen además las siguientes observaciones:

3.1 El razonamiento por el cual el no se cumple el requerimiento de unidad de invención es análogo al razonamiento hecho en la fase de búsqueda, véase el reporte de búsqueda internacional parcial. Las reivindicaciones se han enmendado en cada grupo de las invenciones y por lo tanto no se ha establecido el concepto inventivo general vinculatorio requerido.

3.2 El vínculo opcional entre los dos grupos de invenciones I y II en las reivindicaciones de aparato originales 22 (reivindicación 28 actual) y 33 (reivindicación 39 actual) (aparato adecuado para llevar a cabo... de conformidad con las reivindicaciones 1...) se ha eliminado. El aparato reivindicado por la actual reivindicación 28 y 39 puede ser adecuado para cualquier combinación de TGEC y RIS, y por lo tanto está aún menos vinculado a la invención I que en las reivindicaciones originales correspondientes.

Re Ítem V

Declaración razonada con respecto a la novedad, etapa inventiva o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración

Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1: US-B1-6 488 086 (DARAGAN EVGENIY VENEDIKTOVICH [RU] ET AL) 3 de diciembre de 2002 (2002-12-03)

- D2: RU-C1-2 153 065 (ALEKSANDROV EVGENIJ NIKOLAEVIC [RU]; SHCHERBINA KARINA GRIGOR EVNA [UA] 20 de julio de 2000 (2000-07-20) citado en la solicitud
- D3: RU-C-1-2 126 084 (ALEKSANDROV EVGENIJ NIKOLAEVIC [RU]; SHCHERBINA KARINA GRIGOR EVNA [UA] 10 de febrero de 1999 (1999-02-10) citado en la solicitud
- D4: US 5 832 999 A (ELLWOOD DAVID W [US]) 10 de noviembre de 1998 (1998-11-10)

I Invención I (reivindicaciones 1 - 27)

I.1. Reivindicación Independiente 1

I.1.1 Novedad

El documento D1 describe (véanse los pasajes citados en el reporte de búsqueda):

un método de tratamiento termoquímico de una formación de producción, que comprende:

bombear un compuesto combustible oxidante (COC) dentro de una zona de tratamiento de la formación de producción; e

introducir un iniciador de combustión en la zona de tratamiento, el iniciador de combustión es una composición sólida o líquida que tiene una base que comprende un hidruro metálico y/o un hidruro metálico de metaloide.

El COC contiene preferentemente un compuesto complejo de una amida y ácido nítrico, un compuesto con un grupo acetato, permanganato de potasio, isopropilcarborano, agua y nitrato de amonio.

El tema de la reivindicación 1 difiere de este D1 conocido porque el sistema adicionalmente contiene una o más sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni, o V.

Por lo tanto el tema de la presente reivindicación 1 es novedoso en el sentido del Artículo 33(2) PCT

I.1.2 Etapa inventiva

El efecto técnico de esta característica distintiva es que estos metales son capaces de catalizar una oxidación del petróleo, de tal manera que puede producirse calor adicional.

Por lo tanto, el problema a resolver puede considerarse aumentar la cantidad de calor generado en la zona productiva de un pozo petrolero.

No hay ningún indicio en la técnica anterior citada que pudiera dar lugar a la persona experta hacia la solución descrita en la presente reivindicación 1, por lo tanto puede reconocerse una etapa inventiva en el sentido del Artículo 33(3) PCT.

I.2. Reivindicación Independiente 8

I.2.1 Novedad

El documento D1 describe que el componente de COC el cual se denomina TGEC en la presente solicitud (sin más sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni, o V) se bombea dentro de la zona de tratamiento y después se suministra el iniciador de combustión en la zona de tratamiento de la formación (véase la columna 4, líneas 10-14).

Por lo tanto la TGEC y el RIS se introducen por separado dentro de la formación.

El tema de la reivindicación 8 difiere de D1 conocido porque la TGEC se introduce continuamente dentro del yacimiento de petróleo.

Por lo tanto el tema de la reivindicación 8 es novedoso en el sentido del Artículo 33(2) PCT.

I.2.2 Etapa inventiva

El efecto técnico de esta característica distintiva es que produce una reacción continua y estable y por lo tanto produce más calor por tiempo.

Por lo tanto, el problema a solucionar puede considerarse como un método para mejorar la producción de calor en el tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo.

No hay ningún indicio en la técnica anterior citada que pudiera dar lugar a la persona experta hacia la solución descrita en la presente reivindicación 8.

Por lo tanto puede reconocerse una etapa inventiva en el sentido del Artículo 33(3) PCT para el tema de la reivindicación 8.

I.3 Reivindicaciones dependientes de la Invención I

En las reivindicaciones 22, 23 y 25 el método está definido por un resultado a lograr, lo cual explica la reivindicación del problema técnico subyacente sin proporcionar las características técnicas necesarias para obtener este resultado.

Por lo tanto estas reivindicaciones no cumplen con los requerimientos del Artículo 6 PCT

II Invención II (reivindicaciones 28-42)

II.1. Reivindicación Independiente 28

II.1.1 Novedad

La presente solicitud no cumple con los criterios del Artículo 33 (1) PCT, porque el tema de la reivindicación independiente 28 (con base en la reivindicación originalmente presentada 22) **no es nuevo** en el sentido del Artículo 33(2) PCT.

El documento D4 describe (en paréntesis las referencias que aplican a este documento):

Un aparato adecuado para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo introduciendo por separado una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) y un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y poner en contacto la TGEC y el RIS en una zona productiva del pozo petrolero para iniciar y mantener una reacción química produciendo calor y gases, en donde el aparato comprende:

- una tubería externa (128) insertada en un entubado (114) del pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular externo entre el exterior de la tubería externa y el interior del entubado, en donde el extremo inferior de la tubería externa se localiza en o por arriba de la zona productiva del pozo petrolero;

- un obturador (126) que se coloca por arriba del extremo inferior de la tubería externa y que sella el espacio anular externo;

- una tubería interna (138) insertada en la tubería externa, de tal manera que se provee un espacio anular interno entre el exterior de la tubería interna y el interior de la tubería externa, en donde la tubería interna permite el suministro de uno de la TGEC o el RIS a la zona productiva y el espacio anular interno permite el suministro del otro de la TGEC o el RIS a la zona productiva, y

y en donde el extremo inferior de la tubería interna se localiza en o por arriba de la zona productiva;

en donde por lo menos uno del extremo inferior de la tubería externa y el extremo inferior de la tubería interna se localiza en la zona productiva del pozo petrolero; y

- un dispositivo de mezclado (152) que pone en contacto la TGEC y el RIS en la zona productiva del pozo petrolero.

II.2. Reivindicación Independiente 39

II.2.1 Claridad

Algunas de las características en la reivindicación de aparato independiente 39 (con base en la reivindicación 33 originalmente presentada), es decir "aberturas en su fondo que permiten el paso de la TGEC y el RIS pero no del material granular suministrado con el RIS a través de la tubería", se relacionan con un método de uso del aparato en lugar de definir claramente el aparato en términos de sus características técnicas. Por lo tanto las limitaciones pretendidas no están claras de esta reivindicación, contrario a los requerimientos del Artículo 6 PCT.

Asimismo, el material granular no forma parte de la entidad reivindicada, y la característica de funcionamiento (que no permite el paso) es una característica/un resultado parcialmente negativo que va a lograrse (pero no, excepto), sin proveer las características esenciales

lo mismo aplica a las reivindicaciones que se refieren a la reivindicación 39

II.2.2 Novedad

**REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL
SOBRE PATENTABILIDAD
(HOJA SEPARADA)**

No. de solicitud internacional

PCT/EP 2008/008725

En vista de la objeción sobre claridad en el párrafo anterior, el mismo razonamiento aplicable para la reivindicación 28 (basada en la reivindicación originalmente presentada 22) aplica, haciendo los ajustes necesarios, al tema de la reivindicación independiente correspondiente 39 (basada en la reivindicación originalmente presentada 33), el cual por lo tanto no se considera nuevo.

II.3 Reivindicaciones dependientes de la Invención II

II.3.1 La combinación de las características de la reivindicación dependiente 29-33, 35 y 36 no se conoce de, no es obvia por, la técnica anterior disponible.

II.3.2 En la reivindicación 34 la dependencia en la reivindicación 28 no está clara, dado que las aberturas no forman parte de la reivindicación 28 (mencionadas primero en la reivindicación 29).

II.3.3 Con respecto a la reivindicación dependiente 37 ("excepto" en lugar de "pero no" y las reivindicaciones dependientes en esta reivindicación y en la reivindicación independiente 39, aplica la misma objeción sobre la claridad hecha anteriormente.

Re ítem VIII

Véanse los puntos I.3, II.2.1, II.3.2 y II.3.3 anteriores.

Reivindicaciones

1. Un sistema químico para tratar térmicamente un yacimiento de petróleo iniciando una reacción química en una zona productiva del yacimiento de petróleo, en donde el sistema químico comprende por lo menos las siguientes dos composiciones:

una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) que es una solución acuosa o una suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquil C_{2-6} hidrazina y nitratos de 1,2-dialquil C_{2-6} hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de acetonitrilo ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico, nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, nitratos de mono, di y trialquil C_{1-5} amina, nitratos de mono, di y trialcanol C_{1-5} amina, mono y dinitratos de alquileo C_{2-6} y polinitratos de polialquileo C_{1-5} poliamina; y

un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) que es una solución o suspensión líquida y que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de:

- borohidruros metálicos MBH_4 , en donde M es Li, Na o K;
- aminoboranos $(R^1R^2R^3)N \cdot NH_3$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-10} , o en donde R^1 es un arilo o piridina con hasta 10 átomos de carbono y R^2 y R^3 son hidrógeno;
- dialquilaluminatos $MAIH_2R^1R^2$, en donde M es Li, Na o K, y R^1 y R^2 son independientemente alquilo C_{1-10} ;
- aminoalanos $(R^1R^2R^3)N \cdot AlH_3$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-10} ; y
- aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio,

en donde la TGEC o el RIS contienen una o más sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni o V.

2. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 1, en donde la TGEC es una solución acuosa o suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquilo C_{2-6} hidrazina y nitratos de 1,2-dialquilo C_{2-6} hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina ó nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico y aducto de acetonitrilo ácido nítrico.

3. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, en donde la TGEC es el producto de reacción de la reacción de ácido nítrico con un compuesto amino respectivo.
4. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el pH de la TGEC es de aproximadamente 3 a 14.
5. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el RIS es una solución o suspensión en un solvente apropiado.
6. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 5, en donde el RIS es agua o un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste de gasolina, ligroína, bencina mineral, queroseno y nafta.
7. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el aluminio o las aleaciones de aluminio con magnesio son finos dispersos, pirofóricos o granulares.
8. Un método de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo mediante la iniciación de una reacción química en una zona productiva del yacimiento de petróleo, caracterizado porque utiliza un sistema que comprende por lo menos las siguientes dos composiciones:

una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) que es una solución acuosa o una suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquil C_{2-6} hidrazina y nitratos de 1,2-dialquil C_{2-6} hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de acetonitrilo ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico, nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, nitratos de mono, di y trialquil C_{1-5} amina, nitratos de mono, di y trialcanol C_{1-5} amina, mono y dinitratos de alquileo C_{2-6} y polinitratos de polialquileo C_{1-5} poliamina; y

un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) que es una solución o suspensión líquida y que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de:

- borohidruros metálicos MBH_4 , en donde M es Li, Na o K;
- aminoboranos $(R^1R^2R^3)N \cdot NH_3$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-10} , o en donde R^1 es un arilo o piridina con hasta 10 átomos de carbono y R^2 y R^3 son hidrógeno;
- dialquilaluminatos $MAIH_2R^1R^2$, en donde M es Li, Na o K, y R^1 y R^2 son independientemente alquilo C_{1-10} ;

- aminoalcanos $(R^1R^2R^3)N \cdot AlH_3$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-10} ; y

- aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio,

en donde la composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) y el estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) se introducen por separado dentro del yacimiento de petróleo y se ponen en contacto en la zona productiva del yacimiento de petróleo para iniciar una reacción química que produce calor y gases, y en donde la TGEC se introduce continuamente en el yacimiento de petróleo y el RIS se introduce simultáneamente y en una forma continua e intermitente dentro del yacimiento de petróleo.

9. El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde la introducción de la TGEC y el RIS es continua durante la reacción química para mantener una reacción continua.
10. El método de conformidad con las reivindicaciones 8 ó 9, en donde la TGEC es una solución acuosa o una suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquilo C2-6 hidrazina y nitratos de 1,2-dialquilo C2-6 hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina ó nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico y aducto de acetonitrilo ácido nítrico.
11. El método de conformidad con las reivindicaciones 8 a 10, en donde la TGEC es el producto de reacción de la reacción de ácido nítrico con un compuesto amino respectivo.
12. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde el pH de la TGEC es de aproximadamente 3 a 14.
13. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde el RIS es una solución o una suspensión en un solvente apropiado.
14. El método de conformidad con la reivindicación 13, en donde el solvente para el RIS es agua o un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste de gasolina, ligroína, bencina mineral, queroseno y nafta.
15. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en donde el aluminio o las aleaciones de aluminio con magnesio son finos dispersos, pirofóricos o granulares.
16. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, en donde la composición emisora de gas térmico o el estabilizador iniciador de reacción contienen adicionalmente una o más sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni o V.

17. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, en donde la TGEC y el RIS se bombean dentro del yacimiento de petróleo con una velocidad de aproximadamente 4-8 litros por segundo.
18. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17, que comprende las etapas de:
 - a) introducir gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio como el RIS dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y mantener los gránulos en una cámara de reacción localizada en el pozo petrolero;
 - b) introducir la TGEC dentro del pozo petrolero de tal manera que se ponga en contacto con los gránulos mantenidos en la cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce calor y gases;
 - c) pasar los gases calientes producidos dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo;
 - d) desplazar la reacción termoquímica dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo permitiendo que los gránulos entren en la zona productiva; y
 - e) poner en contacto los gránulos en la zona productiva con la TGEC introducida en el pozo petrolero.
19. El método de conformidad con la reivindicación 18, en donde la cámara de reacción se localiza en o adyacente a la zona productiva del yacimiento de petróleo.
20. El método de conformidad con la reivindicación 18 ó 19, en donde se usa aducto de urea ácido nítrico como la TGEC.
21. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en donde el valor de pH en la cámara de reacción es de aproximadamente 3-4 y en donde el gas hidrógeno producido por la reacción termoquímica se oxida a H_2O .
22. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en donde la reacción termoquímica y por lo tanto los gránulos se desplazan dentro de las fracturas que están presentes en la zona productiva.
23. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, en donde la reacción termoquímica se desplaza a la zona productiva después de que la zona productiva se calienta hasta aproximadamente 300 °C.
24. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, en donde los gránulos en la zona productiva se ponen en contacto adicionalmente con por lo menos un agente oxidante fuerte tal como dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$.

25. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 24, caracterizado porque el petróleo en el yacimiento de petróleo se somete a un proceso de hidrodésintegración.
26. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 25, en donde la TGEC y el RIS se introducen en forma de capas de fluido que están separadas por capas de un fluido espaciador.
27. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17, que comprende las etapas de:
- a) introducir gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio como el RIS dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y mantener los gránulos en una primera cámara de reacción localizada en el pozo petrolero;
 - b) introducir una primera TGEC dentro del pozo petrolero de tal manera que se ponga en contacto con los gránulos mantenidos en la primera cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce energía térmica y calienta las paredes de la primera cámara de reacción;
 - c) introducir una segunda TGEC dentro del pozo petrolero de tal manera que se pone en contacto con las paredes calentadas de la primera cámara de reacción y se enciende;
 - d) pasar la TGEC encendida a una segunda cámara de reacción en donde la TGEC reacciona bajo la producción de calor y gases; y
 - e) pasar los gases calientes producidos dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo.
28. Un aparato para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo introduciendo por separado una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) y un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y poner en contacto la TGEC y el RIS en una zona productiva del pozo petrolero para iniciar y mantener una reacción química produciendo calor y gases, en donde el aparato comprende:
- una tubería externa insertada en un entubado del pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular externo entre el exterior de la tubería externa y el interior del entubado, en donde el extremo inferior de la tubería externa se localiza en o por arriba de la zona productiva del pozo petrolero;
 - un obturador que se coloca por arriba del extremo inferior de la tubería externa y que sella el espacio anular externo;
 - una tubería interna insertada en la tubería externa, de tal manera que se provee un espacio anular interno entre el exterior de la tubería interna y el interior de la tubería externa, en donde la tubería interna permite el suministro de uno de la composición emisora de gas

térmico o el estabilizador iniciador de reacción a la zona productiva y el espacio anular interno permite el suministro del otro de la TGEC o el RIS a la zona productiva, y en donde el extremo inferior de la tubería interna se localiza en o por arriba de la zona productiva;

en donde por lo menos uno del extremo inferior de la tubería externa y el extremo inferior de la tubería interna se localiza en la zona productiva del pozo petrolero; y

un dispositivo de mezclado que pone en contacto la TGEC y el RIS en la zona productiva del pozo petrolero.

29. El aparato de conformidad con la reivindicación 28, en donde el dispositivo de mezclado está conformado por

un extremo inferior sellado de la tubería externa que se localiza por arriba del extremo inferior de la tubería interna pero por abajo del obturador; y

aberturas en la tubería interna que permiten un intercambio de fluidos entre el espacio anular interno y la tubería interna, en donde las aberturas se localizan en una sección distal de la tubería interna pero por arriba del extremo inferior de la tubería externa.

30. El aparato de conformidad con la reivindicación 29, en donde las aberturas son boquillas de chorro de ranura conformadas por pasajes de conexión tubulares que se extienden en diagonal a través de la tubería interna y que comprenden una ranura.

31. El aparato de conformidad con la reivindicación 30, en donde las ranuras están formadas en una mitad inferior de los pasajes de conexión tubulares.

32. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, en donde debajo de las aberturas en la tubería interna se inserta un recipiente en la tubería interna, el recipiente comprende aberturas en su fondo permitiendo el paso de fluidos mezclados pero no de material granular suministrado con el RIS a través de la tubería interna.

33. El aparato de conformidad con la reivindicación 32, en donde el recipiente se hace de aluminio o una aleación de aluminio/magnesio.

34. Un aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 28 a 33, en donde debajo de las aberturas en la tubería interna se dispone por lo menos un dispositivo de mezclado de turbina en la tubería interna, el dispositivo de mezclado de turbina comprende un eje que está soportado por medio de por lo menos un cojinete liso y que soporta álabes de turbina y álabes de mezclado, en donde el cojinete liso comprende aberturas que permiten el paso de los fluidos que fluyen a través de la tubería interna y en donde los álabes de turbina transmiten energía de fluidos que fluyen hacia el eje para hacer girar el eje con los álabes de mezclado unidos.

35. El aparato de conformidad con la reivindicación 28, en donde el dispositivo de mezclado está conformado por
- el extremo inferior de la tubería interna localizada por arriba del extremo inferior de la tubería externa; y
- por lo menos un dispositivo de mezclado de turbina que se dispone en la tubería externa bajo el extremo inferior de la tubería interna, el dispositivo de mezclado de turbina comprende un eje que está soportado por medio de por lo menos un cojinete liso y que soporta álabes de turbina y álabes de mezclado, en donde el cojinete liso comprende aberturas que permiten el paso de los fluidos fluyentes a través de la tubería interna y en donde los álabes de turbina transmiten energía de fluidos fluyentes al eje para hacer girar el eje con los álabes de mezclado unidos.
36. El aparato de conformidad con las reivindicaciones 33 ó 34, en donde los dispositivos de mezclado de turbina consecutivos tienen direcciones de rotación opuestas.
37. El aparato de conformidad con la reivindicación 28, en donde el dispositivo de mezclado está conformado por
- el extremo inferior de la tubería interna localizada por arriba del extremo inferior de la tubería externa; y
- un recipiente insertado en el extremo inferior de la tubería interna, el recipiente comprende aberturas en su fondo permitiendo el paso de los fluidos suministrados a través de la tubería interna excepto el material granular suministrado con el RIS.
38. El aparato de conformidad con la reivindicación 37, en donde el recipiente se hace de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio.
39. Un aparato para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo introduciendo por separado una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) y un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) dentro de un pozo petrolero del yacimiento de petróleo y poner en contacto la TGEC y el RIS en una zona productiva del pozo petrolero para iniciar y mantener una reacción química produciendo calor y gases, caracterizado porque comprende:
- una tubería insertada en un entubado del pozo petrolero de tal manera que se provee un espacio anular entre el exterior de la tubería y el interior del entubado, en donde un extremo inferior de la tubería se localiza en o sobre la zona productiva del pozo petrolero;
- un obturador colocado por arriba del extremo inferior de la tubería y que sella el espacio anular;

un recipiente insertado en el extremo inferior de la tubería, el recipiente comprende aberturas en su fondo que permiten el paso de la RGEC y el RIS pero no del material granular suministrado con el estabilizador iniciador de reacción a través de la tubería.

40. El aparato de conformidad con la reivindicación 39, en donde el recipiente se hace de aluminio o de una aleación de aluminio/magnesio.
41. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 28 a 40, en donde el obturador comprende sensores (elementos de detección) para medir la temperatura del obturador y la presión bajo el obturador.
42. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 28 a 41, en donde el dispositivo de mezclado adicionalmente comprende por lo menos una cámara de reacción en la cual reaccionan la TGEC y el RIS.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS									
		PATENTE DE INVENCION		PCT		X		MODELO DE UTILIDAD		DISEÑO INDUSTRIAL	
(21) N° de solicitud:				(22) Fecha de solicitud:							
(51) Clasificación Internacional :											
(71) Solicitante(s) TCTM LIMITED											
(72) Inventor(es) EUGENY NIKOLAEVICH ALEXANDROV, DMITRY ANATOLJEVICH LEMENOVSKI, ZDENEK KOLLER											
(74) Apoderado: DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO											
(30) Prioridad		(31)	No. Prioridad	32)	Fecha	(33)	País				
(85) Fecha inicio fase nacional:						(87) Publicación internacional					
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT						Fecha: 22/04/2010					
Fecha de presentación de la solicitud: 15/10/2008						N° publicación: WO 2010/043239 A1					
No. de solicitud PCT/EP2008/008725											
(54) Título: COMPOSICIONES PARA DISMINUIR LA VISCOSIDAD DE PETROLEO QUE DESPRENDE GAS PARA ESTIMULAR LA CAPA PRODUCTIVA DE UN YACIMIENTO DE PETROLEO											

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) N° Prioridad 32) Fecha (33) País		(51) Int. Cl.: (71) Solicitante(s) TCTM LIMITED (72) Inventor(es) EUGENY NIKOLAEVICH ALEXANDROV DMITRY ANATOLJEVICH LEMENOVSKI ZDENEK KOLLER (74) Apoderado: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 15/10/2008 N° de solicitud PCT/EP2008/008725		(87) Publicación internacional Fecha: 22/04/2010 N° publicación: WO 2010/043239 A1	
(54) Titulo: COMPOSICIONES PARA DISMINUIR LA VISCOSIDAD DE PETROLEO QUE DESPRENDE GAS PARA ESTIMULAR LA CAPA PRODUCTIVA DE UN YACIMIENTO DE PETROLEO			

Reivindicación(es):

1. Un sistema químico para tratar térmicamente un yacimiento de petróleo iniciando una reacción química en una zona productiva del yacimiento de petróleo, caracterizado porque el sistema químico comprende por lo menos las siguientes dos composiciones:
una composición emisora de gas térmico (TGEC, por sus siglas en inglés) que es una solución acuosa o una suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquil C₂₋₆ hidrazina y nitratos de 1,2-dialquil C₂₋₆ hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de acetonitrilo ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico, nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, nitratos de mono, di y trialquil C₁₋₅ amina, nitratos de mono, di y trialcanol C₁₋₅ amina, mono y dinitratos de alquilenos C₂₋₆ y polinitratos de polialquilenos C₁₋₅ poliamina; y
un estabilizador iniciador de reacción (RIS, por sus siglas en inglés) que es una solución o suspensión líquida y que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de:
- borohidruros metálicos MBH₄, en donde M es Li, Na o K;
- aminoboranos (R¹R²R³)N-NH₃, en donde R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₁₀, o en donde R¹ es un arilo o piridina con hasta 10 átomos de carbono y R² y R³ son hidrógeno;
- dialquilaluminatos MAIH₂R¹R², en donde M es Li, Na o K, y R¹ y R² son independientemente alquilo C₁₋₁₀;
- aminoalanos (R¹R²R³)N-AlH₃, en donde R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₁₀; y
- aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio, en donde la composición emisora de gas térmico o el estabilizador iniciador de reacción contienen una o más sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni o V.
2. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición emisora de gas térmico es una solución acuosa o suspensión que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-dialquilo C₂₋₆ hidrazina y nitratos de 1,2-dialquilo C₂₋₆ hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina ó nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de

guanidina, aducto de formamida ácido nítrico, aducto de acetamida ácido nítrico, aducto de urea ácido nítrico y aducto de acetonitrilo ácido nítrico.
3. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la composición emisora de gas térmico es el producto de reacción de la reacción de ácido nítrico con un compuesto amino respectivo.
4. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el pH de la composición emisora de gas térmico es de aproximadamente 3 a 14.
5. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el estabilizador iniciador de reacción es una solución o suspensión en un solvente apropiado.
6. El sistema químico de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque el estabilizador iniciador de reacción es agua o un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste de gasolina, ligroina, bencina mineral, queroseno y nafta.
7. El sistema químico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aluminio o las aleaciones de aluminio con magnesio son finos dispersos, pirofóricos o granulares.
...

