



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

05-107007

1 EXPEDIENTE No.

4 TÍTULO COMPUESTOS Y METODOS PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRANEAS

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71 SOLICITANTE SOFITECH N V

DOMICILIO BRUSELAS, BELGICA

74 APODERADO GERMAN CASTILLO GRAU

52 BOGOTÁ, D. C.,

PETITORIO



Superintendencia de Industria y Comercio

Folios: 71

Radicación: 95107007 00000000

Fecha (AMB): 2005-10-21 09:40:06

Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE MARCAS Y DISEÑOS

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I



Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre **SOFTECH N V**

Dirección Rue de Stalle 142, B-1180

Nacionalidad o domicilio Bruselas, Bélgica

Lugar de Constitución Bélgica

IDENTIFICACIÓN

CC ☐ NIT ☐

CE ☐ Otro ☐

Número Cual

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre **GERMAN CASTILLO GRAU**

Dirección Carrera 13 No 37-43 Piso 12

Teléfono 285 7460 Fax 285 9267

E-mail info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

CC ☒ NIT ☐

CE ☐ OTRO ☐

Número 17 017.671 TP 2.978 del
de Bogotá C.S.J.

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre Wayne Frenier Murtaza Ziauddin, Stephen Davies, Frank Chang

Dirección 19111 Cotton Gin Drive, 2711 Millers Falls Court, 4410 Three Rivers Drive, 7215 Emerald Glen Drive

Nacionalidad o Domicilio Katy, Texas, E.U.A., Richmond, Texas, E.U.A., Sugar Land, Texas, E.U.A., Sugar Land, Texas, E.U.A.

5

PCT (88)

Solicitud Internacional No PCT/IB2004/001192

Fecha Abril 20, 2004

Publicación Internacional No WO 2004/094557 A1

Fecha Noviembre 4, 2004

6

Título (54) **COMPUESTOS Y METODOS PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRANEAS**

7

Clasificación Internacional (51) C09K 7/02 E21B 43/27

8

Prioridad

SI



No



(33) País de origen

E.U.A.

(32) Fecha

Abril 21, 2003

(31) Número de Solicitud

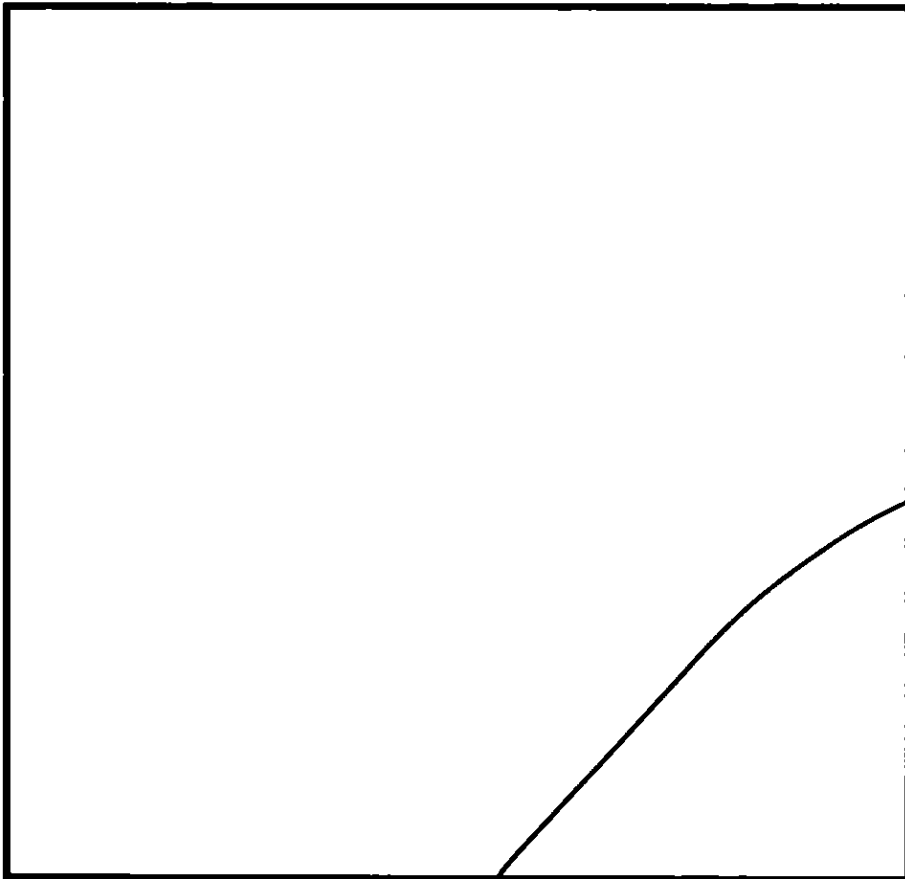
10/249,573

Comprobante de pago N°

Fecha

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

- ☒ 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 bajo el No. 16 722
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del inventor al solicitante o a su acusante
- ☐ 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 efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar 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 de material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ 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
- ☐ Otros



NOMBRE GERMAN CASTILLO GRAU

FIRMA

C/C 17/017/67103 TEP No 21978

de Bogotá

del C.S.J.

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

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 05107907 00000000 Folios: 71
Fecha (AMB): 2005-10-21 09:40:06
Tramite : 011 PCI-PATENT J79 FASE NNCI 411 PRESENTAR
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
NIT : 000176084

RECIBO OFICIAL DE CAJA 05 - 01,027
FECHA OCTUBRE 20 DE 2005

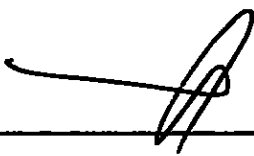
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No	PAGO	FECHA PAGO	Vr	PAGO
CASTILLO BRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	41936917		20/10/2005	1,763,000	00

***** CONCEPTO *****

CANT	DETALLE	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000 00
		TOTAL	\$ 443,000 00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

**COMPUESTOS Y MÉTODOS PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS**

Campo de la Invención

[0001] La invención se refiere a compuestos y métodos para tratar una formación subterránea a fin de aumentar su permeabilidad. Más específicamente, la invención se refiere a compuestos y a métodos de estimulación por los cuales se reducen las reacciones secundarias que resultan en precipitaciones de materiales inicialmente disueltos.

Antecedentes de la Invención

[0002] La presente invención se refiere a los métodos para mejorar la productividad de los pozos productores de hidrocarburos (por ej., pozos de petróleo) por medio de la creación de trayectorias de flujo alternativas mediante la remoción de partes del revestimiento del pozo, disolviendo pequeñas porciones de la formación, o removiendo (por disolución) el daño a la formación cercano al pozo. Hablando en general, los ácidos o los fluidos de base ácida son útiles para este propósito, debido a la capacidad que tienen para disolver minerales y contaminantes de la formación (por ej., los componentes de los fluidos de formación que recubren el pozo o que penetraron en la formación) que se introdujeron en

el pozo/formación durante las operaciones de perforación o de remediación. En el caso de tratamientos a efectuarse dentro de la formación (más que en los tratamientos de pozo), la porción de la formación cercana al pozo y que primero entra en contacto con el ácido, recibe el tratamiento adecuado, aunque puede suceder que las partes de la formación que están a mayor distancia del pozo (a medida que uno, desde el pozo, se mueve radialmente hacia afuera) permanezcan sin ser tocadas por el ácido, porque todo el ácido reacciona antes de que se aleje mucho del pozo.

[0003] Por ejemplo, las formaciones de areniscas se tratan a menudo con una mezcla de ácidos fluorhídrico y clorhídrico (llamada lodo ácido), generalmente a ritmos de inyección muy bajos (para evitar fracturar la formación). Se elige esta mezcla ácida porque disuelve las arcillas (que se encuentran en los lodos de perforación) y también los constituyentes primarios de las areniscas que ocurren naturalmente (por ej., sílice, feldespato y material calcáreo). De hecho, la disolución es tan rápida que el lodo ácido inyectado se gasta apenas avanza unas pocas pulgadas más allá del pozo. Así, se puede calcular que, debido a la reacción, se requeriría una cantidad de ácido mucho mayor para lograr una penetración radial de sólo un pie, si se usara un fluido de lodo ácido convencional para el tratamiento de la arenisca dañada a altas temperaturas, que la que sería necesaria para rellenar los

poros de una zona que se extienda hasta cinco pies alrededor del pozo (suponiendo porosidad de la formación de un 20 % y un diámetro de pozo de 6 pulgadas) Estudios recientes sobre estimulación de la matriz (tratamiento por debajo de la presión de fractura) enfatizan en gran medida la importancia de las reacciones secundarias y terciarias para determinar el éxito de los tratamientos de estimulación de la matriz de la roca Estas reacciones producen sólidos, tales como sílice hidratado o gibsita ($Al(OH)_3$), los que pueden dañar la formación durante el proceso de estimulación Las formaciones de areniscas contienen con frecuencia arcillas y otros minerales hechos de aluminosilicatos Se proponen para el tratamiento de las formaciones de areniscas, los fluidos que contienen agentes quelantes, así como productos químicos que producen HF

[0004] Los agentes quelantes son materiales que, entre otros usos, se emplean para controlar las reacciones no deseables de los iones metal En los tratamientos químicos en los yacimientos, frecuentemente se agregan agentes quelantes a los ácidos de estimulación de matriz de la roca, para prevenir la precipitación de sólidos (control de metales), a medida que los ácidos se consumen en la formación en tratamiento (Ver Frenier W W , et al , "Uso de Agentes Quelantes Altamente Solubles en Ácidos en los Servicios de Estimulación de Pozos", Informe SPE 63242 (2000)) Estos precipitados incluyen

hidróxido de hierro y sulfuro de hierro Además, los agentes quelantes se usan como componentes en muchas formulaciones para prevenir/remover precipitados (Ver Frenier, W W , "Desarrollo de Nuevos Removedores de Precipitados para la Disolución de Depósitos de Tierra Alcalina", Informe SPE 65027 (2001)) Están en uso dos tipos diferentes de agentes quelantes los ácidos policarboxílicos (que incluyen los ácidos aminocarboxílicos y los poliaminocarboxílicos) y los fosfonatos Las formulaciones quelantes y que se basan en ácido etilendiaminotetracético (ÁEDT) se han usado en forma extensa para controlar las precipitaciones de hierro y remover incrustaciones También se usan las formulaciones basadas en ácido nitrilo-triacético (ANT) y ácido dietilentriaminopentacético (ADTP) Se propuso también el uso de agentes quelantes hidroxí para la estimulación de la matriz de carbonatos (Ver Frenier, et al , "Los Ácidos Hidroxiaminocarboxílicos Producen Formulaciones Superiores para la Estimulación de la Matriz de Carbonatos", SPE 68924 (2001)) y también para usar como agentes de control de metales y en fluidos removedores de incrustaciones Los materiales evaluados incluyen ácidos hidroxiaminopolicarboxílicos (HACA) tales como el ácido hidroxietilendiaminotriacético (AHEDT), así como otros tipos de agentes quelantes

[0005] Fredd y Fogler (Ver Fredd, C N , y H S Fogler, "La Influencia del Medio y la Reacción sobre la Formación de

Agujeros de Gusanos en Medios Porosos, " Rev Inst Norteam de Ing Quím , 44, 1933-1949 (1998), Fredd, C N , y H S Fogler, "La Influencia de los Agentes Quelantes sobre la Cinética de Disolución de Calcitas," J Col Interfase Cient , 204, 187-197 (1998), y Fredd, C N y Fogler, H S , "La Cinética de la Disolución de Calcita en Soluciones de Acido Acético," Ciencia Ing Quím , 22, 3863-3874 (1998)) han propuesto un uso para los agentes quelantes del tipo AEDT que los emplea como agentes primarios de disolución en la acidificación de la matriz de la roca en formaciones de carbonatos (en especial de calcita carbonato de calcio, y de dolomita calcio/carbonato de magnesio) El propósito del tratamiento de acidificación de la matriz de carbonato es remover el daño en las cercanías del pozo y producir "agujeros de gusano" que aumentan la permeabilidad de la zona cercana al pozo Dado que el HCl reacciona tan rápido con la mayoría de las superficies de carbonato, generalmente se usan agentes de desviación, selladores y espumas para desviar el flujo de ácido de los grandes canales que se pueden formar inicialmente, y para remover el subsecuente volumen de ácido Ajustando el caudal de flujo y el pH del fluido, es posible adaptar las soluciones AEDT de más lenta reacción a las condiciones del pozo, y lograr un máximo de formación de agujeros con una mínima cantidad de solvente Sin embargo, los ácidos y los métodos que se usan para la estimulación de

carbonatos no son los mismos que los que se usan para la estimulación de areniscas

[0006] AEDT disódico se ha usado como agente removedor de precipitados en el campo Prudhoe Bay, de Alaska (ver Shaughnessy, C M y W E Kline, "AEDT Remueve el Daño a la Formación en Prudhoe Bay," Informe SPE 11188 (1982)) En este caso, el precipitado de CaCO_3 había precipitado en los túneles de la perforación y en la región cercana al pozo de una formación de areniscas A los tratamientos convencionales de HCl les sucedían tasas altas de declinación, pero 17 pozos tratados con AEDT disódico mantenían la producción después de estos tratamientos Rhudy (ver Rhudy, J S , "Remoción de Precipitados Minerales del Núcleo del Reservorio mediante Solvente de Precipitados", Informe SPE 25161 (1993)) revisó el uso de las formulaciones de AEDT y ADTP para remover Ca, Ba y Sr de los testigos de los reservorios Sin embargo, muchos de los procedimientos y propiedades de los fluidos que se requieren para una remoción exitosa de precipitados son diferentes de los que se requieren para una estimulación exitosa de areniscas

[0007] Huang (ver Huang, T , et al "Remoción Ácida de Precipitados y Finos a Altas Termperaturas", Informe SPE 74678 (2002)) describió la remoción ácida de precipitados y finos a altas temperaturas Este fluido (se cree que es una

mezcla de ácidos orgánicos) se desarrolló para limpiar zarandas tapadas con finos y/o empacados de grava, especialmente en formaciones de altas temperaturas. Debido al tipo de metalurgia, a los largos periodos de tiempo en contacto con el ácido, y a la alta sensibilidad al ácido de las formaciones, la remoción de precipitados con ácidos de HCl había sido mayormente un fracaso. Una serie de ensayos realizados en zarandas y testigos de arcillas mostró que un nuevo sistema de ácido orgánico, altamente biodegradable, podía remover con éxito el precipitado de carbonato de calcio y finos para estimular la producción. Se informó que los ensayos realizados en los testigos extraídos para analizar propiedades y saturación de fluidos demostraban que este sistema de ácido orgánico podía efectivamente remover el precipitado de carbonato de calcio y finos a temperaturas de hasta 204°C (400°F). Las pruebas de corrosión mostraban que a 177 °C (350 °F), la tasa de corrosión que causaba este ácido orgánico era de 0.00049 g/cm² (0.001 lb/ft²) en 22-Cr durante 16 horas. (Ver también Ali, A., et al. "Fluidos Basados en Agentes Quelantes para una Estimulación Óptima de Pozos de Alta Temperatura", Informe SPE 63242 (2002)). Este informe discute también el uso de las formulaciones de agentes quelantes para la estimulación de areniscas y carbonatos a altas temperaturas.

[0008] La Patente de los Estados Unidos de Norteamérica No 6 436 880 (asignada a Schlumberger Technology Corporation) describe una composición de fluido para tratamiento de pozos que contiene un primer ácido, en una cantidad que fluctúa entre alrededor de 0,1 por ciento de peso y alrededor de 28 por ciento de peso, preferentemente seleccionado entre HCl, HF, ácido fórmico, ácido acético, o mezclas de estos ácidos, y un segundo ácido, en una cantidad de alrededor 0,5 hasta 30 peso por ciento, que es AHEID (ácido hidroxietiliminodiacético) o una de sus sales, y/o AHEDT (ácido hidroxietilendiaminotetracético) o una de sus sales Esta patente describe también métodos de acidificación de la matriz de la roca, y de remoción de precipitados y/o de lodos de perforación de los pozos usando esta composición de fluidos La Publicación sobre Aplicación de Patentes de los Estados Unidos de Norteamérica No 2002/0170715 (asignada a Schlumberger Technology Corporation) describe la estimulación de la matriz de la roca con una composición de sales de potasio, litio o amonio de AEDT (ácido etilendiaminotetracético) o ADTP (ácido dietilentriaminopentacético) La Publicación sobre Aplicación de Patentes de los Estados Unidos de Norteamérica Nos 2002/0104657 y 2002/0070022 (asignadas a Schlumberger Technology Corporation) describen una composición ácida que contiene ácido fluobórico, y un ácido o mezcla de ácidos, que

quelatan iones de aluminio y especies de fluoruro de aluminio El ácido fluobórico puede hacerse a partir de un fluoruro fuente (tal como HF, o un HF fuente, como el fluoruro de amonio o el bifloruro de amonio, al que optativamente se le puede agregar HCl) y un borato fuente, como ácido bórico Los ácidos quelantes pueden ser ácidos policarboxílicos (como ácido málico, tartárico o cítrico) o ácidos amino-carboxílicos como el ácido nitrilo-triacético (ANT), AHEDT, AHEID, o sus sales de amonio o potasio Estas aplicaciones también describen los métodos para usar estas composiciones ácidas para estimulación de la matriz de la roca

[0009] La Patente de los Estados Unidos de Norteamérica No 4 090 563 describe una "solución ácida de lodo acuoso" que contiene un ácido débil (preferentemente ácido cítrico, fórmico, o acético), una sal de ácido débil (preferiblemente la sal de amonio del ácido débil), una sal de fluoruro (preferentemente fluoruro de amonio) y una sal parcial de un agente quelante de ácido aminopoliácético (preferentemente AEDT con 2,5 iones amonio) La sal parcial del agente quelante del ácido aminopoliácético puede servir como sal del ácido débil Se descubrió que la solución era efectiva para disolver los materiales silíceos como la arcilla bentonita Sin embargo, uno de los inventores más tarde describió el agregado de AEDT con 2,5 iones amonio a un fluido acidizante

13

de areniscas HF amortiguado de ácido acético/hidróxido de aluminio para mejorar la capacidad del fluido de mantener los iones aluminio y magnesio en solución y por lo tanto reducir la cantidad de precipitados producto de la reacción, pero informó que esto no solo no funcionó en relación con el fluido sin el quelato, sino que también resultó en una mayor precipitación de sílice (R F Scheuerman, Informe SPE 13563, Ingeniería de Producción SPE, pp 15-21, Febrero (1988))

[00010] La Patente de los Estados Unidos de Norteamérica No 6 531 427 describe un método para acidificar arenisca con contenido de aluminio, que usa como composición acidificante un fluido que contiene agua, HF y por lo menos un ácido hidroxicarboxílico (preferentemente ácido cítrico, tartárico, málico, láctico o hidroxiacético) presente en una cantidad entre alrededor de 2,1 por ciento de peso y alrededor de 10 por ciento de peso Se dice que el método es efectivo para la prevención de la precipitación de compuestos de fluoruro de aluminio

[00011] La "estimulación" de la matriz de roca de arenisca a menudo es inefectiva y a veces dañina Se considera que la precipitación de sílice es la causa principal de que los trabajos de acidificación de areniscas no produzcan la anticipada disminución de la piel, especialmente a

14

temperaturas > 150 °F (66° C) o en presencia de arcilla sensible al ácido. Es necesario que los fluidos y los métodos aumenten la relación de estimulación (reducción de piel total) mediante la eliminación de algunas de las reacciones de precipitación. Se necesitan fluidos y métodos que no dañen las formaciones de areniscas.

Resumen de las Materializaciones de la Invención

[00012] La primera materialización de la invención es un fluido acuoso de tratamiento de yacimientos que contiene un fluoruro fuente, en una cantidad que puede liberar entre alrededor de 0,3 y alrededor de 3,3 por ciento de peso de fluoruro cuando está en contacto con el ácido, y un ácido quelante en una cantidad que oscila entre alrededor de 10 y alrededor de 40 por ciento de peso. La primera constante de estabilidad del ácido quelante con el ion aluminio tiene un logaritmo mayor que alrededor de 5. El ácido quelante es uno -o más de uno- de los siguientes ácidos: ácido maleico, tartárico, cítrico, NTA (ácido nitrilo-triacético), AHEID (ácido hidroxietiliminodiacético), AHEDT (ácido hidroxietilendiaminotetracético), AEDT (ácido etilendiaminotetracético), CIDT (ácido ciclohexilendiaminotetracético), ADTP (ácido dietilentriaminopentacético), amonio,

15!

litio, o sales de sodio de esos ácidos, o mezclas de esos ácidos y/o de sus sales El ácido quelante es preferentemente di-amonio etilendiaminotetracético, presente en una cantidad entre alrededor de 10 y alrededor de 40 por ciento de peso, preferentemente entre alrededor de 15 y alrededor de 30, más preferentemente entre alrededor de 20 y alrededor de 25

[00013] En otra materialización, el fluoruro fuente es bifloruro de amonio, presente en una cantidad que oscila entre alrededor de 0,5 y alrededor de 6 por ciento de peso, preferentemente entre alrededor de 1 y alrededor de 5, y más preferentemente entre alrededor de 1 y alrededor de 2 Aun en otra materialización, el fluoruro fuente es fluoruro de amonio, presente en una cantidad que oscila entre alrededor de 0,3 y alrededor de 4 por ciento de peso, preferentemente entre alrededor de 0,6 y alrededor de 3, más preferentemente entre alrededor de 0,6 y alrededor de 1,3

[00014] En otra materialización, el pH del fluido acuoso para tratamiento de yacimientos se ajusta entre alrededor de 3 y alrededor de 9, preferentemente entre alrededor de 5 y alrededor de 7, más preferentemente entre alrededor de 5 y alrededor de 6,5 El pH se ajusta con una base (elegida entre una sal de amonio, hidróxido de amonio, o una amina con la fórmula $R_1R_2R_3N$ en la cual R_1 , R_2 y R_3 son grupos de álcalis que tiene entre 1 y alrededor de 4 átomos de carbono, CH_2CH_2

OH, o H), o un ácido (elegido entre HCl, ácido fórmico o ácido acético)

[00015] En otra materialización, el fluido acuoso para tratamiento de yacimientos contiene ácido bórico en una cantidad que oscila entre alrededor de 1 por ciento de peso y alrededor de 6 por ciento de peso, preferentemente entre alrededor de 2 y alrededor de 3,5 por ciento de peso. En otras materializaciones el fluido puede contener un solvente mutuo y/o surfactante.

[00016] Otra materialización de la invención es un método de estimulación de la matriz de la roca de una formación de arenisca subterránea que incluye la inyección del fluido acuoso para tratamiento de yacimientos mencionado en anteriores materializaciones, en la matriz de la roca de la formación, en una cantidad suficiente para aumentar la permeabilidad de la formación. Otra materialización de la invención es un método de fractura de la formación de arenisca que incluye la inyección del fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de las materializaciones previas en la matriz de la roca de la formación, a una presión suficiente para fracturar la formación.

[00017] Las materializaciones adicionales incluyen la remoción del lodo de perforación o sus revoques, o los empacados de grava o los packs de propelente para fractura mediante la

X
17

inyección -en el pozo o en el pack- del fluido acuoso para tratamiento de yacimientos según las materializaciones previas

Breve Descripción de los Gráficos

[00018] La Figura 1 muestra el aluminio y el silicio en solución después del tratamiento de caolinita con AHEDT trisódico y cantidades variables de bifluoruro de amonio

[00019] La Figura 2 muestra el aluminio y el silicio en solución después del tratamiento de caolinita con EDA y cantidades variables de bifluoruro de amonio durante 24 horas a 176°F (80°C)

[00020] La Figura 3 muestra el aluminio y el silicio en solución después del tratamiento de caolinita con EDA y cantidades variables de bifluoruro de amonio durante 90 y 240 minutos a 212° F (100°C)

Descripción Detallada de las Materializaciones de la Invención

[00021] Hemos descubierto que la capacidad de un agente quelante de tipo ácido orgánico para disolver y mantener varios productos de reacción de aluminosilicatos (en especial complejos de iones Al, Si y Mg) en solución, puede manejarse por medio del control simultáneo de la cantidad relativa de iones amonio, la concentración de iones fluoruro y el pH de

la formulación, cada uno dentro de un rango especificado. Identificamos fluidos de tratamiento acuoso que contienen determinadas sales preferidas de determinados agentes quelantes preferidos, fuentes preferidas de iones fluoruro y concentraciones de los mismos, y pH's preferidos que son especialmente efectivos en procesos en los cuales se desea disolver compuestos que contienen silicio en presencia de compuestos que contienen aluminio, y para prevenir la subsecuente precipitación de sílice. Describiremos estos compuestos y sus usos, primariamente en términos de estimulación de la matriz de la roca de areniscas, aunque debe entenderse que ésta es sólo una de las manifestaciones de la invención. Las materializaciones de la invención incluyen especialmente un proceso y un compuesto para disolver la arcilla y los minerales similares a la arcilla (ej., aluminosilicatos) que se encuentran en formaciones de areniscas, utilizando mezclas de agentes quelantes que pueden estabilizar el aluminio en solución entre valores de pH de alrededor de 3 y alrededor de 9. Se agregan iones amonio para controlar la tasa de disolución de la arcilla por medio del HF, especialmente a valores de pH más altos. El pH y la cantidad que se agrega de fluoruro (entre alrededor de 0,5 y alrededor de 5 por ciento) se manipulan para controlar el grado de precipitación de sales de aluminio o sílice. El proceso se puede usar para estimular formaciones que contienen

18
19

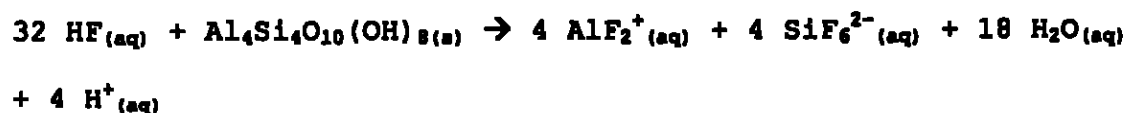
petróleo o gas, minimizando la precipitación de sílice hidratado y otros precipitados Algunos de los agentes quelantes también disuelven/controlan las sales de magnesio o calcio y sus precipitados

[00022] Los agentes quelantes apropiados incluyen ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ciertos agentes quelantes aminopolicarboxilatos y poliaminopolicarboxilatos (tales como, ejemplo no limitativo, ANT (ácido nitrilo-triacético), AHEID (ácido hidroxietilimino diacético, AHEDTA (ácido hidroxietilendiaminotetracético), AEDT (ácido etilendiaminotetracético), C1DT (ácido ciclohexilendiaminotetracético), ADTP (ácido dietilentriaminopentacético) y ciertos agentes quelantes, ácidos aminopolimetilénfosfónicos y algunas de sus sales Los criterios para la selección del agente quelante ("quelante") son que el logaritmo de la constante de estabilidad $\frac{[Al(III)L]}{[Al(III)][L]}$, donde L es el agente quelante, debe ser mayor que 5, y que el ácido libre del quelante debe ser soluble bajo las condiciones de uso Los criterios para la selección del catión de sal se basan en el pH y en los otros materiales presentes El catión preferido es el amonio, y puede usarse bajo cualesquiera condiciones en las cuales las materializaciones del fluido de la invención se usarían en el yacimiento El sodio y el litio pueden usarse en condiciones bajo las cuales sus fluoruros son solubles No debe usarse

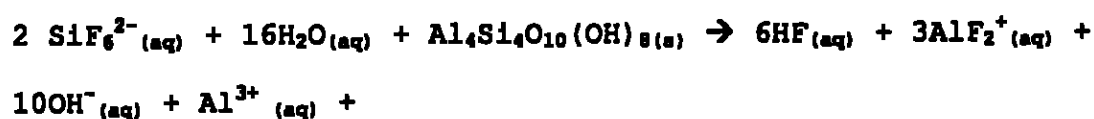
potasio porque hay compuestos de potasio-aluminio y de potasio-silicio que se precipitarían. El ácido quelante o su sal están preferentemente presentes en una cantidad que oscila entre alrededor de 10 y alrededor de 40 por ciento de peso, más preferentemente entre alrededor de 15 y alrededor de 25, y aún más preferentemente entre alrededor de 20 y alrededor de 25. El proceso puede realizarse entre alrededor de 150 °F (66°F) y alrededor de 400°F (198°C).

[00023] A continuación se muestran algunas de las importantes reacciones que ocurren en la estimulación de la matriz de la roca de arenisca cuando ésta contiene arcilla, y cuando están presentes el amonio y el agente quelante y se genera HF a partir de bifluoruro de amonio.

Reacción Primaria (1)



Reacción Secundaria (2)



6



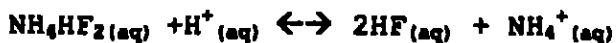
Reacción de Lixiviación de Aluminio (3)



Reacción de HF sílice amorfo (4)



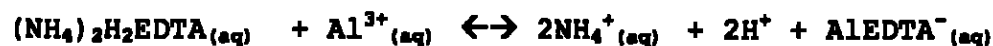
Generación de HF (5)



Precipitación de Al (6)



Reacción primaria del Quelante (7)



Reacción Secundaria del Quelante (8)



Un problema clave es que el silicio inicialmente disuelto, en forma de SiF_6^{2-} reacciona con las arcillas para formar fluoruros sólidos amorfos de aluminio y de sílice, que entonces pueden precipitar. El problema es especialmente serio a temperaturas más altas, por ejemplo, mayores a alrededor de 150°F (66°C). Por supuesto, hay muchas otras especies presentes en solución y como sólidos, y ocurren

muchas otras reacciones, algunas hasta finalizar y otras en equilibrio. Los compuestos reales y las cantidades de especies presentes dependen de muchos factores, en especial de los fluidos y sólidos inicialmente presentes, de la temperatura y del tiempo. La exactitud con la cual se pueden determinar (o predecir) las especies reales presentes en solución y como sólidos depende de la complejidad del sistema y del número de reacciones que se toma en consideración. Los experimentos simples de laboratorio pueden caracterizarse, con exactitud mediante cálculos y/o mediciones, se pueden hacer aproximaciones a situaciones reales de campo de una manera que depende de cuán bien se conocen las condiciones iniciales y cuán complejo es el modelo usado. Los modelos de computadora son invalorable a la hora de considerar situaciones de campo reales.

[00024] No sólo desde la teoría, se considera que si los agentes quelantes tienen una constante de estabilidad mayor que alrededor de 5, entonces los iones aluminio en solución (que resultan de la reacción de disolución primaria de los minerales y compuestos que contienen aluminio) están presentes primariamente en forma de quelatos. En ausencia de un agente quelante adecuado, estos iones aluminio estarían presentes en solución primariamente como sales de fluoruro de aluminio o se precipitarían, por ejemplo como NH_4AlF_6 , si hubiera suficiente

23

amonio También, en ausencia del agente quelante, la gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) podría precipitar Puesto que una forma comun de sal de fluoruro de aluminio soluble es AlF_2^+ y una forma común de fluoruro de silicio soluble es H_2SiF_6 , , entonces la cantidad de fluoruro que se requiere para mantener el silicio en solución podría ser tres veces la cantidad de fluoruro requerida para mantener el aluminio en solución (o una vez y media la cantidad de fluoruro que se pierde del sistema si el aluminio se precipita como NH_4AlF_4) Por supuesto, hay muchas especies solubles posibles que contienen aluminio, que tienen hasta seis fluoruros por aluminio, hay también muchos sólidos posibles que contienen aluminio, que tienen hasta alrededor de cuatro fluoruros por aluminio Nótese que la precipitación de aluminio consume generalmente más fluoruro que si se mantiene el aluminio en solución Por lo tanto, en general, si se mantuviera tanto aluminio como sea posible en solución se lograría mantener la mayor cantidad posible de silicio en solución, aunque esto no siempre es así En ausencia del agente quelante, el aluminio se mantiene en solución primariamente por el fluoruro, o precipitado como un fluoruro, y entonces el silicio se precipita porque no hay suficiente fluoruro para mantenerlo en solución En presencia del agente quelante, éste mantiene al aluminio en solución y el fluoruro mantiene al silicio en solución La precipitación de una sal de fluoruro de aluminio remueve un aluminio y cuatro fluoruros

de la solución Estabilizar un silicio en solución requiere seis fluoruros En presencia de un agente quelante adecuado, como AEDT, el AEDT y un fluoruro forman un complejo con el aluminio, permitiendo que haya más fluoruro disponible para estabilizar el silicio Hemos descubierto que, por medio del control cuidadoso del pH en presencia de los agentes quelantes apropiados, y asegurando simultáneamente que están disponibles las cantidades óptimas de amonio y fluoruro, se optimiza la efectividad de la estimulación de la matriz de la roca de areniscas Sólo un pequeño rango de concentraciones de amonio y fluoruros es efectivo

[00025] Esto funciona sólo si el pH está entre alrededor de 3 y alrededor de 9 Si el pH es demasiado bajo, entonces el aluminio no se quelata y algo del ácido quelante puede precipitarse Si el pH es demasiado alto, entonces pueden precipitarse sales de aluminio o de aluminio-calcio Como se describe en otro lugar, el pH óptimo depende de la elección del agente quelante, de la elección del catión en la sal del quelante, de la temperatura, y de la naturaleza de los cationes en los minerales que se contactan Sin embargo, el rango de pH preferido oscila entre alrededor de 5 y alrededor de 7, y el más preferido entre alrededor de 5 y alrededor de 8,5 El pH puede ajustarse mediante el agregado de ácido o de base El ácido preferido es HCl, aunque se pueden usar otros, tal como ácidos acético, fórmico, cítrico, málico, e

hidroxiacético La base preferida es el hidróxido de aluminio, aunque se pueden usar otras bases, como las aminas sustituidas ($R-NH_2$, aminas de etanol y aminas de etanol sustituidas ($HO-CH_2CH_2-NH_2$, etc) El hecho de que estos pH's son mucho más altos que los lodos ácidos es una ventaja distintiva, porque estos fluidos de estimulación de matriz de arenisca son mucho menos corrosivos que los lodos ácidos

[00026] La re-precipitación de silicio inicialmente disuelto como sílice amorfo es responsable de gran parte del daño que se observa en la estimulación de la matriz de arenisca Más aún, la re-precipitación de cualesquiera sólidos en minerales que de otra manera podrían ser disueltos hará más lenta o detendrá la disolución Por lo tanto, el mejor tratamiento sería uno en el cual el aluminio inicialmente disuelto no remueva mucho fluoruro de la solución, de modo que el fluoruro permanezca disponible para mantener el silicio en solución Esto se puede determinar mediante el control de la naturaleza de las especies en solución A su vez, se puede lograr mediante el control apropiado de las cantidades de amonio, ión hidrógeno (pH), fluoruro y quelante, dada la elección del quelante y la naturaleza y cantidades de los sólidos (por ejemplo, sílice de la formación, aluminosilicatos de la formación, otros minerales naturales, precipitados que resultan de las operaciones de yacimiento, componentes de los fluidos de perforación, precipitados, u otros materiales) De particular

26

importancia es la capacidad ácida del sistema, que es la cantidad de ácido consumido por las reacciones, por ejemplo, la cantidad de carbonato presente en una arenisca

[00027] La tasa de disolución es importante en la estimulación de la matriz de arenisca porque tiene efectos (como los tiene la cantidad de disolución) en la ubicación y naturaleza de la disolución, como es bien sabido en el arte. Es muy importante si la disolución se ubica cerca del pozo o se extiende hacia la profundidad de la formación. Cualquiera de las dos opciones puede ser la preferida, dependiendo de la causa del tratamiento. Las tasas (y cantidades) de disolución son, por supuesto, afectadas por las concentraciones de los agentes disolventes. Sin embargo, se puede desacelerar la reacción de disolución, sin disminuir la cantidad última de disolución, retrasando la tasa de generación del HF. Pese a que hay medios físicos para hacerlo, por ejemplo usar el fluido de disolución en forma de emulsión, una buena manera de hacerlo es usar ácido bórico (H_3BO_3) que reacciona con el HF puesto que está inicialmente generado a partir de bifluoruro de amonio, para formar ácido fluobórico (HF_4) que después libera HF en el sistema más lentamente. Una ventaja de usar ácido bórico para desacelerar las reacciones es que el ácido bórico también puede ser útil como aditivo de control de arcilla para minimizar el movimiento de finos.

27

[00028] En materializaciones de la invención, la fuente preferida de fluoruro es el bifluoruro de amonio, aunque pueden usarse otras fuentes de fluoruro, como el fluoruro de amonio y el HF. Cuando la fuente de fluoruro es el bifluoruro de amonio, está presente en una cantidad que oscila entre alrededor de 0,5 y alrededor de 6 por ciento de peso, preferiblemente entre alrededor de 1 y alrededor de 5, más preferiblemente entre alrededor de 1 y alrededor de 2. Cuando la fuente de fluoruro es el fluoruro de amonio, está presente en una cantidad que oscila entre alrededor de 0,3 y alrededor de 4 por ciento de peso, preferiblemente entre 0,6 y alrededor de 3, y más preferiblemente entre alrededor de 0,6 y alrededor de 1,3.

[00029] Las materializaciones del fluido de estimulación de la matriz de areniscas pueden formularse en forma ventajosa con solventes mutuos como componentes. Un solvente mutuo preferido es el éter dipropilenglicol metil (DPM). Estos solventes se usan para humedecer con agua la formación y para contribuir a disolver cantidades pequeñas de compuestos orgánicos, los solventes mutuos están incluidos preferentemente en una concentración de alrededor de 2 a alrededor de 10 por ciento de peso. Otros solventes mutuos apropiados incluyen, sin que esto signifique limitación, por ejemplo éter butílico del etilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol, con metilo, acetato, acrilato, etilo, propilo o butilo.

18

[00030] Las materializaciones del fluido de estimulación de la matriz de areniscas pueden también formularse ventajosamente con ciertos surfactantes, con el fin de humedecer con agua la formación, bajar la tensión de superficie y dispersar los finos. Un típico surfactante adecuado es cocamidopropil betaina. Otros surfactantes apropiados son C_6-C_{10} , alcohol etoxisulfato de amonio o alcoholes, C_6-C_{10} , compuestos cuaternarios etoxilados y muchos tipos diferentes de compuestos cuaternarios de amonio.

[00031] Los fluidos de estimulación de la matriz de areniscas deberían contener típicamente inhibidores de corrosión si sus pH's están por debajo de 10. Los inhibidores de corrosión convencionales pueden usarse siempre y cuando sean apropiados para el uso y compatibles con los ácidos orgánicos o los agentes quelantes. Los compuestos que contienen porciones de amonio cuaternario y compuestos de azufre son apropiados (ver por ejemplo la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica No 6 521 028). Las materializaciones de fluidos de estimulación de la matriz de areniscas de la invención pueden contener también muchos otros aditivos comúnmente usados en los fluidos de tratamiento de yacimientos, tales como aditivos para control de arcillas, viscosificadores, agentes hidratantes, emulsificadores, agentes para prevenir la formación de emulsiones, y agentes espumantes. Se entiende que cuando se incluye cualesquiera de los aditivos, deben

realizarse ensayos de laboratorios para asegurar que los aditivos no afectan el desempeño del fluido

[00032] Las soluciones de EDA y bifluoruro de amonio deben hacerse de manera tal que el pH no baje por debajo de 5,5, agregando hidróxido de amonio al EDA, y luego agregando bifluoruro de amonio. El bifluoruro de amonio puede comprarse como sólido o como solución en agua. Los fluidos pueden también formularse a partir de EDA, hidróxido de amonio y HF líquido. Las soluciones de otros ácidos quelantes deben ajustarse con los ácidos, bases o amortiguadores apropiados, para que el pH esté por arriba del pH al cual el ácido quelante libre se precipitaría. Los componentes de las materializaciones de los fluidos acuosos de la invención pueden mezclarse en cualquier orden. Cualquier combinación de algunos o todos los componentes puede pre-mezclarse en un concentrado y después diluirse, y/o el/los componente/s remanentes, en caso de existir, pueden agregarse y después diluirse de ser necesario. Pueden realizarse cualquiera o todos los pasos de mezcla previo al uso, en una locación distinta, o en el lugar de uso. Las materializaciones de fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de la invención pueden almacenarse o usarse inmediatamente después de la preparación. Los únicos requerimientos de preparación y almacenamiento son que la formulación final debe ser estable y no contener precipitados cuando se la use. Los ácidos

7.

quelantes pueden obtenerse como sólidos o líquidos, ácidos o sales libres, y pueden obtenerse como solución en agua. Puede usarse cualquier agua para la preparación de las materializaciones del fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de la invención, a condición de que no haya sales presentes que resulten en la formación, durante la preparación o el uso, de precipitados indeseables, y que ningún material presente en el agua interfiera con la eficacia del fluido. Simples ensayos de laboratorio aseguran que el agua es adecuada y que está dentro del alcance de las materializaciones de la invención, como en el caso de los aditivos.

[00033] En materializaciones del método de la invención, además de la estimulación de la matriz de roca, estas composiciones se pueden usar para la acidificación de fracturas de areniscas, remoción de lodos de perforación o sus revoques, o para empacado de propelente y limpieza de grava, siempre que el sólido primario a ser removido sea una arcilla. En estos tratamientos, pueden usarse como limpieza previa, como fluido principal, o como limpieza final. Los fluidos pueden también viscosificarse mediante la incorporación de surfactantes viscoelásticos, polímeros o polímeros con entrecruzadores. En forma viscosa, además de los usos recién enumerados, las materializaciones del fluido de la invención pueden usarse para fractura hidráulica, empacado de grava, empacado para

fracturas, y para realizar fracturas inducidas con agujeros de gusano como se describe en la Aplicación de Patente de los Estados Unidos de Norteamérica No 10/248 540 (archivada el 28 de Enero de 2003, asignada Schlumberger Technology Corporation, e incorporada en su totalidad al presente documento) Cuando se usa en la colocación del propelente y en el empacado o limpieza (de grava o empacado de propelente que han sido tapados o parcialmente tapados por finos que migraron o por precipitados), las materializaciones del fluido de la invención tienen una ventaja sobre los fluidos de limpieza que se usaban anteriormente, más fuertemente ácidos, porque las materializaciones del fluido de la invención no causan la pérdida de capacidad de sostén del propelente o la grava Cuando se usan en la colocación de packs, permiten la colocación y limpieza en un solo paso La viscosificación de los fluidos de tratamiento de yacimientos es bien conocida en el arte, y puede usarse cualquier medio adecuado Los especialistas en el arte conocen los tratamientos de campo discutidos aquí que pueden mejorarse por el uso de fluidos que son materialización de la presente invención, cuando se realizan con fluidos previamente conocidos, excepto por los métodos divulgados mediante la Aplicación de la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica No 10/248 540 Antes de usar materializaciones del fluido de la invención en materializaciones de métodos mejoradas, un especialista en el

arte realizaría ensayos de laboratorio o simulaciones por computadora para asegurarse de que el fluido seleccionado sea eficaz en el uso pretendido, se considera que esas precauciones regulares están dentro del alcance de las materializaciones de la invención

[00034] Las composiciones de fluido para tratamiento de pozos de las materializaciones de la presente invención pueden usarse para remover del pozo lodo de perforación y revoques que contengan arcilla. La remoción del lodo de perforación y del revoque ocurre de manera especialmente rápida si el lodo contiene carbonatos, especialmente carbonato de calcio, pero es generalmente difícil si el depósito contiene arcillas. La remoción del lodo de perforación puede realizarse mediante cualquier técnica conocida en el arte, e implica los pasos de inyectar en el pozo una composición de fluido de tratamiento de pozos de esta invención.

[00035] Los compuestos de fluido de tratamiento de pozos de las materializaciones de la presente invención pueden usarse en la estimulación de la matriz de la roca de las formaciones subterráneas que rodean a los pozos. Tales métodos de estimulación (acidificación) involucran generalmente el bombeo, hacia abajo del pozo, de un compuesto para tratamiento de pozos que contiene ácido, que fuera del pozo se inyecta mediante perforaciones en la formación objetivo. Pueden usarse

packers en el pozo, para controlar las zonas de la formación en las cuales se inyecta fluido de tratamiento desde el pozo, si el pozo tiene perforaciones en más de una zona. Después de que se ha inyectado el compuesto en la formación, optativamente el pozo puede cerrarse por un cierto período de tiempo para permitir una reacción más completa entre el ácido y el material de la formación. El resultado deseado del tratamiento es un aumento en la permeabilidad de la formación, por ejemplo mediante la creación o agrandamiento de los pasajes que atraviesan la formación, y en consecuencia, un incremento en la tasa de producción de los fluidos de la formación tales como petróleo y gas.

[00036] Deben determinarse parámetros como la tasa de bombeo, el tiempo de bombeo, el tiempo de cierre, el contenido de ácido y el paquete de aditivos, para cada tratamiento específico, puesto que cada uno de estos parámetros depende de la extensión del daño, de la geología de la formación (p.ej., permeabilidad), de la temperatura de la formación, de la profundidad de la zona productiva, etc. Un técnico en tratamientos de pozos con la capacitación correspondiente está familiarizado con las características esenciales de los tratamientos de acidificación de la matriz de roca.

[00037] Un técnico con capacitación estándar en el arte reconocerá cuáles materializaciones de compuestos de

tratamientos de pozos de la presente invención pueden usarse en la acidificación de la fractura de la formación Incrementando la presión de bombeo (por encima del stress mínimo *in situ* de la roca), un tratamiento de acidificación de la matriz de roca se convierte en un tratamiento de fracturación ácida A diferencia de los tratamientos de fracturación no-ácida, en los cuales es muy necesario un propelente para mantener abierta la fractura luego de liberar la presión de bombeo, en los tratamientos de fracturación ácidos las caras de las fracturas formadas por la alta presión de bombeo son talladas por el ácido, para dar la trayectoria de los hidrocarburos al pozo luego de que se libera la presión de bombeo

[00038] También se espera que el EDA tenga la ventaja adicional de ser un estabilizador de arcillas en sí mismo, debido a la alta concentración de iones amonio Con otros agentes quelantes que son materializaciones de la invención, puede ser necesario agregar estabilizadores de arcilla tales como KCl, NH_4Cl , o $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, estos pueden usarse también con EDA

[00039] La secuencia preferida de inyección de fluidos en el separador de estimulación de la matriz de areniscas (acidificación) cuando el fluoruro está en el fluido de tratamiento principal es un pre-lavado, luego un separador de salmueras optativo, luego el fluido de tratamiento principal,

6
Ay

luego un post-lavado En un típico tratamiento en el cual el fluoruro se introduce en un pozo o formación, puede emplearse, si se desea, un pre-lavado -como un solvente mutuo o tolueno, xileno, o similares, para limpiar el pozo y la formación circundante de depósitos orgánicos como parafinas o asfáltenos Como opción, después del pre-lavado para remover depósitos orgánicos puede hacerse un pre-lavado con HCl o con un ácido orgánico, especialmente ácido acético, para disolver carbonatos en la formación y así asegurarse de que no hay calcio (originado en carbonato de calcio) remanente en la región En areniscas, un pre-lavado ácido es comúnmente una solución de HCl de 5 a 15 % que contiene un inhibidor de corrosión Desplaza Na^+ y K^+ , y también disuelve calcita (carbonato de calcio) Esto previene la subsecuente precipitación de fluosilicatos de sodio o potasio o de fluoruros de calcio cuando se introduce HF, y ahorra HF o fuentes de HF -más caros El post-lavado (para pozos de petróleo, un hidrocarburo como diesel, o HCl al 15 %, para pozos de gas, ácido o un gas como nitrógeno o gas natural) también aísla el HF sin reaccionar de la salmuera que puede usarse para limpiar el tubing, y también restaura la condición de humedecida por el agua de la formación, y de cualquier precipitado que se haya formado La secuencia de etapas puede repetirse El pre-lavado y/o post-lavado ayudan también a minimizar cualquier tipo de incompatibilidades entre los

fluidos de tratamiento y el petróleo Aunque las formulaciones de las materializaciones de la invención son compatibles con pequeñas concentraciones de agentes no-emulsionantes y no son altamente ácidas, para prevenir las emulsiones y los lodos que se pueden formar a partir del contacto del petróleo crudo con el ácido, también es una buena práctica realizar el pre o post-lavado del pozo con un solvente mutuo, preferentemente ésteres de bajo peso molecular, éter y alcoholes, y más preferentemente éter butílico del etilenglicol o DPM El solvente mutuo, tal como el éter butílico del etilenglicol al 10 %, se usa en el post-lavado para eliminar de la superficie cualquier surfactante oleofílico, y dejarla húmeda con agua También es común realizar un sobre-lavado o post-lavado con una solución acuosa que contenga, por ejemplo, 5 por ciento de peso de cloruro de amonio o 10 % de ácido acético puro En muchos casos, cuando se usan fluidos que son materializaciones de la presente invención, poco o ningún pre o post-lavado es necesario Si se desea un post-lavado, sólo usar cloruro de amonio La razón es que los fluidos que son materializaciones de la presente invención son más compatibles con el sodio, el calcio potasio y el petróleo crudo, que la mayoría de otros fluidos de tratamiento que contienen fluoruros

[00040] La cantidad óptima de bifluoruro de amonio para un tratamiento dado en el cual debe disolverse arcilla, está dictada primariamente por la temperatura, por la cantidad de

material rápidamente disuelto, tal como el CaCO_3 , presente, y por la presencia de cationes que no son de silicio o aluminio, como los de sodio, potasio y calcio, que pueden formar fluoruros insolubles bajo ciertas condiciones. A temperaturas bajas, alrededor de 200 °F (aproximadamente 93 °C) se pueden mantener en solución grandes cantidades de silicio, pero las sales de fluoruro de amonio-aluminio se precipitan. La mayoría de los fluidos materializaciones de la invención estimulan las areniscas a bajas temperaturas. A temperaturas más altas, o en presencia de cantidades significativas de carbonatos que contienen calcio o magnesio, la cantidad de bifluoruro a usarse debe ser menor. Por ejemplo, a 250 °F (121 °C), los testigos de areniscas de Berea son estimulados por un fluido que contiene 20 por ciento de peso de EDA activo, y 3 por ciento de peso de bifluoruro de amonio, pero resultan dañados por un fluido que contiene 20 por ciento de peso de EDA activo y 5 por ciento de peso de bifluoruro de amonio. A 300 °F (149 °C), deben usarse más precipitados de silicio y menos bifluoruro de amonio. No sólo desde la teoría, creemos que estos efectos se deben sustancialmente a cambios en el complejo equilibrio de las ecuaciones (6-8) precedentes, por lo que los precipitados de aluminio -como sales de fluoruro de amonio-aluminio- se atraen a bajas temperaturas, dejando un exceso de fluoruro disponible para mantener una cantidad sustancial de silicio en solución. A temperaturas más altas,

se libera el amonio de la sal y el agente quelante puede separar el aluminio (de minerales como arcillas), que también se une con el agente quelante y el fluoruro Por ejemplo, creemos que puede usarse cerca de 2 por ciento de peso de bifluoruro de amonio con EDA hasta alrededor de 250 °F (121 °C), o con areniscas que contengan carbonatos en una cantidad de hasta 2 por ciento de peso, pero el límite es alrededor de 1 por ciento de peso de bifluoruro de amonio a temperaturas más altas, o con areniscas que tengan contenidos de carbonato mayores Con contenidos de carbonato superiores a un 5 por ciento, debe limitarse el bifluoruro de amonio a alrededor de 0,5 por ciento No sólo desde la teoría, creemos que el sílice producido por un exceso de bifluoruro de amonio causa más daño que las sales de aluminio que pueden precipitar a temperaturas más bajas En la mayoría de los casos, la concentración elegida será 1 por ciento de peso de bifluoruro de amonio, en algunos casos puede elegirse hasta 2 por ciento de peso, en unos pocos casos, puede ser posible usar hasta alrededor de 5 por ciento de peso de bifluoruro de aluminio

[00041] Los atributos clave de los fluidos materialización de esta invención se comparan con otros fluidos que se usan para disolver aluminosilicatos en el pozo, los fluidos son tolerantes al calcio, tolerantes al hierro, insensibles a los tipos de aluminosilicatos presentes, pueden usarse en un rango amplio de temperaturas, y son compatibles con el petróleo

crudo Los fluidos que son materialización de la invención se usan en materializaciones de métodos de la invención de manera convencional, excepto que requieren poco o ningún aditivo inhibidor de corrosión o aditivos de control de arcillas, y pueden requerir poco o ningún tratamiento pre o post-lavado También puede suceder que no sea necesario retardar los fluidos (por ejemplo por medio de viscosificación o por formación de emulsiones) Sin embargo, pueden usarse inhibidores de corrosión, aditivos de control de arcillas, pre y post-lavados, y métodos retardadores, dentro del alcance de las materializaciones de la invención Los fluidos en que se materializa la invención pueden disolver tanta arcilla como un lodo ácido en proporción 9 1 con disolución simultánea de grandes cantidades de calcio, y producen mínima disolución de ceolitas y menor daño a las arcillas y feldespatos sensibles al ácido que los fluidos que contienen HCl o altas concentraciones de HF También son más seguros para el personal

[00042] Se efectuaron experimentos usando los siguientes materiales, equipos y procedimientos

[00043] Preparación Mineral Se usaron seis minerales caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, montmorillonita $\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, analcima $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, clorita $(\text{Mg}(\text{Fe}))_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, illita $(\text{K},\text{H})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, y albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Todos los

solventes se prepararon a partir de productos químicos de laboratorio Los minerales se trituraron en una bolsa plástica, y luego se molieron hasta convertirlos en fino polvo usando un mortero

[00044] Reactor de lechadas Se usaron altas proporciones de arcillas (alrededor de 9/1 por peso de fluido con relación al aluminosilicato) En estos ensayos, no hubo nunca fluido suficiente para disolver en forma completa el mineral, y por lo tanto, las reacciones secundarias son particularmente importantes para los resultados finales El reactor de lechadas se obtuvo de Parr Instrument Co , Moline, IL, Estados Unidos de Norteamérica La celda de ensayos es un reactor de presión Parr modificado de la serie 4500, con una capacidad nominal de 1 litro de fluido Se agitó el reactor (100 rpm) usando un propulsor de tres paletas impulsado por un motor eléctrico con acople magnético También se equipó la celda con un tubo de inmersión para tomar muestras, y un regulador de contrapresión, a 50 psig El cuerpo del reactor y las superficies internas húmedas se construyeron de metal Hastelloy B Todas las líneas de conexión eran de acero inoxidable 316 y el matraz de traspaso a ser calentado se fabricó con acero inoxidable 316 con una capa de Teflon Para efectuar cada ensayo, se colocó fluido en una proporción de peso de aproximadamente 9/1 en relación con la arcilla (es decir, se pesaron 70 g de arcilla) en un revestimiento de

Teflon y luego se colocó en la celda, que se cerró y calentó hasta la temperatura del ensayo (con una pequeña presión de nitrógeno) El fluido del ensayo (aproximadamente se pesaron 650 g de líquido) se bombeó dentro del matraz de traspaso, que se calentó a la temperatura de ensayo Cuando ambas cámaras estuvieron a temperatura de ensayo, el fluido de ensayo se traspasó a la cámara que contenía la arcilla agitada (a 100 rpm), y comenzó el tiempo del ensayo A intervalos apropiados, se retiraron pequeñas muestras de fluido de la cámara, se las filtró inmediatamente mediante un filtro de 0,45 micrómetros, se pesaron y diluyeron con ácido nítrico al 2 por ciento En todas las corridas del ensayo, no se retiró más del 10 por ciento del volumen total del líquido

[00045] Se corrieron algunas reacciones preliminares con 100 ml de fluido de tratamiento y 2 g de arcilla en ensayos estáticos, a saber Se colocaron las muestras en un horno a 180 °F (82 °C) durante 24 horas Periódicamente se tomaban muestras de la solución, y se determinaban las concentraciones de silicio y aluminio usando Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma con Acople Inductivo/EEOPAI

[00046] La conservación de las muestras con ácido nítrico es un paso crítico para mantener la integridad de las concentraciones de metal en las muestras originales Las muestras se analizaron usando EEOPAI, generalmente dentro de

las 24 horas del comienzo del ensayo Las concentraciones de silicio y aluminio están expresadas como mg/kg de fluido, basado en la concentración del peso del fluido en la cámara de ensayos en el momento de retirar la muestra El pH del fluido se determinó usando una sonda de pH resistente al HF y un instrumento calibrado en el rango de pH de 1,0 a 4,0 El peso final de la arcilla se determinó después de la filtración, lavando con agua DI y secando durante 24 horas a 200 °F (93 °C)

[00047] Los productos químicos para tratamiento que se evaluaron fueron "AHEDT" (el término que se usa en la discusión de resultados experimentales para nombrar al AHEDT trisódico, 40 por ciento activo, ajustado a un pH de alrededor de 4,0 con HCl), "EDA" (el término que se usa en la discusión de resultados experimentales para nombrar al diamonio AEDT, usado en varias concentraciones, generalmente 50 por ciento del producto comercial (que es 40 por ciento activo), que da una solución activa al 20 por ciento, con un pH nominal entre alrededor de 4,5 y alrededor de 5,0, pero en algunos ensayos ajustado a un pH de alrededor de 6,5 con amoníaco, para estabilizar bifluoruro de amonio en solución), y "ACE" ("Acido Cítrico de Estimulación", el término que se usa en la discusión de resultados experimentales para nombrar al fluido que consiste en 13 por ciento de ácido cítrico, 5 por ciento de bifluoruro de amonio, 2,5 por ciento de ácido bórico y HCl

para ajustar el pH a alrededor de 1,5) Se usaron algunos otros solventes para comparación

[00048] Ensayos de Testigos para Analizar Propiedades y Saturación de Fluidos Los Ensayos de Testigos para Analizar Propiedades y Saturación de Fluidos se corrieron usando areniscas Berea Estos testigos se trataron con varios solventes diferentes Se usó una contrapresión de 600 psig para mantener el CO₂ en solución Los testigos de Berea se ensayaron a 200, 250, 300 or 350 °F (93, 121, 149, 177 or °C) y a un caudal de flujo constante de 5 ml/min El ensayo consistió en dos etapas de KCl (bombeadas en direcciones opuestas) para establecer la permeabilidad inicial, seguidas de 10 o 15 volúmenes porosos del fluido tratante y una etapa final de KCl (10 PV) (post-lavado) para determinar la permeabilidad final, y consecuentemente, la cantidad de estimulación/daño lograda Las muestras se tomaron a intervalos regulares y se analizaron en busca de Al, Ca y Si mediante Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma con Acople Inductivo/EEOPAI durante las tres etapas

[00049] Análisis Químicos Todos los análisis de la solución, a excepción del fluoruro soluble (F) se realizaron con EEOPAI Los análisis de fluoruro se efectuaron usando métodos específicos para fluoruros de ion electrodo Muchos de los aluminosilicatos así como también los productos de la reacción

se analizaron usando Difracción de Polvo por Rayos X (DRX) Se analizaron varias muestras de productos de reacción de la arcilla para determinar la cantidad de sílice amorfo (no visible con DRX) usando ^{29}Si NMR de estado sólido

[00050] La Difracción de Polvo por Rayos X determinó que la arenisca Berea usada consistía en 87 por ciento de cuarzo, 3 por ciento de feldespatos de calcio, 2 por ciento de feldespatos calcio-sodio, 5 por ciento de illita, 2 por ciento de caolinita, y 1 por ciento de clorita, con rastros de calcita. Debe comprenderse que hay muchas areniscas con muchas mineralogías, y que la arenisca usada en estos experimentos no fue dañada, es decir, no contenía ningún sólido de perforación, óxidos, precipitados, finos que hubieran migrado a ella, u otros contaminantes.

[00051] Todas las composiciones se dan en porcentaje de peso del principio activo. La Tabla 1 muestra las partículas de silicio y aluminio (ppm) en solución y el porcentaje (peso) de silicio y aluminio disueltos en experimentos de disolución de caolinita, en una proporción de 9/1 de peso de fluido/arcilla, en el reactor de lechadas con varios fluidos, a variados pH's y temperaturas durante alrededor de 4 horas. La Tabla 2 muestra los ensayos de testigos extraídos para analizar propiedades y saturación de fluidos de arenisca Berea a 350 °F (177 °C) con varios fluidos. La tabla da las

permeabilidades inicial y final en mD, el porcentaje de incremento de la permeabilidad, el máximo ("pico") de ppm en solución en cualquier punto del experimento, y los mg totales removidos durante el experimento de aluminio, calcio y silicio, y la pérdida de peso total en g del testigo como resultado del experimento. Los pesos iniciales de los testigos eran generalmente de alrededor de 160 g. En la Tabla 2, estaba presente DPM a una concentración de 10 por ciento de peso, cuando se lo detalló, SURF es una formulación surfactante que contiene algunos alcoholes livianos y una betaina, presente en una concentración de 0,5 por ciento de peso cuando se la detalló. La Tabla 3 muestra los ensayos de testigos de areniscas Berea a varias temperaturas, con 50 por ciento de peso de EDA recibido y varios otros componentes. Muestra el máximo ("pico") de ppm en solución en cualquier punto del experimento, y los mg totales en solución al final del experimento del aluminio, el calcio y el silicio, y la proporción entre la permeabilidad final y la inicial. El Inhibidor de Incrustaciones A contiene ácido dietilentriaminopenta (ácido fosfónico metilénico) y el Inhibidor de Incrustaciones B contiene una mezcla de fosfonatos patentada.

[00052] La Figura 1 muestra las ppm en solución de aluminio y silicio luego del tratamiento de caolinita (usando 100 ml de fluido de tratamiento y 2 g de arcilla en ensayos estáticos),

con 50 por ciento de peso recibido (20 por ciento de peso activo) de AHEDT trisódico a 176 °F (80 °C) durante 24 horas y cantidades de bifluoruro de amonio que variaban entre 0 y 5 por ciento de peso La Figura 2 muestra las ppm de aluminio y silicio en solución luego del tratamiento de caolinita (usando 100 ml de fluido de tratamiento y 2 g de arcilla en ensayos estáticos) con 50 por ciento de peso recibido (20 por ciento de peso activo) de EDA a 176 °F (80 °C) durante 24 horas y cantidades distintas de bifluoruro de amonio que variaban entre 0 y 5 por ciento de peso La Figura 3 muestra las ppm de aluminio y silicio en solución luego del tratamiento de caolinita (en el reactor de lechadas con una proporción de peso de fluido a arcilla de 9 1, tomando muestras a los 90 y 240 minutos) con 50 por ciento de peso recibido (20 por ciento de peso activo) de EDA a 212 °F (100 °C) y cantidades variadas de bifluoruro de amonio entre 0 y 5 por ciento de peso

[00053] Ejemplo 1 Ciertos agentes quelantes, como el triacetato hidroxietil-etilendiamino trisódico (al cual nos referiremos como "AHEDT" en estos ejemplos) y el etilen-diaminotetracetato disódico de diamonio (al cual nos referiremos como "EDA" en estos ejemplos) son más efectivos para aumentar la permeabilidad de testigos cortos de areniscas Berea (seis pulgadas) a temperaturas superiores a 250 °F (121 °C) que cualesquiera de los fluidos convencionales que contienen HF (generados a partir de bifluoruro de amonio precursor) que

47
~~2~~

fueron ensayados Por otra parte, los ensayos de disolución de minerales en el reactor de lechadas demostraron que estos agentes quelantes no disolvían muchos de los minerales ensayados Con caolinita, después de 4 horas a 212 °F (100 °C) en AHEDT al 50 por ciento, la concentración de aluminio es de alrededor de 80 ppm, y la concentración de silicio es de alrededor de 60 ppm, luego de 4 horas a 302 °F (150 °C), la concentración de aluminio es de alrededor de 1100 ppm y la concentración de silicio es de alrededor de 450 ppm Sin embargo, después de 4 horas en un lodo ácido en proporción de 9 1, a sólo 149 °F (65 °C), la concentración de aluminio es de alrededor de 10 000 ppm, y la concentración de silicio es de alrededor de 100 ppm (A esa temperatura, el límite de solubilidad del silicio es de alrededor de 500 ppm) El AHEDT puede mantener el silicio en solución, pero su capacidad total de disolución es muy baja Por otro lado, después de 4 horas a 212 °F (100 °C) en EDA al 50 por ciento, la concentración de aluminio es de alrededor de 450 ppm y la concentración de silicio es de alrededor de 350 ppm, luego de 4 horas a 302 ° F (150 °C) la concentración de aluminio es de alrededor de 2200 ppm y la concentración de silicio es de alrededor de 475 ppm El EDA es mucho más reactivo que el AHEDT, aunque el pH de la solución de EDA es alrededor de 4,5, vs alrededor de 4 para AHEDT No sólo desde la teoría, se cree que la reactividad aumentada del EDA puede deberse a los protones que

proveen los iones amonio Del mismo modo, otros datos que no se dan aquí muestran que el EDA remueve mayor cantidad de magnesio y aluminio de la clorita y mayor cantidad de aluminio de la illita que la que remueve AHEDT, y cada uno disuelve silicio hasta el límite de solubilidad, ninguno disuelve mucha analcima o albita

[00054] Los datos del testigo extraído para analizar propiedades y saturación de fluidos de la Tabla 2 muestran que AHEDT y EDA (filas 1 y 5) producen incrementos dramáticos en la permeabilidad de Berea, al tiempo que remueven muy poco silicio y aluminio pero mucho calcio (especialmente el EDA) En comparación, el lodo ácido, o aún HCl al 15 % (filas 14 y 15), remueven mucho más aluminio, y cantidades comparables de calcio y silicio como los quelantes, pero producen incrementos de permeabilidad mucho menores Muestran el pico más alto de silicio, especialmente el lodo ácido, pero no lo pueden mantener en solución Es interesante notar que el AEDT tetramonio y el AEDT tetrasódico (filas 9, 10 y 12) no fueron tan efectivos como el AHEDT o el EDA, pero sí mejores que los ácidos minerales Debido a la solubilidad relativamente baja del AEDT trisódico, se usó o bien a mitad de su potencia o con el pH ajustado a 6 con HCl (el que sea más soluble) Nótese que el agregado del solvente mutuo DPM y de un surfactante aumentó la mejora de la permeabilidad tanto para el AHEDT como para el EDA (filas 3 y 7)

9
42

[00055] Estos resultados muestran que ciertos agentes quelantes, especialmente el EDA, más especialmente con el agregado de solventes mutuos y surfactantes, puede ser muy efectivo para incrementar la permeabilidad de la arenisca Berea Sin embargo, no son muy efectivos para remoción de sílice o aluminosilicatos Si el daño tiene que ser eliminado, hecho que constituye la causa habitual de la estimulación de areniscas, entonces la mejora del rendimiento puede ser beneficiosa

[00056] Ejemplo 2 El agregado de biftuoruro de amonio a los fluidos que contienen los agentes quelantes aumenta enormemente la cantidad de aluminio que se remueve de la caolinita y de la arenisca Berea, pero no mejora la estimulación de la arenisca Berea Por ejemplo, compárense las filas 23 y 24 de la Tabla 1, para el AHEDT, y las filas 10 y 11 para el EDA, que muestran un aumento muy grande en la disolución del aluminio de la caolinita, con el agregado de 1 por ciento de peso de biftuoruro de amonio (especialmente para EDA, especialmente cuando se consideran las temperaturas), con poco cambio en el silicio are considered) with little change in silicon Sin embargo, las filas 1 y 2 de la Tabla 2 para el AHEDT muestran que el biftuoruro de amonio disminuyó en forma significativa la mejora de la permeabilidad para el AHEDT, y tuvo poco efecto sobre la mejora de la permeabilidad del EDA Estos resultados muestran que la permeabilidad de la

9

arenisca dañada por la presencia de caolinita en los poros, mejoraría por medio de la combinación apropiada de quelante/bifluoruro de amonio. Sin embargo, de las filas 12 y 13 de la Tabla 2, nótese que el bifluoruro de amonio no mejora el rendimiento del Na_4EDTA , contribuye el ion amonio. Además, de los datos de la Tabla 2 puede observarse que el agregado de bifluoruro de amonio bajó la mejora de permeabilidad (aunque aun había siempre una mejora) en todos los casos, excepto cuando el agente quelante era EDA y se incluían un solvente mutuo y un surfactante (fila 8). Aquí no se muestra, pero en la mayoría de estos casos había sustancialmente más silicio disuelto en el lavado de KCl usado para establecer la permeabilidad final luego del tratamiento cuando se incluía bifluoruro de amonio en el tratamiento, que cuando no se lo incluía. No sólo desde la teoría, se cree que esto indica la movilización del silicio inicialmente disuelto de los aluminosilicatos inicialmente disueltos debido a los altos valores del aluminio disuelto. También se cree que el aumento de la permeabilidad cuando se incluyeron el solvente mutuo y el surfactante se debió a la remoción o estabilización de los finos inicialmente presentes, o precipitados, o a ambas cosas. Aun con el bifluoruro de amonio hay re-precipitación del silicio inicialmente disuelto, pero con EDA hay menos (comparado con los ácidos minerales), y con DPM y surfactante es menos dañino. No sólo desde la teoría, creemos que los

5

surfactantes/solventes mutuos mantienen disperso a cualquier silicio re-precipitado

[00057] Ejemplo 3 Dado que la arenisca Berea usada estaba formada por una cantidad de minerales pero no estaba dañada, la disolución de la arenisca Berea no fue un buen experimento para evaluar la capacidad de varios fluidos de tratamiento para disolver minerales específicos que podrían causar daño a las formaciones productoras de hidrocarburos. Por lo tanto, para determinar el efecto producido por la variación de la composición del fluido de tratamiento, se realizaron experimentos de disolución de caolinita. La Figura 1 muestra las ppm de aluminio y silicio en solución luego del tratamiento de caolinita (usando 100 ml de fluido de tratamiento y 2 g de arcilla en ensayos estáticos) con 50 por ciento de peso recibido (20 por ciento de peso activo) de AHEDT a 176 °F (80 °C) durante 24 horas, y cantidades variadas de bifluoruro de amonio entre 0 y 5 por ciento de peso. No parece haber ningún beneficio en el agregado de bifluoruro de amonio al AHEDT trisódico a esta temperatura, probablemente porque la baja solubilidad del NaF ("AHEDT" es realmente AHEDT trisódico y contiene más de 5 % de sodio). Sin embargo, las filas 23 y 24 de la Tabla 1 muestran que el agregado del bifluoruro de amonio al AHEDT a alrededor de 145 -150 °C (alrededor de 293 - 302 °F) efectivamente aumenta el aluminio en solución, aunque no aumenta el silicio en solución.

[00058] Los experimentos que se observan en las filas 1 a 4 inclusive muestran cómo el pH afecta el comportamiento, con el ácido cítrico como agente quelante y una cantidad relativamente grande de bifluoruro de amonio. A un pH que oscila entre cerca de 4,7 y alrededor de 4,8, el silicio se mantiene en solución pero el aluminio precipita, cuando se agrega HCl para bajar el pH, el aluminio se mantiene en solución pero el silicio precipita. Aunque no se muestra, el ácido bórico en los experimentos de las filas 3 y 4 también desaceleró las reacciones, las concentraciones máximas de silicio y aluminio en el flotante se alcanzaron luego de alrededor de 30 minutos en el experimento de la fila 1, en el experimento de la fila 3, se alcanzó la máxima concentración de aluminio luego de unos 50 minutos, y la máxima concentración de silicio luego de unos 150 minutos (Tampoco se muestra que el ácido bórico desaceleró la reacción de EDA en el experimento de la fila 8 en casi la misma forma en que desaceleró la reacción del ácido cítrico en el experimento de la fila 3). La Fila 5 muestra que una cantidad de EDA aproximadamente similar a la de ácido cítrico no es efectiva, pero la fila 6 muestra que con más EDA, no sólo el fluido es efectivo sino que también mantiene tanto al silicio como al aluminio en solución, lo cual es muy importante. Estos experimentos muestran un resultado significativo. Cuando alrededor del 12 por ciento del EDA activo estaba presente a

149 °F (65 °C), había muy poco aluminio en solución, pero la cantidad teórica de silicio (basada en la proporción fluoruro silicio de 6 1) se disolvió. La Difracción de Polvo por Rayos X identificó al precipitado como fluoruro de aluminio. Sin embargo, cuando alrededor del 20 por ciento del EDA activo estaba presente a 149°F (65 °C), se encontró en la solución más aluminio y menos silicio. Se cree que esto es así porque el aluminio está presente, en forma parcial, como un complejo fluoruro de aluminio-AEDT. No se muestra que la concentración de silicio era casi constante en el experimento de la fila 6 después de casi 15 minutos, en tanto que la concentración de aluminio era muy baja durante la primera hora y se encontraba todavía en aumento 4 horas después.

[00059] Ejemplo 4 Se investigó el efecto de la concentración de bifluoruro de amonio sobre la disolución de caolinita con EDA. La Figura 2 muestra las ppm de aluminio y silicio en solución después del tratamiento de caolinita (usando 100 ml de fluido de tratamiento y 2 g de arcilla en ensayos estáticos) con 50 por ciento de peso recibido (20 por ciento de peso activo) de EDA a 176 °F (80 °C) durante 24 horas, y cantidades de amonio que varían entre 0 y 5 por ciento de peso. En este caso específico, la más alta concentración de aluminio en el flotante ocurrió a una concentración de bifluoruro de amonio de alrededor de 1 por ciento, mientras que la más alta concentración de silicio ocurrió a por lo menos 5 por ciento

54
5X

de bifluoruro de amonio Las concentraciones de silicio y de aluminio eran casi iguales, a alrededor del 2 por ciento de bifluoruro de amonio

[00060] La Figura 3 muestra las ppm de aluminio y silicio en solución luego del tratamiento de caolinita (en el reactor de lechadas, con una proporción de peso del fluido con respecto a la arcilla de 9 1, toma de muestras a los 90 y 240 minutos) con el 50 por ciento de peso recibido (20 por ciento de peso activo) de EDA a 212 °F (100 °C) y cantidades de bifluoruro de amonio que varían entre 0 y 5 por ciento de peso (los experimentos de las filas 10-15 de la Tabla 1) La solubilidad máxima del silicio en agua es de 500 ppm a 302 °F (150 °C), es probable que hasta alrededor del 2 por ciento del fluoruro de amonio en estos experimentos a 302 °F (150 °C), el máximo fue todo lo que se vio No sólo desde la teoría, parece que por debajo de eso había sólo bifluoruro de amonio suficiente como para formar el complejo fluoruro de aluminio-AEDT y esencialmente sólo el aluminio adicional se disolvió Con el aumento de fluoruro, sin embargo, una cantidad mayor de silicio permaneció en solución por períodos más largos, y se disolvió menos aluminio (o permaneció en solución) Debe notarse que, a concentraciones más altas de bifluoruro de amonio, tal como 5 por ciento, el ácido AEDT precipita a partir de una solución de EDA y bifluoruro de amonio después de alrededor de media a una hora a temperatura ambiente Esto

se puede evitar aumentando el pH de la solución inicial, por ejemplo, a alrededor de 6,5 con amoníaco La Fila 16 en la Tabla 1 muestra que esto aumenta enormemente la solubilidad del aluminio y disminuye la solubilidad del silicio, la fila 9 de la Tabla 1 muestra que el aumento del pH por encima de 8,9 disminuye la solubilidad del aluminio pero aumenta la solubilidad del silicio Esto muestra más aún cómo las materializaciones de la invención se pueden manipular mediante el ajuste del contenido de iones amonio y pH iniciales, en este caso a un contenido total constante de flúor Nótese que, de acuerdo con el equilibrio que se muestra precedentemente en la ecuación (5), aumentar el pH mediante el agregado de amonio bajará la cantidad de HF que se genera, a un pH superior a alrededor de 6, la cantidad de HF disponible es muy baja a temperaturas por debajo de los 212 °F (100 °C)

[00061] En otro experimento, la fila 18 de la Tabla 1, la disolución de caolinita en EDA activo al 20 por ciento con 1 por ciento de bifluoruro de amonio a 302 °F (150 °C) resultó en casi 10 000 ppm de aluminio en solución, pero no más de alrededor de 500 ppm de silicio Nuevamente, se cree que se estaba formando un complejo de fluoruro de aluminio-AEDT, y no había fluoruro disponible para aumentar la disolución del silicio Por sobre este rango de pH's iniciales y finales, $Al(OH)_3$ precipitaría si el AEDT no estuviera presente En otro experimento, que no se muestra, con 20 por ciento activo

de EDA y 5 por ciento de bifluoruro de amonio a 248 °F (120 °C) durante 4 horas, la Difracción de Polvo por Raxyos X de los sólidos recuperados mostró que la fase cristalina más importante era fluoruro de aluminio amonio, con muy poca caolinita. Debió haber estado presente el sílice amorfo pero la Difracción de Polvo por Rayos X no lo detectó. Estos resultados son consistentes con las reacciones 6-8 que se muestran arriba.

[00062] Ejemplo 5 Se examinó la disolución de otros minerales en 20 por ciento de EDA activo y 5 por ciento de bifluoruro de amonio a 212 °F (100 °C) durante 4 horas. Abajo se muestran las ppm de metal en el flotante al final de cada ensayo, con la comparación con la caolinita.

	Al	Si	Na	Mg	Ca	K
Analcima	192	3410	200			
Clorita	100	1680		150		
Caolinita	5860	1940				
Ilita	1100	3600				
750						
Albita	100	3350	r			
Montmorillonita		950	2500			
400						

Puede observarse que, con respecto a los otros minerales ensayados, el fluido de bifluoruro de amonio/EDA disolvió muy efectivamente y mantuvo en solución más silicio que aluminio. En otro conjunto de reacciones (que no se muestra) cuando se incrementó el pH del fluido de alrededor de 5 a alrededor de 6,5 con ion amonio, la disolución de cada uno de los otros minerales era aproximadamente la misma. Luego de estos experimentos, los análisis por Difracción de Polvo por Rayos X mostraron que los residuos de la caolinita y de la illita contenían $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, el residuo de clorita contenía $\text{NH}_4\text{MgAlF}_6$, y el residuo de analcima contenía $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Para mayor comparación, a 212 °F (100 °C) durante 4 horas, el lodo ácido en proporción 9:1, con un pH mucho más bajo, disuelve más aluminio y menos silicio de cada uno de estos minerales que el fluido que contiene 20 por ciento EDA activo/5 por ciento bifluoruro de amonio a un pH de 5.

Ejemplo 6 Un problema serio con el lodo ácido es que cuando contacta con iones calcio, se precipita CaF_2 . En consecuencia, deben usarse pre-lavados, separadores y otras técnicas para prevenir que esto ocurra siempre que haya algún carbonato en la arenisca que se esté tratando, lo que sucede muy a menudo. Se corrieron experimentos de disolución con 71 por ciento de caolinita y 29 por ciento de CaCO_3 a 257 °F (125 °C) durante 4 horas, esto es, una concentración de CaCO_3 dos o tres veces más alta que la que normalmente se encontraría en

areniscas Con 20 por ciento de EDA activo y 1 por ciento de bifluoruro de amonio, se mantuvo en solución casi 1 por ciento de Ca, y la disolución de caolinita fue similar a los ensayos hechos con caolinita pura, y la Difracción de Polvo por Rayos X no mostró CaF_2 en los sólidos Cuando la concentración de bifluoruro de amonio se aumentó a 2,5 por ciento, todavía se disolvía la caolinita, y había todavía casi 0,5 por ciento de Ca en solución, pero podía verse CaF_2 en el residuo y no había silicio en solución Resulta claro que se pueden formular fluidos de estimulación de la matriz de areniscas que sean tolerantes al Ca, y que aún así disuelven minerales

[00063] Ejemplo 7 Se corrieron ensayos de los testigos extraídos para analizar propiedades y saturación de fluidos de Berea con EDA a un pH 6,5 con 2, 3, y 5 por ciento de peso de bifluoruro de amonio (y con 2 por ciento de peso de fluoruro de amonio, y o bien 2 por ciento de peso de ácido bórico ó 0,5 por ciento de peso de inhibidor de incrustaciones) a 95, 123, y 149 °C (203, 253, y 300 °F) Los resultados se muestran en la Tabla 3 (Debe recordarse que los testigos de Berea no estaban dañados, un tratamiento capaz de aumentar la permeabilidad de una formación dañada por medio de la remoción de determinados materiales podría disminuir la permeabilidad de un testigo limpio de Berea) Para cada composición, con temperatura en aumento, la cantidad de aluminio removido y en solución aumentaba, y la cantidad de silicio removido y en

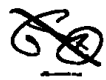
solución, disminuía La cantidad de calcio removido y en solución fue sustancial en todos los casos Con 5 por ciento de bifluoruro de amonio, las permeabilidades del testigo disminuyeron en cada temperatura, con 3 por ciento de bifluoruro de amonio, la permeabilidad aumentó a las dos temperaturas más bajas, pero disminuyó levemente a la temperatura más alta Con 2 por ciento de bifluoruro de amonio, las permeabilidades estaban más cerca de permanecer sin cambios que con otros compuestos Con 2 por ciento de bifluoruro de amonio y 2 por ciento de ácido bórico, todas las permeabilidades se incrementaron, a veces en forma sustancial, y las cantidades de aluminio y silicio removidas y en solución disminuyeron Los inhibidores de incrustaciones aumentaron o disminuyeron modestamente las cantidades de aluminio o silicio removido o en solución, pero disminuyeron en forma sustancial la cantidad de calcio En un caso, la inyección de un lavado previo de 20 por ciento de EDA activo sin bifluoruro de amonio aumentó las cantidades de aluminio, silicio y calcio removidas y en solución, pero no afectaron el cambio en la permeabilidad

[00064] Aunque los métodos se han descripto aquí, y generalmente se usan más para la producción de hidrocarburos, también pueden usarse en pozos de inyección y para la producción de otros fluidos, como ser agua o salmuera

60

	Fluido	HCl	ABF	Quelante	Acido Bórico	pH Inicial	pH Final	Gr C	ppm Al final	ppm Si final	% Al dis	% Si dis
1	Cítrico		5	13		4 7	3 3	65	1160	8720	4 7	34 4
2	Cítrico	4	5	13		2 8	0 6	65	13300	1900	54 3	7 5
3	ACE		5	13	2 5	4 78	4	65	1350	5160	5 5	20 4
4	ACE	11	5	13	2 5	1	1	100	11000	215	46 0	1 0
5	EDA		5	12				65	100	6800		
6	EDA		5	20				65	2000	3250		
7	EDA		5	20		5 52	6	65	126	6820	0 5	26 9
8	EDA		5	12	2 5	5 9	6	65	672	1700	2 7	6 7
9	EDA + NH ₃		5	20		8 9	9 5	100	336	1570	1 4	6 2
10	EDA			20		4 5	5	100	438	361	1 8	1 4
11	EDA		1	20		5	7	100	7790	202	31 8	0 8
12	EDA		2	20		5 5		100	8840	200	36 1	0 8
13	EDA		2 5	20				100	6600	583	26 9	2 3
14	EDA		3	20				100	8120	556	33 1	2 2
15	EDA		5	20				100	5860	1940	23 0	9 0
16	EDA		5	20		6 5		100	12000	100	50 0	0 4
17	EDA			20		4 6	5 5	150	2260	460	9 2	1 8
18	EDA		1	20		6 2	8 9	150	9360	400	38 2	1 6
19	EDA			20				150	8850	392	36 0	1 6
20	AHEDT			20		3 9	2 06	100	77	55	0 3	0 2
21	AHEDT			20		3 9	2	130	609	415	2 5	1 6
22	AHEDT			20		3 9	4 6	150	1100	450	4 5	1 8
23	AHEDT			20		3 9	2 06	162	3220	460	13 1	1 8
24	AHEDT		1	20		4 2	6 5	145	7940	470	32 4	1 9

Tabla 1 Ensayos de Disolución de Caolinita en el Reactor de Lechadas



	(% Activo) Fluido	Perm In icial, k	Perm final, k	% Aum Perm	Pico Al, ppm	Al Total, mg	Pico Ca, ppm	Ca Total , mg	Pico Si, ppm	Si Total, mg	Pérdida eso, g
1	20% AHEDT, pH 4	42	53	26	527	123	2960	202	503	124	3 3
2	20% AHEDT/1%ABF	15	15 7	5	1130	128	4370	276	475	113	5
3	20% AHEDT/10%DPM/ 0 5%SURF	14 9	20 6	38	466	72	5580	289	560	75	7 2
4	20% AHEDT/10%DPM/ 0 5%SURF/1%ABF	17 2	18 5	8	1020	112	4080	358	571	92	4 1
5	20% EDA	16 7	21 6	29	867	101	8290	360	548	72	5 2
6	20% EDA/1%ABF	17 5	22 3	27	8710	899	3950	340	513	80	8 7
7	20% EDA/10%DPM/ 0 5%SURF	18	23 9	33	950	129	9280	400	527	91	4
8	20% EDA/10%DPM/ 0 5%SURF/1% ABF	16 7	23 05	38	7780	785	9280	407	436	34	6
9	20% (NH ₄) ₄ AEDT	14 6	17 2	18	550	63	7930	328	439	29	4 2
10	20% Na ₄ AEDT	21 4	23	8	204	22	4000	168	200	23	3 4
11	5% Na ₄ AEDT	20 6	20 9	2		22		124		8	
12	20% Na ₄ AEDT/HCl, pH 6	14 4	15 3	6	480	49	5700	266	380	44	8 5
13	20%Na ₄ AEDT/HCl/ 1% ABF, pH 6	23 9	25 4	6	1060	104	4500	278	335	76	6
14	9 % 9/1 Lodo Acido (HCl/HF)	24 5	27	10	5430	640	5890	220	1340	167	11 6
15	15% HCl	20 6	21 7	5	11100	1087	8000	284	634	59	9 4

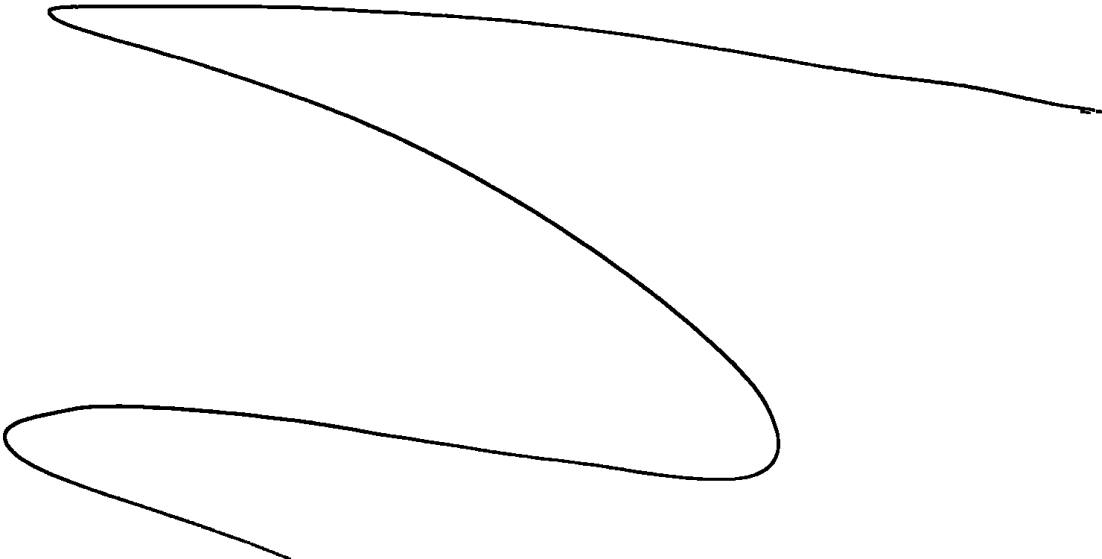
Tabla 2 Ensayos de Testigos para Analizar Propiedades y Saturación de Fluidos de Areniscas Berea , 177 °C

X

	Componente Agregado	pH	Gr	C	% ASF	Al Pico, ppm	Al Total mg	Pico Ca, ppm	Ca Total, mg	Si Pico, ppm	Si Total, mg	F/I Perm
1		6 5	95		5	345	36	3100	363	3480	369	0 85
2		6 5	123		5	900	51	3600	255	2200	107	0 46
3		6 5	149		5	3100	223	3800	253	600	58	0 05
4	Pre Etapa de EDA	6 5	149		5	6300	445	8700	467	1750	101	0 04
5		6 5	95		3	517	89	2550	357	1970	237	1 26
6		6 5	123		3	1660	118	3600	280	400	50	1 40
7		6 5	149		3	3720	416	4580	400	389	72	0 87
8		6 5	95		2	836	115	3800	461	1630	178	1 23
9		6 5	123		2	2500	190	4710	529	1050	106	0 91
10		6 5	149		2	4350	577	6240	515	536	88	0 99
11	2 % Acido Bórico	6 5	95		2	496	58	3900	472	901	106	1 60
12	2 % Ácido Bórico	6 5	123		2	1300	110	2200	187	600	85	1 08
13	2 % Ácido Bórico	6 5	149		2	3230	278	6240	530	500	85	1 60
14	0 5 % Inhibid Incrus A	6 5	95		2	903	117	1000	134	2200	257	1 07
15	0 5 % Inhibid Incrus A	6 5	123		2	2570	228	1840	232	1660	185	0 60 (Tap)
16	0 5 % Inhibid Incrus B	6 5	123		2	1150	134	2000	205	1700	206	0 70
17	0 5 % Inhibid Incrus B	6 5	149		2	3750	432	2640	235	950	128	0 35

12

Tabla 3 Ensayos de Testigos para Analizar Propiedades y Saturación de Fluidos de Areniscas Berea, EDA activo, 20 % de Peso



Derechos

- 1 Un fluido acuoso para tratamiento de yacimientos que comprende un fluoruro fuente en una cantidad capaz de liberar entre alrededor de 0,3 y alrededor de 3,3 por ciento de peso de fluoruro cuando está en contacto con ácido, y entre alrededor de 10 y alrededor de 40 por ciento de peso de un ácido quelante, donde el logaritmo de la primera constante de estabilidad del ácido quelante con el ion aluminio es mayor que alrededor de 5
- 2 El fluido acuoso para tratamiento de yacimientos del derecho 1, donde el ácido quelante se selecciona del grupo formado por ácido maleico, ácido tartárico, ácido cítrico, ANT (ácido nitrilo-triacético), AHEID (ácido hidroxietiliminodiacético), AHEDT (ácido hidroxietiletilendiaminotetracético), AEDT (ácido etilendiaminotetracético), ACIDT (ácido ciclohexilendiaminotetracético), DTPA (ácido dietilentriaminopentacético), las sales de amonio derivadas, las sales de litio derivadas, las sales de sodio derivadas, y las mezclas derivadas
- 3 El fluido acuoso para tratamiento de yacimientos del derecho 1 o del derecho 2 donde el ácido quelante es el ácido diamonio etilendiaminotetracético

- 4 El fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de cualquiera de los derechos precedentes donde el fluoruro fuente es el bifluoruro de amonio
- 5 El fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de cualquiera de los derechos 1 a 3 inclusive, donde el fluoruro fuente es el fluoruro de amonio
- 6 El fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de cualquiera de los derechos precedentes, donde el pH se ajusta entre alrededor de 3 y alrededor de 9, preferentemente entre alrededor de 5 y alrededor de 7, y más preferentemente entre alrededor de 5 y alrededor de 6,5
- 7 El fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de cualquiera de los derechos precedentes que comprende un ingrediente seleccionado del grupo formado por un solvente mutuo, un surfactante, ácido bórico, y las mezclas de ellos
- 8 Un método para tratar una formación subterránea de areniscas que comprende la inyección, dentro de la matriz de la formación, de un fluido acuoso para tratamiento de yacimientos formulado según cualquiera de los derechos precedentes

66

- 9 Un método para remover el lodo de perforación de un pozo, que comprende la inyección, dentro de un pozo, de un fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de acuerdo con cualquiera de los derechos de 1 a 7 inclusive
- 10 Un método para limpiar un pack de arena o propelente, que comprende la inyección dentro del pack de un fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de acuerdo con cualquiera de los derechos de 1 a 7 inclusive

67
[Handwritten signature]

Extracto de la Divulgación

Se describe un fluido acuoso para tratamiento de yacimientos que contiene un agente quelante y un HF fuente Este fluido es efectivo para la disolución de materiales silíceos tales como arcillas, y para mantener los materiales disueltos en solución Es especialmente efectivo para prevenir la re-precipitación del silicio inicialmente disuelto como sílice, y por lo tanto reduce el daño a las areniscas con las cuales entra en contacto Se brindan los métodos para usar este fluido en la estimulación de la matriz de areniscas, en la remoción de componentes de fluidos de perforación que contengan arcillas, en la remoción de revoques de los pozos, en la fracturación ácida de areniscas, y en la limpieza de grava y del propelente del empacado

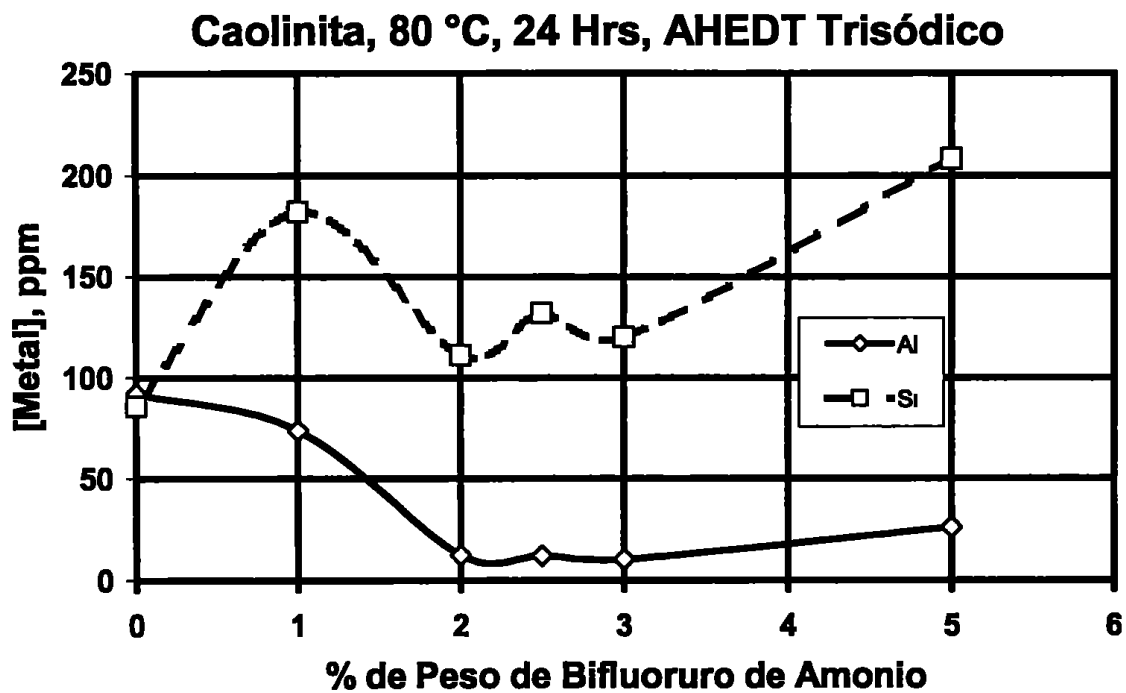


Fig 1

Handwritten signature or mark.

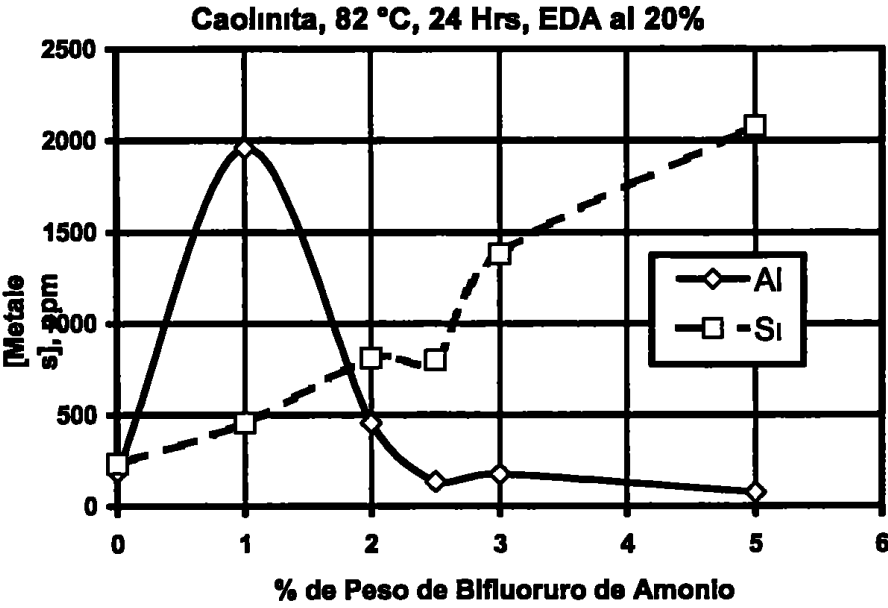


Fig 2

69

70

Disolución de Caolinita en EDA al 20 % a 100 °C

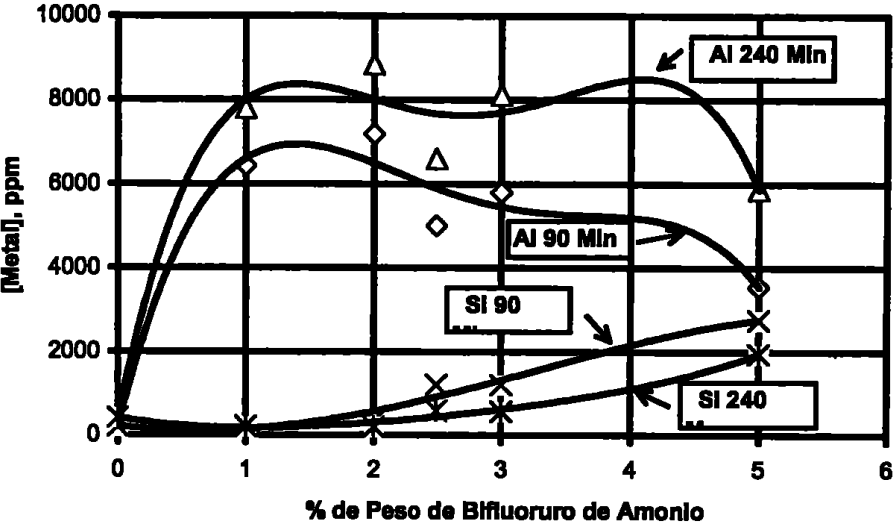


Fig 3

72

72
71

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION PCT MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	(X)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	(X)
- Descripción de la invención	()	(X)
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	(X)
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas		
COMPLETA (X) INCOMPLETA	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	(X)	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA	()	()
Firma Responsable		
Fecha		

73
72

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CASTILLO GRAU GERMAN DE JESUS

REFERENCIA	Radicación No	5 107007
	Solicitud internacional	IB2004/001192
	Fecha inicio fase nacional	21/11/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No	11496

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

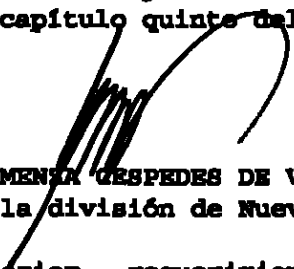
1 Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art 36 2 b) del tratado PCT

2 La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante (Art 26-k) Decisión 486

3 La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5 2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No 10 de 2001.


ALIX CARMEN GÁSPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 16 de 11 de 2005
adpall


2/12/005