

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-010935- -00004-0000

Fecha: 2014-12-18 14:12:52 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 15

P-4103

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **14-010.935**

Solicitud de patente a nombre de **BAKER HUGHES
INCORPORATED**

Yo, SILVANA MARIA LOPEZ DÍAZ identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la Sociedad **BAKER HUGHES INCORPORATED.**, domiciliada en Houston, Estados Unidos, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 9659 notificado por fijación en lista el 12 de agosto de 2014, relacionado con concepto técnico de fondo, para cuya respuesta fue solicitado un plazo de 30 días mediante el memorial del día 4 de noviembre de 2014, me permito manifestar ahora lo siguiente:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial un nuevo pliego reivindicatorio que consta de las mismas 25 reivindicaciones, las cuales han sido modificadas para responder a las objeciones por falta de claridad, plasmadas en la acción oficial pendiente, en un esfuerzo por acelerar el trámite.

2. Claridad

El artículo 30 de la Dec. 486 de la Comunidad Andina establece:

Artículo 30.- Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción.

1/15

2.1 En primera instancia, su Despacho ha señalado que el capítulo descriptivo cuenta con un problema de digitalización por el hecho de presentar la mayoría de las palabras unidas, en dicho respecto se informa que ese error técnico involuntario, ha sido corregido en el nuevo capítulo reivindicatorio que se presenta en esta oportunidad.

2.2 Su Despacho ha objetado el término "*cantidad suficiente*" y "*al menos*" por ser imprecisos y/o ambiguos, los cuales impiden poder determinar el alcance de la invención con exactitud. En respuesta a ello, se informa que el primer término fue reemplazado por "*el fluido de mantenimiento de pozo exhibe un pH de 1 hasta el pH que presentaría una solución de HCl al 28% en peso en agua*", lo cual se ve soportado en los ejemplos del capítulo descriptivo de la presente solicitud, en donde se hace uso de una solución de HCl al 15%, cuyo pH es -0.6, por ende, para una persona del oficio versada en la materia, se entendería que el pH correspondiente a la solución con una concentración del 28%, sería igualmente menor a cero, tal y como adicionalmente lo reporta el párrafo 27 de dicho capítulo descriptivo. En relación al término "*al menos*", éste ha sido eliminado del actual pliego reivindicatorio.

2.3 Por último, su Despacho ha indicado que las reivindicaciones 1 y 15 comprenden expresiones que hacen referencia a resultados a alcanzar por parte de la invención, lo cual no es permitido. En dicho respecto se informa, que la mayoría de las expresiones citadas han sido modificadas con el fin de abolir resultados a alcanzar en el actual pliego reivindicatorio, convirtiéndolas en características técnicas funcionales de la invención, las cuales simplemente hacen referencia a la relación existente entre los elementos técnicos estructurales que hacen parte de la invención y/o, a funciones que éstos desempeñan dentro de la misma, proporcionando así completa claridad para el entendimiento de la complejidad que envuelve a la presente invención.

Es así, como por medio de las modificaciones hechas al actual pliego reivindicatorio, se responde a cada una de las objeciones por falta de claridad, plasmadas en la acción oficial pendiente, por tanto, las nuevas reivindicaciones 1 a 25 cumplen a cabalidad con este requisito.

3. Descripción.

El señor Examinador señala que la única falta de claridad que presenta el capítulo descriptivo de la presente solicitud, es el problema de digitalización que éste presenta con la numerosa ocurrencia de palabras pegadas, lo cual no permite entender los principios de la invención. En respuesta a ello, se informa que se presenta junto con este memorial, el capítulo descriptivo corregido. Favor remitirse al anexo en su versión digital.

4. Observaciones con respecto a la falta de Nivel Inventivo

El artículo 18 de la Decisión 486 señala lo siguiente:

Artículo 18.- Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica.

Una invención se considerará inventiva si la misma no hubiese resultado obvia a partir del arte previo para una persona del oficio normalmente versada en la materia. Esto a su vez implica que el Examinador a cargo de esta evaluación debe colocarse en el momento exacto en el que el inventor buscaba resolver el problema técnico contemplado en la solicitud y para el cual poseía la literatura y el conocimiento disponibles en dicho momento.

De acuerdo con lo establecido en la acción oficial pendiente, se tiene que las reivindicaciones 1 y 15, carecen de nivel inventivo en vista de las enseñanzas de los documentos D1: US20060102349 y D2: US5263539. En dicho respecto, se presentan a continuación los siguientes argumentos:

Con base en el análisis hecho por el señor Examinador, se tiene que según él, D1 revela todas y cada una de las características técnicas esenciales tanto del fluido como del método reivindicado, a excepción del contenido de sulfato en el fluido de base acuosa, lo cual sí lo revela el documento D2 y por ende, mediante la fusión de las enseñanzas de dichos documentos, se llega de manera obvia a la materia reivindicada por la presente solicitud.

En dicho respecto nos encontramos en completo desacuerdo, dado que el señor Examinador no está teniendo en cuenta la importancia del pH, el cual no es un parámetro que represente un resultado a alcanzar, como erróneamente lo indica el señor Examinador, sino por lo contrario, es un parámetro fisicoquímico, intrínseco del fluido de mantenimiento de pozo, cuya máxima acidez le permite propiciar la estimulación ácida dentro del pozo, tal y como se evidencia en los ejemplos del capítulo descriptivo de la solicitud. De esta manera y teniendo en cuenta que ni D1 ni D2, hacen referencia al pH adecuado que debe tener el sistema, tanto el fluido como el método de mantenimiento de pozo, se considera que éste es inventivo sobre el estado previo de la técnica.

Pese a lo anterior, mi mandante reconoce que en D1 se menciona “*reducir el pH de una solución acuosa de una agente quelante con un ácido a un pH de menos de aproximadamente 3 y por encima del valor del pH en el que la forma pura del ácido del agente quelante se precipita*”, lo cual se repite continuamente a lo largo del documento D1, específicamente en el resumen, en los párrafos 18 y 28 y en las reivindicaciones 1 y 13. Sin embargo se apreció que en D1 no hay evidencia alguna experimental, en donde se demuestre haber alcanzado ese pH menor o igual al valor del pH en el que la forma pura del ácido del agente quelante que se precipita, es así como el único valor de pH que aparece en D1 es de aproximadamente menos de 3, pero nunca por encima del “*valor del pH en el que la forma pura del ácido del agente quelante se precipita*”.

Analizando más en detalle el párrafo 28 de D1, se aprecia que el valor del pH de la forma pura del ácido del agente quelante que se precipita, está por encima de 1. Por otro lado se menciona en los párrafos 17, 18 y 28 y en las reivindicaciones 1 y 13 de dicha anterioridad, que el método para tratar formaciones subterráneas, emplea soluciones acuosas de un agente quelante. Sin embargo se tiene que en caso de que el agente quelante llegara a precipitar, ya no se tendría una solución acuosa del agente quelante, lo que implica que se obtendría un pH menor a 1 y en consecuencia, no se alcanzaría el parámetro deseado por D1. Con base en lo anterior se afirma que, en D1 no existiría motivación alguna para promover un pH de 1 o menor que 1 y por consiguiente, D1 falla en mencionar o sugerir el intervalo de pH reclamado por la presente solicitud.

En lo que respecta al documento D2, se tiene que este menciona “suministrar una efectiva inhibición a escala, de sulfato y carbonatos a un bajo y neutro pH” (col. 4, líneas 21-36). A lo largo de dicho documento, se menciona todo el tiempo “un bajo pH” o “la efectividad de un pH menor a aproximadamente 2”. De este modo es evidente que, D2 no sugiere en ningún instante, un pH de 1 o menor que 1 en un fluido de mantenimiento de pozos.

De este modo, es evidente que en vista de que tanto D1 como D2, fallan en mencionar o sugerir un pH de 1 o menor que 1, en el fluido de mantenimiento de pozos, se tiene que una persona del oficio versada en la materia, jamás llegaría a deducir con obviedad dicho parámetro y en consecuencia, no se alcanzaría al efectividad que alcanza la presente invención, la cual es superior que la presentada en el estado previo de la técnica. En conclusión, la combinación de las enseñanzas de D1 y D2, no logran deducir a las características técnicas esenciales que se reportan en la nueva reivindicación 1.

En lo que concierne con las reivindicaciones dependientes de la reivindicación 1, se tiene que por ejemplo la nueva reivindicación 5, reporta la presencia de ácido clorhídrico, ante lo cual D1 falla en sugerir la presencia de dicho ácido en el fluido de mantenimiento de pozo, para así obtener un pH de 1 o menor a 1.

En dicho respecto, D1 reconoce al ácido clorhídrico en el párrafo 4, como un ácido mineral, el cual “*produce altas tasas de reacción, formando grandes canales conductores en formaciones subterráneas, como la formación de carbonato, conocidos como “agujeros”*”. Más adelante en el párrafo 12, D1 hace referencia a que “*la corrosión en los equipos de bombeo y tuberías se empeora con el uso de ácidos minerales*” y “*la inhibición de la corrosión puede elevar los costos de los tratamiento de acidificación*”.

En otro aparte, en el párrafo 13 de la presente solicitud, se menciona “*la precipitación del hierro es otro problema derivado con los tratamiento acídicos*”, sin embargo “*normalmente los tratamientos con fluidos ácidos contienen aditivos que minimizan la precipitación de hierro*”, mientras que el párrafo 14 se menciona “*un control efectivo requiere de un uso excesivo de material que hace del costo del tratamiento excesivo*”. En el párrafo 16 se menciona lo siguiente “*el sistema fluido no emplea ácidos minerales para que no reaccionen con la formación, dado que cualquier ácido que se adicione a la formulación para justar el pH de la misma, no persiste en una sola adición, dado que el ácido se consume*”.

completamente en neutralizar parcialmente al quelante alcalino” (el subrayado es nuestro).

Contrario a lo anterior, en el párrafo 28 de D1, claramente se indica que “*el uso de un ácido mineral es exclusivamente empleado para ajustar el pH de la formulación, el cual debe permanecer entre 1 y menor a 3*”, seguido de lo mencionado en los párrafos 35 y 36 “*si se emplea ácido clorhídrico, es exclusivamente para neutralizar el agente quelante*”, lo cual concuerda con lo que inicialmente se establecía en el párrafo 16 de D1, que decía “*el fluido del sistema no emplea ácidos minerales para prevenir que reaccione con la formación*”, por tanto, se concluye que el ácido clorhídrico sólo se utiliza en D1, como neutralizante y su uso, iría en contra de evitar reacciones químicas con la formación.

En el párrafo 45 de D1, adicionalmente se confirma que el uso de ácido clorhídrico, es el causante de la producción de lodo, lo cual se concluye a partir de varios ensayos realizados en los reservorios, en donde se señala “*existe una gran tendencia a generar lodo y/o precipitados de asfaltenos en la presencia de altas concentraciones de HCl*”.

Con base en todo lo anterior, finalmente se concluye que el uso de ácido mineral, como HCl, para mantener un pH de 1 o menor que 1, frustraría los principios teórico-técnicos de la invención de D1. De este modo, adicionalmente se afirma que no existe motivación o sugerencia alguna para modificar las enseñanzas de D1 o D2, para llegar a deducir las características técnicas esenciales de la invención.

En lo que corresponde a la nueva reivindicación 15, se tiene que ésta reporta el método mediante el cual se realiza el mantenimiento del pozo, cuyas etapas principales consisten en combinar un agente quelante, un ácido y un fluido de base acuosa que contiene iones de sulfato en una solución, para conformar el fluido ácido de mantenimiento de pozo, que presenta un pH entre 1 hasta el pH que debería tener una solución de HCl al 28% en peso, en agua; posteriormente se introduce dicho fluido ácido de mantenimiento de pozo en la formación de pozo, se diluye una porción de la formación de pozo que comprende carbonato de calcio con ácido, para estimular la formación de pozo. Mediante la ejecución de dicho método, se incrementa la concentración de cationes multivalentes en solución, en el fluido ácido de mantenimiento de pozo. Por otro lado, el agente quelante, impide la reacción del incremento de la

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

7

concentración de cationes multivalentes en solución, con los iones de sulfato en solución y al mismo tiempo se reduce, la cantidad de precipitado que se produce por la reacción, en comparación con lo que se produciría en caso de la reacción ocurriera. Esta reivindicación se ve soportada en los párrafos 22-24, 27 y 29 del capítulo descriptivo de la presente solicitud.

A partir de lo anterior y teniendo en cuenta lo discutido previamente en referencia a las enseñanzas de estado previo de la técnica, se resalta nuevamente que tanto D1 como D2, fallan en mencionar o sugerir, presentar un fluido ácido de mantenimiento de pozo que comprenda un pH de 1 o menor que 1.

Otra diferencia existente, es que ni D1 ni D2 mencionan o sugieren, utilizar el agente quelante para impedir la reacción de los cationes de calcio en solución con los iones de sulfato en solución y así mismo, reducir la cantidad de precipitado, como por ejemplo de sulfato de calcio, que se produciría con dicha reacción.

De acuerdo con lo establecido previamente, se espera que se haya aclarado al señor Examinador que el intervalo del pH manejado en la presente solicitud, no puede ser considerado como un resultado a alcanzar, en vista de que es a partir de ésta característica que se puede obtener la efectividad deseada en la estimulación acidificada del pozo en mantenimiento.

En general se puede afirmar que, las reivindicaciones dependientes 2 a 14 y 16 a 25, son automáticamente inventivas, en vista de que la reivindicación de la que dependen posee nivel inventivo. Sin embargo, cabe resaltar que en el caso de la nueva reivindicación 18, ésta reporta la cantidad de precipitado producido, la cual corresponde a una cantidad de 5.0 pptg, parámetro al cual no se dirige en ningún instante, ninguna de las referencias citadas en este examen de patentabilidad. Por último, la nueva reivindicación 25, es también inventiva, en la medida que reporta que la formación de pozo comprende carbonato de magnesio y por ende, el método señalado en la reivindicación 15, además incluye incrementar la concentración de cationes de magnesio multivalentes en solución y utilizar al agente quelante, con el fin de impedir la reacción del incremento de la concentración de cationes de magnesio multivalente en solución con los iones de sulfato en solución, lo cual se ve soportado en el párrafo 35 del capítulo descriptivo de la presente solicitud.

7

X

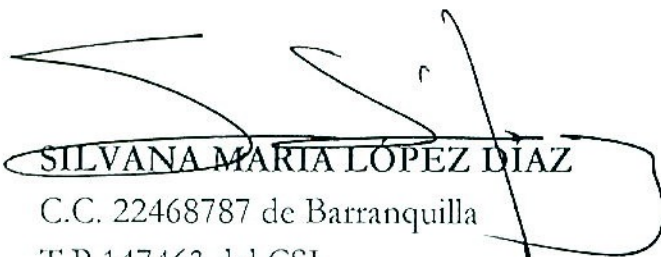
De este modo y a partir de los anteriores argumentos, se considera que se ha demostrado por qué las enseñanzas de los documentos D1 y D2, no consiguen derivar de forma obvia, las características técnicas esenciales de la presente solicitud, por ende, la materia ahí reivindicada sí posee nivel inventivo.

5. Conclusiones

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por ese despacho, atentamente solicitamos se conceda el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio o si el señor examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención, rogamos expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que nuestro mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: *"habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares"* y *"(..) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso"*, respectivamente (El subrayado es nuestro).

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional

Señor Superintendente,



SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

C.C. 22468787 de Barranquilla

T.P 147463 del CSJ

notificaciones@clarkemodet.com.co

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

9

ANEXO

- Nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 25 reivindicaciones.
- Nuevo capítulo descriptivo (versión digital)

9

a

P-4103

Reiv. Modificadas

18/12/2014

REIVINDICACIONES

1. Un fluido de mantenimiento de pozo formulado al combinar ingredientes que comprende:
 - un fluido de base acuosa que comprende iones de sulfato a una concentración mayor de 50 mg/l;
 - un agente quelante; y
 - un ácido, en donde el fluido de mantenimiento de pozo exhibe un pH de 1 hasta un pH que exhibiría una solución de ácido clorhídrico (HCl) 28% en peso en agua.
2. El fluido de la reivindicación 1, en donde el fluido de base acuosa comprende agua de mar.
3. El fluido de la reivindicación 1, en donde la concentración de iones de sulfato es mayor de 200 mg/l.
4. El fluido de la reivindicación 1, en donde el fluido de base acuosa tiene una dureza total, como CaCO_3 , de más de 1000 mg/l.
5. El fluido de la reivindicación 1, en donde el ácido comprende HCl.
6. El fluido de la reivindicación 1, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado de polifosfatos inorgánicos o ácidos o sales polifosfónicas o ésteres de los mismos.

7. El fluido de la reivindicación 1, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado de fosfatos de calcio, polifosfatos de magnesio o polifosfatos de sodio.
8. El fluido de la reivindicación 1, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado de dietilenotriaminepenta (ácidos metileno fosfónico) o sales o ésteres de los mismos, ácido fosfónico nitrilotrimetileno o sales o ésteres de los mismos, ácidos hidroxidifosfónicos etilenodiamina o sales o ésteres de los mismos, ácidos fosfónicos tetrametileno etilenodiamina o sales o ésteres de los mismos, o ácido fosfónico metileno bis(hexametilenotriaminopenta) o sales o ésteres de los mismos.
9. El fluido de la reivindicación 1, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado (ácidos fosfónico metileno) dietilenotriaminopenta o sales o ésteres de los mismos.
10. El fluido de la reivindicación 1, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado de ácido fosfónico metileno bis(hexametilenotriaminopenta) o sales o ésteres de los mismos.
11. El fluido de la reivindicación 1, en donde no se emplea una fuente de iones de borato en una cantidad efectiva para uso como un agente de entrecruzamiento en el fluido de mantenimiento de pozo.
12. El fluido de la reivindicación 1, en donde una goma galactomanano se emplea en una cantidad efectiva para uso como un agente de viscosidad en el fluido de mantenimiento de pozo.
13. El fluido de la reivindicación 1, en donde el fluido de mantenimiento de pozo no incluye agente de amortiguamiento.

14. El fluido de la reivindicación 1, en donde el fluido de mantenimiento de pozo se formula con un compuesto adicional seleccionado de agentes de viscosidad, no emulsificantes, tensoactivos, aditivos de estabilización de arcilla, aditivos de degradación de biopolímero, aditivos de control de pérdida de fluidos o estabilizantes de alta temperatura.
15. Un método para el mantenimiento de un pozo, en donde el método comprende las etapas de:
- combinar un agente quelante, un ácido y un fluido de base acuosa que comprende iones de sulfato en una solución a una concentración mayor de 50 mg/l formando un fluido ácido de mantenimiento de pozo que exhibe un pH de 1 hasta un pH que exhibiría una solución de ácido clorhídrico (HCl) 28% en peso, en agua;
 - introducir el fluido ácido de mantenimiento de pozo en un pozo en una formación de poco, disolver una porción de la formación de pozo que contiene carbonato de calcio con el ácido, estimular la formación de pozo e incrementar una concentración de cationes de calcio multivalentes en solución en el fluido de mantenimiento de pozo; y
 - utilizar el agente quelante impidiendo la reacción del incremento de la concentración de cationes de calcio multivalentes en solución con los iones de sulfato en solución y reducir una cantidad de precipitado producido por la reacción en el pozo con relación a la cantidad de precipitado que se hubiera producido si el agente quelante no estuviera.
16. El método de la reivindicación 15, en donde la concentración de iones de sulfato es mayor de 200 mg/l.
17. El método de la reivindicación 15, en donde el fluido de mantenimiento de pozo tiene un pH de 0 o menos.

18. El método de la reivindicación 17, en donde la cantidad de precipitado producido es menor de 5.0 pptg y el fluido de base acuosa comprende agua de mar.
19. El método de la reivindicación 15, en donde el ácido comprende HCl.
20. El método de la reivindicación 15, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado de polifosfatos inorgánicos o ácidos o sales polifosfónicas o ésteres de los mismos.
21. El método de la reivindicación 15, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado de (ácidos fosfónico metileno) dietilenotriaminopenta o sales o ésteres de los mismos, ácido fosfónico nitrilotrimetileno o sales o ésteres de los mismos, ácidos hidroxidifosfónico etilenodiamina o sales o ésteres de los mismos, o ácidos fosfónicos tetrametileno etilenodiamina o sales o ésteres de los mismos.
22. El método de la reivindicación 15, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado de (ácidos fosfónicos metileno) dietilenotriaminopenta o sales o ésteres de los mismos.
23. El método de la reivindicación 15, en donde el agente quelante comprende un compuesto seleccionado de ácido fosfónico metileno bis(hexametilenotriaminopenta) o sales o ésteres de los mismos.
24. El método de la reivindicación 15, en donde una fuente de iones de borato no se emplea como un agente de entrecruzamiento en el fluido de mantenimiento de pozo.

25. El método de la reivindicación 15, en donde la formación del pozo además comprende carbonato de magnesio de calcio y el método además comprende:

- incrementar la concentración de cationes de magnesio multivalentes en solución en el fluido de mantenimiento de pozo; y
- utilizar el agente quelante, impidiendo la reacción del incremento de la concentración de cationes de magnesio multivalentes en solución con los iones de sulfato y reducir una cantidad de precipitado producido por la reacción en el pozo en relación a la cantidad de precipitado que se formaría si el agente quelante no estuviera.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA RELACIÓN DE ANEXOS		
Dependencia: 2020	Fecha: ____/____/____/ AAAA MM DD 2014 12 18	Recorrido:	
Tipo de Radicación: Entrada: ☐ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐			
Radicador:			Planilla:

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	14-10935-	4	
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

<i>Item</i>	<i>Unidad de Conservación</i>
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
<i>Item</i>	<i>Soporte Documental</i>
7	CD
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
16	Otro

Observaciones:

El cd contiene:
1 archivo en formato pdf, procesado y
Subido al sistema.

vn/i

P-4103
Descripción Modificada
17/12/2014

FLUIDO DE MANTENIMIENTO DE POZO Y MÉTODO PARA MANTENIMIENTO
DE UN POZO CON EL FLUIDO

CAMPO DE LA DESCRIPCIÓN

[0001] La presente descripción se relaciona de manera general con fluido de mantenimiento de pozos utilizados en pozos que producen hidrocarburos y pozos similares, y métodos para estimular pozos utilizando el fluido de mantenimiento de pozos.

ANTECEDENTES

[0002] El flujo de crudo de una formación subterránea a un agujero de pozo depende de diversos factores, que incluyen permeabilidad de la formación. Frecuentemente, la permeabilidad de la formación es insuficiente para permitir un índice de flujo deseado de fluidos, tal como crudo y gas, de la formación. En estos casos, la formación se puede tratar para aumentarla permeabilidad.

[0003] Las formaciones de dolomita y caliza ácidas con ácido HCl es un método para aumentar la producción de crudo y gas de la formación. La formación de caliza o dolomita se puede estimular al bombear ácidos HCl debajo de la tubería de pozo, carcasa, o a través de la tubería flexible. El ácido HCl luego se inyecta en la formación para disolver la piedra de caliza o dolomita, formando por lo tanto un canal conductor que se extiende desde el pozo en el área de formación que contiene el crudo y gas. En la conclusión del tratamiento de ácido el ácido gastado se puede recuperar de la formación en la superficie.

[0004] El ácido más común utilizado para estimular las formaciones de caliza o dolomita es HCl, en resistencias que varían de aproximadamente 7.5% a aproximadamente 28% en peso. La resistencia de ácido más común utilizada para estimulación de ácido es 15% de HCl. Los tratamientos de ácido HCl se formulan usualmente con agua fresca, 32% de solución madre de ácido HCl, y otros aditivos tal como inhibidor de corrosión, agentes de control de hierro, y estabilizantes de arcilla.

[0005] El sistema de ácido formulado con agua fresca reacciona con la formación de caliza o dolomita para formar subproductos de solución salina líquida de cloruro de calcio

y gas de dióxido de carbono. Los sistemas de ácido mezclados con agua fresca forman pocos o no forman precipitados sólidos, permitiendo que el ácido reaccione libremente con la roca de caliza o dolomita para formar un canal conductor directo en la formación. El objetivo de estimulación de ácido es formar un canal conductor extendido largo profundo en la zona productiva.

[0006] Los fluidos de estimulación de ácido se mezclan usualmente con agua fresca, pero si los suministros de agua fresca se limitan o no están disponibles, el agua de mar se sustituye algunas veces por agua fresca en parte o completamente. Un área específica donde ocurre esto frecuentemente es el mercado de estimulación de barcos en alta mar.

[0007] Aunque un tratamiento de ácido formulado con agua fresca resulta en poca o ninguna formación de precipitación de sólido, pueden surgir problemas principales de precipitación de sólidos en la formación cuando los ácidos se mezclan con agua de mar. La estimulación de la formación de caliza o dolomita con sistemas de ácido HCl formulados con agua de mar logra menos que los resultados de estímulo deseables debido a que estos sólidos se precipitan. Cuando

los sistemas de ácido se formulan con agua de mar que contiene altos niveles de iones de sulfato, los precipitados de sulfato de calcio como los ácidos reaccionan con la formación de caliza o dolomita. El grado del depósito o de incrustaciones de sulfato de calcio, aunque algunas veces se acepta o ignora por algunos clientes, puede resultar en post-estímulo más allá de su potencial verdadero.

[0008] Históricamente, diversas tecnologías pueden retirar el sulfato del agua de mar, por lo que se reduce la formación del precipitado. Sin embargo, estas tecnologías son costosas y logísticamente expuestas o imprácticas para uso en instalaciones en alta mar o buques de estímulo convencional. Estas diversas tecnologías incluyen intercambio iónico, resinas específicas de iones, o precipitación de cloruro de bario.

[0009] Un método efectivo en costos para reducir químicamente la precipitación de sulfato de calcio de agua cargada con sulfato durante la reacción de ácido del proceso de estimulación sería muy ventajoso. Dicho sistema de tratamiento químico puede proporcionar uno o más beneficios, tal como reducir la necesidad de pre-tratar agua de mar,

simplificando la logística o la eficiencia del aumento de estímulo.

RESUMEN

[0010] Una realización de la presente descripción se dirige a un fluido de mantenimiento de pozo. El fluido de mantenimiento de pozo se formula al combinar ingredientes que comprenden: un fluido con base acuosa que comprende iones de sulfato a una concentración mayor de 50 mg/l; un agente quelante; y un ácido en una cantidad suficiente para resultar en el fluido de mantenimiento de pozo que tiene un pH de 4.5 o menos.

[0011] Otra realización de la presente descripción se dirige a un método para mantenimiento de un pozo. El método comprende combinar un agente quelante, un ácido y un fluido con base acuosa que comprende iones de sulfato a una concentración mayor de 50 mg/l para formar un fluido de mantenimiento de pozo ácido. El fluido de mantenimiento de pozo ácido se introduce en un pozo con el fin de estimular la formación de un pozo, aumentando por lo tanto una concentración de cationes multivalentes in el fluido de mantenimiento de pozo. La concentración de agente quelante es suficiente para impedir una reacción del aumento de

concentración de cationes multivalentes con los iones de sulfato y para reducir una cantidad del precipitado producido por la reacción en el pozo con relación a la cantidad del precipitado que se ha producido de otra forma si no está presente el agente quelante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0012] La FIGURA 1 es una gráfica que representa los datos recolectados para prueba de flujo de una muestra de 15% de HCl en agua potable, como se describe en los Ejemplos adelante.

[0013] Las FIGURAS 2 y 3 muestran la cara de extremo de inyección y la cara de extremo de salida de una muestra núcleo de caliza puesta en contacto con 15% de HCl en la muestra de agua potable de la FIGURA 1.

[0014] La FIGURA 4 es una gráfica que representa los datos recolectados para prueba de flujo una muestra de 15% de HCl en agua de mar, como se describe en los Ejemplos adelante.

[0015] Las FIGURAS 5 y 6 muestran la cara de extremo de inyección y la cara de extremo de salida de una muestra

núcleo de caliza puesta en contacto con 15% de HCl en muestra de agua de mar de la FIGURA 4.

[0016] La FIGURA 7 es una gráfica que representa los datos recolectados para prueba de flujo una muestra de 15% de HCl en agua de mar preparada con 60 gpt de DEQUEST 2066, como se describe en los Ejemplos adelante.

[0017] Las FIGURAS 8 y 9 muestran la cara de extremo de inyección y la cara de extremo de salida de una muestra núcleo de caliza puesta en contacto con 15% de HCl en agua de mar preparada con muestra DEQUEST 2066 de la FIGURA 7.

[0018] La FIGURA 10 es una gráfica que muestra los datos recolectados de la prueba de precipitado, como se describe en los Ejemplos adelante.

[0019] La FIGURA 11 es una gráfica que muestra las cantidades de ejemplo de sulfato de calcio sólido formado en agua de mar sin agente quelante a varias temperaturas como se muestra en la FIGURA 11.

[0020] Aunque la descripción es susceptible a diversas modificaciones y formas alternativas, se han mostrado

realizaciones específicas por vía de ejemplo en los dibujos y se describirán en detalle aquí. Sin embargo, cabe entender que la descripción no se pretende limitara las formas particulares descritas. A diferencia, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caen dentro del espíritu y alcance de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0021] La presente descripción se dirige a un fluido que se puede utilizar para estimular los pozos. El fluido de estímulo de pozo se puede formular al combinar ingredientes que comprenden un fluido de base acuosa que comprende iones de sulfato; un agente quelante; y un ácido.

[0022] Ejemplos de fluidos de base acuosa adecuados pueden incluir agua de mar o mezclas de agua de mar y agua potable. Se pueden utilizar otros ejemplos de fluidos de base acuosa que tienen concentraciones significativas de sulfato, tal como soluciones salinas o agua producida. El fluido de base acuosa puede tener concentraciones de sulfato mayores de 50 mg/l, tal como, por ejemplo, mayor de 200 mg/l, lo que puede resultar en la precipitación de sólidos de sulfato de calcio

cuando el ácido reacciona con una formación de caliza o dolomita, produciendo iones de calcio y/o de magnesio capaces de reaccionar con los iones de sulfato para formar sulfato y sales de calcio y/o magnesio.

[0023] En una realización, el fluido de base acuosa puede incluir por lo menos un catión seleccionado de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} . El agua de mar, por ejemplo, está compuesto normalmente de varios cationes tal como calcio, magnesio, y sodio, así como también aniones tal como sulfato, bicarbonato, y carbonato. En una realización, el fluido de base acuosa tiene una dureza total, como CaCO_3 , de más de 1000 mg/l.

[0024] El agente quelante puede ser cualquier compuesto adecuado que es capaz de quelar los iones multivalentes suficientemente para impedir la reacción de los iones multivalentes con sulfatos y reducir por lo tanto la formación de precipitado en el ambiente de formación de pozo. Ejemplos de agentes quelantes adecuados incluyen polifosfatos inorgánicos o ácidos o sales polifosfónicas o ésteres de los mismos. Ejemplos de polifosfatos inorgánicos incluyen fosfatos de calcio, polifosfatos de magnesio y polifosfatos de sodio. Ejemplos de agentes quelantes con base en ácido polifosfónico incluyen dietilenotriaminopenta (ácidos

fosfónico metileno) ("DTPMPA") o sales o ésteres de los mismos, ácido fosfónico nitrilotrimetileno o sales o ésteres de los mismos, ácidos hidroxidifosfónico etilenodiamina o sales o ésteres de los mismos, ácidos fosfónico tetrametileno etilenodiamina o sales o ésteres de los mismos y ácidos fosfónico metileno bis(hexametilenotriaminapenta) ("BHMT") o sales o ésteres de los mismos.

[0025] Las sales de los agentes quelantes anteriores pueden ser cualquier sal adecuada, tal como sales de sodio o potasio de las mismas. Los ésteres de los agente quelantes pueden ser cualquier éster adecuado, tal como alquil o arilésteres.

[0026] Ejemplos de agentes quelantes comercialmente disponibles que se pueden emplear en las composiciones de la presente descripción incluyen DEQUEST® 2066, que es una solución de salpentaNadeDietilenotriamina (ácidos fosfónicos metileno), que tienen una concentración de aproximadamente 24% a aproximadamente 26% en peso de DTPMPAa un pH de aproximadamente 5.5; DEQUEST2060S, que es un ácido de aproximadamente 48 % a aproximadamente 52 % en peso de DTPMPA con un pH de aproximadamente 0.1; DEQUEST 2090, que es aproximadamente 43 % a aproximadamente 48 % en peso de ácido fosfónico metileno Bis(hexametilenotriaminapenta) a un pH de

aproximadamente 0.4; y DEQUEST2060A, que es aproximadamente 45 a aproximadamente 47 % en peso de DTPMPA parcialmente neutralizado a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 3.

[0027] La concentración de agente quelante empleada puede variar dependiendo de dichos factores cuando se utiliza el agente quelante particular, la concentración de ácido empleado y la concentración esperada de iones divalentes se quelan durante la estimulación de la formación del pozo. Las concentraciones de ejemplo del agente pueden variar de aproximadamente 5 gpt a una concentración de aproximadamente 120 galones por mil ("gpt"). En general, la concentración menor de ácido, menos agente quelante que se puede utilizar para lograr el resultado deseado. En una composición de ejemplo utilizando Dequest 2066 en ácido mezclado con agua de marque comprende aproximadamente 4500 ppm de sulfato y concentraciones de ácido que varían de aproximadamente 28% en peso HCl a aproximadamente 7% en peso HCl, la cantidad de agente quelante empleado puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 120 gpt a aproximadamente 30 gpt. En otras composiciones de ejemplo que comprenden un agente quelante seleccionado de Dequest2060S, Dequest 2090, o Dequest2060A en ácidos mezclados con agua de marque comprenden

aproximadamente 4500 ppm de sulfato y concentraciones de ácido que varían de aproximadamente 28% en peso HCl a aproximadamente 7% en peso HCl, la cantidad de agente quelante empleado puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 60 gpt a aproximadamente 15 gpt.

[0028] El ácido empleado en el fluido de mantenimiento de pozo puede ser cualquier ácido adecuado que se puede utilizar para aumentar la porosidad (permeabilidad) de formaciones de pozo que contienen calcio y/o magnesio, tal como formación de caliza o dolomitas. Ejemplos de ácidos adecuados incluyen HCl, ácido acético y ácido fórmico.

[0029] Se incluye suficiente ácido para resultar en que el fluido de mantenimiento de pozo sea ácido. Por ejemplo, el fluido de mantenimiento de pozo puede tener un pH de 4.5 o menos, tal como un pH de 1 o menos. En una realización, el pH puede variar de aproximadamente 0 a aproximadamente 4.

[0030] El fluido de mantenimiento de pozos de la presente descripción se puede formular para incluir ingredientes opcionales adicionales. Ejemplos de ingredientes adicionales bien conocidos incluyen inhibidores de corrosión, agentes de control de hierro, aditivos de estabilización de arcilla,

tensoactivos, aditivos de degradación de biopolímero, aditivos de control de pérdida de fluidos, estabilizantes de alta temperatura, agentes de viscosidad y entrecruzadores.

[0031] En una realización, cuando el fluido de mantenimiento de pozos de la presente descripción incluye un agente de viscosidad, el agente de viscosidad no es un polisacárido hidratable de fuentes naturales, tal como gomas galactomannano, gomas glucomannano, guar, tal como goma guar, y derivados de celulosa. Otros ejemplos de dichos polisacáridos hidratables se describen en la Patente Estadounidense No. 5,226,481, otorgado a Hoang V. Le, et al. ("la referencia Le"), en Julio 13, 1993, cuya descripción se incorpora por lo tanto mediante referencia en su totalidad. En otra realización, tampoco se emplean agentes de viscosidad sintéticos, tal como alcoholes polivinílicos. En una realización alternativa, se puede emplear cualquiera de los agentes de viscosidad discutidos aquí, que incluyen los polisacáridos hidratables discutidos anteriormente. En una realización, el agente de viscosidad puede ser un agente de viscosidad sintético, tal como un polímero poliacrilamida o un tensoactivo viscoelástico.

[0032] En una realización, el fluido de mantenimiento de pozo no incluye un entrecruzador que comprende una fuente de iones de borato, tal como ácido bórico o de hidrato de borato y sodio, en una cantidad efectiva para uso como un agente de entrecruzamiento en el fluido de mantenimiento de pozo. Por ejemplo, el fluido de mantenimiento de pozo se puede entrecruzar potencialmente con un entrecruzador de zirconio. El uso de iones de borato como un entrecruzador para geles viscosificantes se conoce bien, como se describe en la referencia Le.

[0033] En una realización, los fluidos de mantenimiento de pozos no se emplean como fluidos de fracturación. En otra realización, los fluidos de mantenimiento de pozos de la presente descripción no incluyen agentes de amortiguamiento.

[0034] La presente descripción también se dirige a un método para mantenimiento de un pozo utilizando el fluido de mantenimiento de pozos de la presente descripción. Se puede utilizar cualquiera de los fluidos de mantenimiento de pozos descritos aquí. En una realización, el método comprende combinar un agente quelante, un ácido y un fluido de base acuosa que comprende iones de sulfato para formar un fluido de mantenimiento de pozo que es ácido.

[0035] Los ingredientes del fluido de mantenimiento de pozo se pueden combinar potencialmente en cualquier orden. En una realización, el agente quelante se agrega al fluido de base acuosa antes de agregar el ácido. La cantidad de agente quelante empleado se puede basar en la resistencia final del ácido y su potencial de disolver el carbonato de calcio y carbonato de magnesio. El potencial de disolver el polvo de la resistencia final de ácido generará una cierta concentración de calcio o magnesio durante el proceso de estímulo. Al proporcionar suficiente agente quelante para secuestrar los iones de calcio y magnesio que se generan, se puede reducir la formación de sulfatos de calcio o sulfatos de magnesio.

[0036] El fluido de mantenimiento de pozo se introduce en un pozo con el fin de estimular una formación que comprende, por ejemplo, carbonato de calcio (por ejemplo, caliza), o carbonato de calcio y magnesio, (por ejemplo, dolomita). Cuando el ácido disuelve porciones de la formación del pozo para aumentar por lo tanto la permeabilidad, la concentración de cationes multivalentes, tal como Ca^{2+} y M^{2+} , aumenta en el fluido de mantenimiento de pozo. Se incluye una cantidad suficiente del agente quelante con el fin de impedir una

reacción de los cationes multivalentes con los iones de sulfato para reducir por lo tanto una cantidad del precipitado producido por la reacción en el pozo con relación a la cantidad del precipitado que de otra forma se formaría utilizando el mismo fluido de mantenimiento de pozo sin el agente quelante en las mismas condiciones de pozo. Las cantidades de ejemplo, en unidades de libras por miles de galones de fluido de mantenimiento de pozo (pptg) de sulfato de calcio sólido formado en agua de mar sin agente quelante a varias temperaturas se muestra en la FIGURA 11.

[0037] La cantidad del precipitado producido puede variar dentro de parámetros aceptables, que pueden ser diferentes en cada formación de pozo estimulada. Por ejemplo, la cantidad del precipitado producida puede ser menos de 5.0 pptg. En una realización, sustancialmente no se forma precipitado.

[0038] La presente descripción se describirá adicionalmente con respecto a los siguientes ejemplos, lo que no significa que limite en la invención, pero a diferencia ilustran adicionalmente las diversas realizaciones.

EJEMPLOS

[0039] Los siguientes ejemplos se relacionan con la estimulación de ácido HCl de formaciones de caliza/dolomita que rodean pozos de crudo y gas, y pozos similares y para ser capaces de utilizar sistemas de ácido mezclados con agua de mar sin la precipitación de sólidos de sulfato de calcio.

[0040] Se conducen estudios de núcleo con HCl mezclado con agua fresca, agua de mar, y agua de mar tratada con 60 gpt de DEQUEST 2066 que muestran cómo la precipitación del depósito de sulfato de calcio o de incrustaciones puede resultar en menores resultados efectivos de estímulo de ácido. Los resultados de los estudios de núcleo se resumen adelante.

[0041] Se conducen pruebas que recuperan pruebas de agua a 250° F utilizando caliza de cantera (caliza Indiana). Utilizando Isopar-L como el refrigerante y lubricante de broca, se perforan tapones núcleo de diámetro 1" de la caliza existente (caliza Indiana). Después de la extracción del disolvente de hidrocarburos residuales y sales, las muestras se secan en un horno a bajas temperaturas (150° F). Cada muestra se evacua bajo agua potable antes de uso.

EJEMPLO 1: PRUEBA DE FLUJO

[0042]Se sigue el siguiente procedimiento para prueba de flujo:

1. La muestra de prueba se carga en un soporte de núcleo sin problemas de carga precalentado a (180° F) y se aplica mínima tensión de confinamiento.
2. Se inyecta agua potable contraretro-presión para evitar secado cuando la temperatura del sistema se eleva a las condiciones de prueba (250° F). Se supervisa que la presión de confinamiento no exceda 1000 psi de presión neta. El flujo de la solución salina continúa hasta que es estable la presión diferencial. Se calcula la permeabilidad específica para la solución salina.
3. Se inyecta aproximadamente 5 volúmenes poro de ácido a un índice constante bajo (1 cc/minuto) contraretro-presión. Se supervisa la presión diferencial.
4. Se vuelve a inyectar agua potable contraretro-presión. Cuando sea posible, se supervisa la presión

diferencial y se determina la permeabilidad del agua post-tratamiento.

TABLA 1. RESUMENDE LOS RESULTADOS DE PRUEBA DE FLUJO

Descripción de Prueba	Permeabilidad Inicial al Agua, Millidarcy (mD)	Permeabilidad Final al Agua, Millidarcy (mD)
15% HCl en Agua Potable	2.13	da *
15% HCl en Agua de mar	1.19	1.17
15% HCl en Agua de mar +60 gpt DEQUEST 2066	1.20	da *

* Esta estimulación de ácido se calienta a través del núcleo.

[0043] Los datos para cada una de las pruebas se muestran en las FIGURAS 1 a 9. Las Figuras 1,4 y 7 representan los estímulos de estímulo de flujo de núcleo con 15% de ácido HCl mezclado con agua fresca, 15% de HCl mezclado con agua de mar, y 15% de HCl mezclado con agua de mar con agentes quelantes 60 gpt Dequest 2066. El eje horizontal es Colocación a través de Volúmenes de Poro("PVTput"), agua potable. El volumen de poro de un núcleo es específico para aquella muestra de núcleo y se basa en una medición del volumen de masa menos el volumen de grano. El volumen de poro es la capacidad del área abierta del núcleo en m/s. Q es el índice de flujo cc/min. Las gráficas muestran la permeabilidad relativa del núcleo durante el flujo de ácido

se bombea a través de este. La prueba indica que 15% de HCl en agua potable sola o agua de mar que contiene 60 gpt DEQUEST 2066 es efectiva en la creación de grandes rutas de flujo conectadas ("wormholes"), como se muestra en las FIGURAS 2 y 8, después de solo varios volúmenes poro de inyección de ácida. Los volúmenes similares de ácido con base de agua de mar sin DEQUEST 2066 no forman "wormholes" y no se consideran efectivos en estímulo. La re-ganancia de permeabilidad al agua después del ácido con base de agua de mares 98% del original. Los tratamientos de estimulación de ácido pueden resultar en aumentos de permeabilidad de 150% o más.

EJEMPLO 2: PRUEBA PARA REDUCCIÓN EN FORMACIÓN DE PRECIPITADO

[0044] Para preparar 1000 galones de 15% de HCl de agua de mar y 32% de solución madre de HCl en el campo, se requeriría un volumen de 572 gpt de agua de mar y 433 gpt de 32% de ácido HCl. Un agua de mar del oriente medio normal (Qurayyah, región SaudiAramco) que se puede utilizar para mezclar este ácido HCl tendrían la siguiente composición típica:

Agua de mar Ouarawah SaudiAramco

Análisis Elemental	mg/l
Calcio	644

Magnesio	2168
Sodio	17960
Bicarbonato	125
Carbonato	18
Sulfato	4450
Cloruro	31773
Sólidos Disueltos Totales	57138
Dureza Ca comoCaCO3	1610
Dureza Mg comoMgCO3	8890
Dureza Total comoCaCO3	10500
PH	8.1
Gravedad Específica (@) 60F	1.0424

[0045]En el laboratorio, se mezclaría una muestra de 50 cc de 15% de ácido HCl mediante la adición de 28.6 m/s de agua de mar y 21.6 m/s de 32% de ácido HCl. Las pruebas conducidas con este proyecto a 180, 200,250, y 300Grad. F se detallan adelante. Estas pruebas se conducen con los siguientes agentes quelantes.

1) DEQUEST 2066 - sal de Ácido Fosfórico Metileno PentaNadepentaDietilenotriamino que es 24 a 26% en peso de DTPMPA. pH=5.5

2) DEQUEST2060s- Forma de Ácido Fosfórico Metileno pentaDietilentriamino es 48 a 52% en peso de DTPMPA. pH = 0.11

3) DEQUEST 2090 - Ácido fosfónico metileno Bis (pentaexametilenotriamina) que es 43 a 48% en peso de BHMT. pH= 0.39

4) DEQUEST2060A - 45 a 47 % en peso de DTPMPA parcialmente neutralizado con pH 2 a 3.

[0046] **Procedimientos de Prueba A: Prueba a Presión Ambiente:**

Se llevan a cabo los siguientes procedimientos de prueba para determinar la efectividad de cada uno de los agentes quelantes DEQUEST1-4 anteriores para reducir los precipitados. También se preparan y prueban una muestra con agua fresca y una muestra de agua de mar sin un aditivo. Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 2.

1) Prepare una muestra Flanco de 15% de ácido HCl mediante la adición de 28.6 gramos de agua fresca con 25.1 gramos de 32% de HCl.

- 2) Prepare una muestra de 15% de ácido HCl (agua de mar) mediante la adición 28.6 gramos del agua de mar Quarrrayyah con 25.1 gramos de 32% HCl.
- 3) Prepare 15% de HCl tratado con ácidos de agua de mar mezclados con agua de mar mediante la adición de 28.6 gramos de agua de mar y la concentración recomendada del aditivo químico y el pozo de mezcla. Luego se agrega 25.1 gramos de 32% de ácido HCl para finalizarla mezcla de ácido.
- 4) En los pruebas atmosféricas de 180 Grad. F, se pone las muestras mezclada sin el baño de agua pre-calentada.
- 5) Se agregan 10.4 gramos de reactivo sólido de carbonato de calcio al fluido lentamente. Esta cantidad de carbonato de calcio es suficiente para neutralizar 95% de la resistencia de ácido. Observe los fluidos para precipitación y registre los resultados.
- 6) Filtre el fluido a través de un papel de filtro Whatman#1 pre-humedecido y recolecte el filtrado.

- 7) Seque el papel de filtro en horno y pese en balanza analítica para obtener el peso final.

TABLA 2 Pruebas en 180Grad. F. con Presión Atmosférica

Solución de Prueba	Peso de Sólidos Recolectados (g)	Características del Fluido	Peso de Incrustación después de blanco	% de Reducción en Sulfato de Calcio
			Corrección (g)	
15% HCl (Agua fresca)	0	Claro; sin sólidos presentes	0	0
15% HCl (Agua de mar)	0.1923 (32.1 pptg)	sólidos CaSO ₄ principales	0.1923	
15% HCl (Agua de mar + 60 gpt Dequest 2066)	0	Claro; sin sólidos presentes	0	100%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2060s)	0	Claro; sin sólidos presentes	0	100%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2090)	0	Claro; sin sólidos presentes	0	100%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2066A)	0	Claro; sin sólidos	0	100%

[0047] **Procedimientos de Prueba B: Prueba a Presiones por Encima de Ambiente:** Se llevan a cabo los siguientes procedimientos de Prueba para determinar la efectividad de cada uno de los agentes quelantes DEQUEST 1-4 anteriores para reducir los precipitados a altas presiones y temperaturas. También se preparan y se prueban una muestra con agua fresca y una muestra de agua de mar sin un aditivo. Los resultados de esta prueba se muestran en las Tablas 3-5.

1) En prueba de alta temperatura/alta presión, se pre-calienta la chaqueta de calentamiento a la temperatura deseada.

2) A las muestras preparadas de 50 mls de ácido. Agregue una botella plástica de PTFE abierta en la parte superior con agujeros perforados en la parte inferior que se han pre-empacado con 10.4 gramos de reactivo analítico grado carbonato de calcio sólido. Esta cantidad de carbonato de calcio es suficiente para neutralizar 95% de la resistencia de ácido.

3) Ponga a la parte superior una tapa con ventilación en el frasco de muestra y póngala en la celda de pérdida de fluidos HTHP.

4) Se toma la presión de la celda HTHP con nitrógeno a 1000 psi y se pone en la chaqueta de la celda de pérdida de fluidos pre-calentada durante un periodo de 3 horas.

5) Retire la celda de pérdida de fluidos HTHP de la chaqueta y en fríe a 180 grados F. Libere la presión de la celda muy lentamente.

6) Retire el frasco de la celda y observe el fluido para cualquier precipitado sólido. Filtre el fluido a través de un papel de filtro Whatman pre-pesado y seque en horno. Después de secar, mida el peso del papel de filtro.

TABLA 3 Prueba a 200Grad. F con Presión de Nitrógeno1000 psi

Solución de prueba	Peso de Sólidos Recolectados (g)	Características del Fluido	Peso de Incrustacion Después de blanco	% de Reducción en Sulfato de Calcio
			Corrección (g)	
15% HCl (agua fresca)	0.0334	Claro; sin sólidos presentes	0	0
15% HCl (Agua de mar)	0.3727 (62.19 pptg)	Sólidos CaSO ₄ principales	0.3727	
15% HCl (Agua de mar + 60 gpt Dequest 2066)	0.032	Claro; sin sólidos presentes	0	100%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2060s)	0.0311	Claro; sin sólidos presentes	0	100%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2090)	0.0416	Claro; sin sólidos presentes	.0082	97.8%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2066A)	0.0295	Claro; sin sólidos	0	100%

TABLA 4

Pruebas en 250Grad. F con Presión de Nitrógeno 1000 psi

Solución de prueba	Peso de Incrustacion Después de blanco Corrección (g)	Características del Fluido	Peso de Sólidos Recolectados (g)	% de Reducción en Sulfato de Calcio
15% HCl (agua fresca)	0.0354	Claro; sin sólidos presentes	0	0
15% HCl (Agua de mar)	0.3882 (64.7 pptg)	Sólidos CaSO ₄ principales	0.3882	
15% HCl (Agua de mar + 60 gpt Dequest 2066)	0.0372	Claro; sin sólidos presentes	0.0018	99.5%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2060s)	0.0453	Claro; sin sólidos presentes	0.0099	97.4%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2090)	0.0423	Claro; sin sólidos presentes	0.0169	95.6%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2066A)	0.0325	Claro; sin sólidos	0	100%

TABLA 5

Pruebas en 300Grad. F con Presión de Nitrógeno 1000 psi

Solución de prueba	Peso de Sólidos Recolectados (g)	Características del Fluido	Peso de Incrustacion Después de blanco Colección (mg)	% de Reducción en Sulfato de Calcio
15% HCl (agua fresca)	0.0269	Claro; sin sólidos presentes	0	0
15% HCl (Agua de mar)	0.4103 (68.4 pptg)	Sólidos CaSO ₄ principales	0.4103	
15% HCl (Agua de mar + 60 gpt Dequest 2066)	0.0393	Claro; sin sólidos presentes	0.0124	96.6%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2060s)	0.0318	Claro; sin sólidos presentes	0.0049	98.8%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2090)	0.0523	Claro; sin sólidos presentes	0.0254	93.8%
15% HCl (Agua de mar + 30 gpt Dequest 2066A)	0.0381	Claro; sin sólidos	0.0112	90.7%

[0048] Los datos recolectados de la prueba de precipitado se resumen en la FIGURA 10. Los datos muestran que cuando se emplean agentes quelantes y agua de mar, la cantidad de precipitado de sulfato de calcio formado a presión ambiente y por encima se reduce significativamente en comparación con muestras utilizando el agua de mar sin los agentes quelantes.

[0049] También se descubre que ciertos agentes quelantes no proporcionaron resultados aceptables para quelar el magnesio y calcio bajo las condiciones ácidas y de relativamente altas temperaturas probadas. Ejemplos de agentes que no proporcionaron la suficiente capacidad de quelar incluyen ácido 1- hidroxietano 1,1 -difosfónico (HEDP), ácido poliacrílico, formiato de cesio, óxido de titanio; un agente quelante compuesto de ácidos fosfónicos aminotrimetileno, ácidos fosfónico metileno dietilenotriaminapenta de hidróxido de amonio; MAGNACIDE 575, propionato de zirconio, ácido ascórbico, ácido succínico, polimetil meta acrilato, fosfato alcanolamina; GLDA, que es un quelado (ácido 1-glutámico, N,N-di (ácido acético), saltetrasodio, de la línea de producto DISSOLVINE® de quelados disponibles de Akzo Nobel Functional Chemicals of Amersfoort, Países Bajos; ácido dietilenotriaminapenta acético (DTPA), HEDTA, que es un triacetato de Hidroxietiletilenodiamina de la línea de

producto DISSOLVINE® de quelados disponibles de Akzo Nobel Functional Chemicals of Amersfoort, Países Bajos; ácido poliaspártico, ácido eritórbito, ácido nitrilotri acético y ácido bórico. Se considera que la capacidad limitada de estos compuestos para quelar los iones de calcio y magnesio se puede deber a la solubilidad limitada y/o los índices limitados de reacción provocando que se dobleguen rápidamente, aunque pueden ser responsables otros factores. Estos no son tan efectivos en quelar suficientes cantidades de iones divalentes y resulta posteriormente en cantidades no deseables de la formación de precipitados.

[0050] Aunque se han mostrado y descrito diversas realizaciones, la presente descripción no se limita y se entenderá que incluyen todas dichas modificaciones y variaciones como sería evidente para un experto en la técnica.