



No. 13-238682- -00006-0000

Fecha: 2015-01-05 15:14:48 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 49

Clarke, Modet & C

COLOMBIA

P-3981

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. 13-238.682

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

Yo, SILVANA MARIA LOPEZ DIAZ identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada sustituta de acuerdo con la sustitución adjunta de la sociedad **BAKER HUGHES INCORPORATED**, domiciliada en Estados Unidos de América, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **10376** notificado por fijación en lista el 19 de agosto de 2014, relacionado con concepto técnico de fondo, y teniendo en cuenta el memorial presentado el 19 de noviembre de 2014 mediante el cual se solicitó una prórroga de 30 días para dar respuesta al referido oficio me permito manifestar:

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 nuevo capítulo reivindicatorio, el cual consta de 12 reivindicaciones y reemplaza completamente el capítulo presentado anteriormente.

1. **Usos y segundo usos**

En dicho respecto, se le informa al presente Despacho que se han eliminado las reivindicaciones 20 a 27 que hacían alusión a usos, por tanto se ve superada esta objeción.

2. **Claridad**

- 2.1 Como primera medida, se modificó la antigua reivindicación 1 (nueva reivindicación 1), en donde se eliminaron las características funcionales allí presentes.

- 2.2 Con respecto a la falta de claridad de la reivindicación 1, la solicitante amablemente desea aclarar que es la esencia de la presente invención es un agente de tratamiento de pozo adsorbido en el óxido de metal poroso calcinado o dentro de los espacios intersticiales del óxido de metal poroso y caracterizado por las limitaciones de (a) a (c).

- 2.3 Se realizó el cambio de la unidad del volumen de poro en la reivindicación 1 de acuerdo a lo presentado en el capítulo descriptivo.

P-3981

1149

- 2.4 Con relación a los resultados a obtener de la antigua reivindicación 14 (nueva reivindicación 10), la solicitante respetuosamente muestra su desacuerdo y desea manifestar que los dichos parámetros (así como los de la reivindicación 1), se refieren a las propiedades físicas del compuesto reclamado. Por lo tanto, se solicita amablemente que se mantengan dentro del capítulo reivindicatorio.
- 2.5 Se eliminaron los términos indefinidos y/o imprecisos del capítulo reivindicatorio.
- 2.6 Se eliminaron los efectos del capítulo reivindicatorio.
- 2.7 Con respecto de la objeción de los términos generales, la Solicitante desea respetuosamente manifestar que estos términos son ampliamente conocidos por una persona versada en la materia y se encuentran debidamente definidos en el capítulo descriptivo.

Además, estas expresiones son fácilmente entendibles para una persona versada en la materia. Por lo tanto, amablemente creemos que las expresiones son claras y deben ser permitidas.

- 2.8 La antigua reivindicación 9 es ahora la nueva reivindicación 5.
- 2.9 Se modificó la antigua reivindicación 16 (nueva reivindicación 11) con el fin de definir el agente sustentante y eliminar las características de proceso allí presentes.
- 2.10 Se realizó la conversión de unidades de densidad al Sistema Internacional en la antigua reivindicación 14 (nueva reivindicación 10). Las antiguas reivindicaciones 16 y 24 fueron canceladas o modificadas.
- 2.11 Se modificó la antigua reivindicación 25 (nueva reivindicación 24) en donde se definió el tiempo de liberación del agente de tratamiento de pozo desde la microemulsión. Esta modificación se encuentra sustentada en los Párrafos 25 y 68 del capítulo descriptivo.
- 2.12 Se eliminaron las antiguas reivindicaciones 6 a 8, 13, 15, 18, 19.
- 2.13 El señor examinador afirma "que la descripción no es clara porque no se muestra un efecto técnico, dado que no hay ejemplos que muestren la resistencia a la compresión de las partículas porosas (...)". La solicitante desea manifestar respetuosamente su desacuerdo, ya que los Párrafos 0007 y 0008 del capítulo descriptivo hacen referencia a los compuestos de tratamiento de pozo de la técnica anterior y los inconvenientes de dichos compuestos, en particular la falla que exhibe la resistencia requerida. El Ejemplo 2 del Párrafo 00086 muestra la fuerza de los compuestos reclamados con respecto a los compuestos de la técnica anterior (Tabla 1).

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

- 2.14 Se realizó la conversión de unidades de presión y densidad en el capítulo descriptivo de acuerdo a las sugerencias del señor examinador. Se anexa junto a este memorial un nuevo capítulo descriptivo.

En cuanto a estas modificaciones, me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones de claridad y novedad planteadas por el examinador en su concepto técnico.

En consecuencia, nos permitimos informar que las nuevas reivindicaciones 1 a 12 se ajustan a las disposiciones del artículo 30 de la Decisión 486.

En cuanto al número de reivindicaciones, atentamente nos permitimos decir que no se adjunta tasa por reivindicaciones adicionales, toda vez que el nuevo capítulo reivindicatorio tiene menor número de cláusulas que el originalmente presentado y en esencia es el mismo objeto pero más limitado.

3. Novedad

El señor examinador establece en su concepto técnico que las antiguas reivindicaciones 1 a 27 carecen de novedad a la luz del documento US 2007/202318 (D1).

En este sentido, me permito decir que el artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que la invención se considera nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica. Si de acuerdo con el espíritu de la norma legal indicada, la invención no se considera como nueva si está “comprendida” en el estado de la técnica, dicha norma se está refiriendo, naturalmente, a la totalidad del invento y no a alguno o a algunos de los componentes. Para que la invención pierda su calidad de novedosa, es claro que ella, **TODA ELLA**, ha de estar contenida en el “conjunto de conocimientos existentes que son aplicables al proceso industrial” como define el estado de la técnica el Tribunal de justicia del Acuerdo de Cartagena (Proceso No. 6-IP-89, sentencia de 31 de octubre de 1989, publicada en Jurisprudencia del Tribunal de Justicia del Acuerdo de Cartagena, Tomo 11, BID-INTAL, Buenos Aires, 1994, página 60).

Lo anterior significa que, para que las razones que aduce ese despacho para desvirtuar la novedad fuesen ciertas, sería forzoso que se demostrara que la invención de mi mandante esté comprendida en el estado de la técnica de forma **TOTAL**, lo cual no sucede con la materia reclamada en las nuevas reivindicaciones.

Teniendo en cuenta lo anterior, es deseo de la solicitante presentar argumentos en contra de estas declaraciones, con el fin de demostrar que la invención reclamada en la presente solicitud posee características técnicas que no están contenidas en su totalidad en el estado de la técnica.

En este sentido, la solicitante quiere señalar que D1 describe métodos de agentes de sostén reclamando un compuesto que comprende un sustrato (o plantilla) sobre el que se recubre una carcasa (también referido como un recubrimiento o “segunda fase”, Párrafos 0027, 0038, 0070 y 0072). El sustrato o la plantilla puede ser alúmina (Párr. 0055) y la carcasa pueden ser una cerámica, tal como un óxido (Párrafo 0074). La carcasa de D1 “infiltra” el sustrato o reacciona con el sustrato (Párrafo 0072).

El señor examinador afirma que el Párr. 193 está dirigido a un área superficial reclamada, los Párrs. 173 y 193 se dirigen al volumen de poros reclamado y el Párr. 53 se dirige al diámetro reclamado. La solicitante desea manifestar su desacuerdo con lo anterior ya que, los Párrs. 0052 y 0053 hacen referencia a la resistencia al aplastamiento del agente de sostén y el diámetro de las partículas del agente de sostén.

El Párr. 0173 se refiere al tamaño de poro de la plantilla, **no a la cáscara**. Además, el párr. 0173 se refiere al tamaño de poro de la plantilla pre-calcinado. D1 se refiere a la plantilla y cáscara como materiales pre-calcinados. El material calcinado se conoce como “agente de sostén”. Así, No hay ningún indicio en D1 que el material calcinado tiene un volumen de poros entre 0,01 a 0,10 cc/g. **Además, el “área superficial media” de las partículas en el párr. 0193 se refiere a la plantilla pre-calcinada, no al área superficial del óxido metálico calcinado.**

Además, el señor examinador se basa en los Párrs. 107, 182 y 205 para abordar las limitaciones la reivindicación 4. Sin embargo, los párrafos mencionados por el señor examinador referencian el sustrato o la plantilla, **no la cáscara**. En cualquier caso, los párrafos refieren elementos pre-calcinados.

Ahora bien, mientras el párr. 0120 se refiere a la cáscara, los materiales listados ayudan a la sinterización. Por ejemplo, el inhibidor del crecimiento de grano se indica específicamente para ayudar a controlar el tamaño total del grano durante la sinterización. Ninguno de los párrafos se refieren a agentes de tratamiento que están adsorbidos en o dentro de un óxido de metal poroso calcinado.

Los Párrs. 0107 (dirigido al uso de los agentes de sostén “como los sistemas de suministro encapsulados para... Químicos...”), 0182 (dirigido a los aditivos para uso en la sinterización) y 0205 (dirigido al uso de los agentes de sostén para reemplazar cargas o agentes de refuerzo) no hacen hacer referencia a un compuesto para su introducción en un pozo que contiene un agente de tratamiento que se adsorbe en la superficie de un óxido metálico calcinado o absorbido en los espacios intersticiales del óxido metálico calcinado, y mucho menos un agente de tratamiento que se adsorbe en la superficie de o absorbida en los espacios intersticiales de un óxido de metal calcinado que se caracteriza por las propiedades reclamadas o en los porcentajes en peso o propiedades que se definen en las reivindicaciones de la presente invención.

De acuerdo con lo anterior, D1 no contiene todas y cada una de las características técnicas de la presente invención.

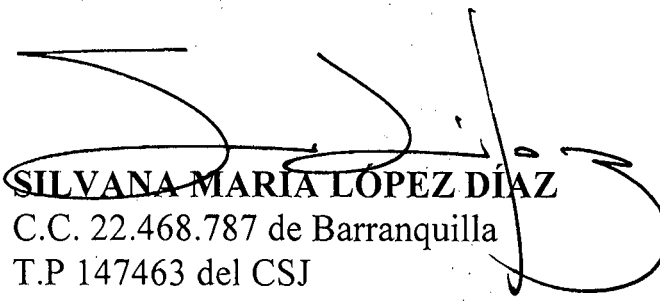
En este sentido, y siguiendo el Manual Andino de Patentes, la presente invención tal y como se encuentra definida en las nuevas reivindicaciones 1 a 12, tiene diferencias con el estado del arte e implicó un nivel inventivo durante su desarrollo, por lo cual debe ser considerada como novedosa e inventiva según las disposiciones de los artículos 16 y 18 de la Decisión 486.

4. 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 MARÍA LÓPEZ DÍAZ

C.C. 22.468.787 de Barranquilla

T.P 147463 del CSJ

notificaciones@clarkemodet.com.co

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

6

ANEXO

- Nuevo capítulo descriptivo
- Nuevo capítulo de reivindicaciones

SOLICITUD DE PATENTE

INVENTOR: D. V. SATYANARAYANAGUPTA

TÍTULO: COMPUESTOS PARA LIBERACIÓN CONTROLADA DE AGENTES
5 DE TRATAMIENTO DE POZOS

ESPECIFICACIÓN

Campo de la Invención

10

[0001] Los compuestos que contienen por lo menos un agente de tratamiento de pozo y un óxido de metal poroso calcinado se pueden utilizar en operaciones de tratamiento de pozo con el fin de liberar lentamente el tratamiento de pozo en el ambiente que
15 lo rodea.

Antecedentes de la Invención

[0002] Los fluidos producidos de pozos contienen normalmente una
20 mezcla compleja de componentes que incluyen hidrocarburos alifáticos, aromáticos, moléculas hetero-atómicas, sales aniónicas y catiónicas, ácidos, arenas, sedimentos y arcillas. La naturaleza de estos fluidos combinada con las condiciones severas de calor, presión, y turbulencia a las que se someten
25 frecuentemente, son factores que contribuyen a la formación de incrustaciones, formación de sal, depósito de parafina, emulsificación (agua en aceite y aceite en agua), formación de hidrato de gas, corrosión, precipitación de asfaltenos y formación de parafina en pozos de producción de crudo y/o gas y

7

equipo de superficie. Dichas condiciones, a su vez, reducen la permeabilidad de la formación subterránea y así reducen la productividad del pozo. Adicionalmente, dichas condiciones acortan el tiempo de vida del equipo de producción. Con el fin de
5 limpiar los depósitos de pozos y el equipo es necesario detener la producción lo que consume tiempo y es costoso.

[0003] Se utilizan frecuentemente agentes de tratamiento de pozo en pozos de producción para evitar los efectos perjudiciales
10 provocados por dichos depósitos y precipitados. Por ejemplo, la incrustación en la formación (así como también en líneas de producción de fondo de pozo) se controla frecuentemente mediante el uso de inhibidores de incrustación.

15 [0004] Se conocen diversos métodos en la técnica para introducir agentes de tratamiento de pozo en pozos de producción. Por ejemplo, un agente de tratamiento de pozo líquido puede ser forzado hacia la formación mediante la aplicación de presión hidráulica de la superficie que empuja el agente de tratamiento
20 hacia la zona objetivo. En la mayoría de los casos, dichos tratamientos se realizan en presiones de inyección de fondo de pozo por debajo de la formación de presión de fractura. Alternativamente, el método de suministro puede consistir de colocar un agente sólido de tratamiento de pozo en la formación
25 de producción en conjunto con la operación hidráulica de fracturamiento. Este método se prefiere frecuentemente debido a que pone el agente de tratamiento en contacto con los fluidos

contenidos en la formación antes que dichos fluidos ingresen al pozo en donde se encuentran comúnmente efectos perjudiciales.

[0005] Una desventaja principal de dichos métodos es la
5 dificultad de liberar el agente de tratamiento de pozo en el pozo durante un periodo sostenido. Como resultado, los tratamientos se pueden llevar a cabo repetidamente para asegurar que el nivel requerido de agente de tratamiento esté presente continuamente en el pozo. Dichos tratamientos resultan en pérdida de los ingresos
10 de producción debido al tiempo de inactividad.

[0006] Por lo tanto los métodos de tratamiento han buscado introducir agentes de tratamiento de pozo en pozos de crudo y/o gas en donde el agente de tratamiento se puede liberar durante un
15 periodo sostenido y en donde no es necesaria la atención continua de los operadores durante periodos prolongados.

[0007] La Patente Estadounidense No. 7,491,682 y la Patente Estadounidense No. 7,493,955 describen métodos para tratar un
20 pozo mediante el uso de un compuesto que contiene un agente de tratamiento de pozo adsorbido en materiales portadores sólidos de alta área de superficie. Dichos compuestos se pueden utilizar para la liberación lenta de agentes de tratamiento de pozo en la formación y los ambientes. Estos se han utilizado en diversas
25 formaciones que incluyen formaciones de aguas profundas, gas de baja permeabilidad y de metano de lecho de carbón. La Patente Estadounidense No. 7,686,081 y la Publicación de Patente

Estadounidense No. 2010/0175875 describen, recargar dichas partículas una vez se agotan.

[0008] Sin embargo, dichos compuestos, tienen frecuentemente un
5 inconveniente inherente en que no exhiben la resistencia
requerida de los agentes sustentantes y así usualmente se pueden
mezclar en menos de 10% en peso del agente sustentante en la
fractura o el tratamiento de control de arena. Las cargas mayores
resultan en trituración de los compuestos lo que se traduce en
10 una pérdida de conductividad de paquete.

[0009] Por lo tanto se presenta una necesidad para el desarrollo
de compuestos de tratamiento de pozo que exhiben la fuerza de un
agente sustentante y aún se caracterizan por una alta área de
15 superficie con el fin que se pueda aumentar la carga del
compuesto en un paquete de agente sustentante.

Resumen de la Invención

20 [00010] Se puede utilizar un compuesto de tratamiento de pozo en
la estimulación de un pozo al ser introducido en una formación
subterránea o en el pozo que penetra la formación subterránea. El
compuesto de tratamiento de pozo exhibe la fuerza de un agente
sustentante convencional que aún permite la liberación lenta de
25 uno o más agentes de tratamiento de pozo en la formación y/o el
pozo. En algunos casos, el compuesto de tratamiento de pozo se
puede utilizar como el agente sustentante per se.

[00011] El compuesto de tratamiento de pozo se puede utilizar en tratamientos de estimulación como un componente de un fluido de fracturamiento o fluido para tratar con ácido, tal como un fluido para tratar con ácido la matriz. El compuesto tiene aplicabilidad particular en fluidos de terminación que contienen soluciones salinas de bromuro de zinc, bromuro de calcio, cloruro de calcio y bromuro de sodio. Dichos fluidos se pueden introducir en el espacio anular del pozo y, cuando se desee, se enjuaga con agua producida.

10

[00012] El compuesto de tratamiento de pozo tiene un sustrato poroso calcinado de tamaño de la escala de los nanómetros (adsorbente) de alta área de superficie en el que se aplica el agente de tratamiento de pozo. Cuando se utiliza en crudo, gas o pozo geotérmico o una formación subterránea penetrada por dicho pozo, el agente de tratamiento de pozo se libera lentamente del adsorbente y se puede liberar lentamente en un paquete de agente sustentante.

15

[00013] Los sustratos adecuados son óxidos de metal calcinados e incluyen alúmina, óxido de zirconio y óxido de titanio.

20

[00014] En una realización particularmente preferida, los compuestos de la invención se utilizan en pozos con el fin de inhibir la formación de incrustaciones, controlar la formación de incrustaciones o retardar la liberación de inhibidores de incrustación en el pozo. Por ejemplo, el compuesto se puede utilizar en los servicios de terminación o producción. Los

25

11

compuestos de la invención se pueden utilizar en el pozo para retirar contaminantes indeseados desde o controlar la formación de contaminantes indeseados en el equipo de superficie tubular dentro del pozo.

5

Breve Descripción de los Dibujos

[00015] Con el fin de entender más completamente los dibujos mencionados en la descripción detallada de la presente invención,
10 se presenta una breve descripción de cada dibujo, en los que:

[00016] La FIGURA 1A y la FIGURA 1B son perfiles de liberación de un inhibidor de incrustaciones en un compuesto de gran fuerza que contiene adsorbentes de alúmina porosa entre 0 a 2,500 volúmenes
15 de poro y 0 a 10,000 volúmenes de poro, respectivamente.

[00017] La FIGURA 2 es un perfil de liberación de un inhibidor de incrustaciones en compuestos de gran fuerza que contienen alúmina porosa adsorbente de varios diámetros entre 0 a 2,000 volúmenes
20 de poro.

[00018] La FIGURA 3 es un perfil de liberación de un inhibidor de incrustaciones en compuestos de gran fuerza que contienen alúmina porosa adsorbente de varios diámetros utilizando un paquete de
25 arena utilizando 50% de las partículas como en la FIGURA 2.

[00019] La FIGURA 4A y la FIGURA 4B son perfiles de liberación de un inhibidor de incrustaciones en compuestos de gran fuerza que

contienen adsorbentes de alúmina porosa de varios diámetros y tamaños entre 0 a 4,000 volúmenes de poro y 0 a 10,000 volúmenes de poro, respectivamente.

5 Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

[00020] El compuesto de tratamiento de pozo para uso en el tratamiento de pozos o una formación subterránea se caracteriza por un sustrato poroso calcinado preparado de material de tamaño de la escala de los nanómetros en el que se puede adsorber por lo menos un agente de tratamiento de pozo.

[00021] La porosidad y permeabilidad del sustrato poroso calcinado es tal que el agente de tratamiento de pozo también se puede absorber en los espacios intersticiales del sustrato poroso. Típicamente, el área de superficie del sustrato poroso calcinado está entre aproximadamente 1 m²/g a aproximadamente 10 m²/g, preferiblemente entre aproximadamente 1,5 m²/g a aproximadamente 4 m²/g, el diámetro del sustrato poroso calcinado está entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 mm, preferiblemente entre de aproximadamente 150 a aproximadamente 1780 micrómetros, y el volumen de poro del sustrato poroso calcinado está entre de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,10 cc/g.

[00022] El agente de tratamiento de pozo es de manera general capaz de ser disuelto en un índice generalmente constante durante un periodo extendido en el agua de fluido acuoso o contenido de líquido de hidrocarburo en la formación subterránea.

[00023] Típicamente, la gravedad específica del compuesto de tratamiento de pozo es menor de o igual a 3,75 g/cc.

5 [00024] El óxido de metal poroso es típicamente esférico e insoluble en fluidos de pozo bajo condiciones subterráneas, tal como a temperaturas menores de aproximadamente 250°C y presiones menores de aproximadamente 80 MPa.

10 [00025] El sustrato poroso puede ser un óxido de metal, tal como alúmina, óxido de zirconio y óxido de titanio. Típicamente, el sustrato poroso es alúmina.

[00026] El adsorbente se puede preparar al:

15

(a) mezclar un óxido de metal hidrosol (tal como hidrosol de óxido de aluminio) que contiene un hidrato de óxido de metal o metal activado (tal como alúmina activada) y un componente aditivo seleccionado de carbono (tal como negro de humo) o un
20 material orgánico natural de alto peso molecular (tal como harina de madera y almidón) que es insoluble en solución acuosa hasta una temperatura de 50° C y carbono con una solución de base hidrolizable para formar una mezcla;

25 (b) introducir la mezcla en forma dispersa en un líquido inmiscible en agua que tiene una temperatura de aproximadamente 60° a 100° C, por la que se forman las partículas de gel;

14

(c) madurar las partículas de gel en el líquido a la temperatura y posteriormente en una base acuosa, tal como una solución acuosa de amoniaco;

5 (d) recuperar las partículas maduras; y luego

(e) calcinar las partículas recuperadas. Durante calcinación, se retira el componente aditivo. Las partículas calcinadas tienen una densidad aparente menor cuando el
10 componente aditivo está presente durante calcinaciones que cuando el componente aditivo no está presente. Típicamente, la densidad aparente del compuesto de tratamiento de pozo está entre aproximadamente 1201,39 a aproximadamente 2402,77 kg/m³.
Adicionalmente, la combustión del componente aditivo durante las
15 calcinaciones del hidrosol resulta en la formación de poros de óxido de metal calcinado.

[00027] El hidrosol de óxido de metal puede contener opcionalmente una sustancia que contiene sílice que en su forma
20 no soluble seco-precipita con las partículas de óxido de metal. La sustancia que contiene sílice es preferiblemente un sílice de baja densidad, tal como aquella preparada mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio en llama de oxihidrógeno y conocido bajo la designación de sílice pirogénico.

25

[00028] En una realización, se puede preparar adsorbente de óxido de metal esférico de un hidrosol de óxido de metal concentrado de un valor de pH en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente

5 que, a su vez, se prepara al disolver metal en ácido clorhídrico y/o cloruro de metal en solución acuosa o al disolver hidroxycloruro de metal en agua, cuya concentración se ajusta de tal manera que el óxido de metal derivado de las cantidades son
5 de 15 a 35% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso de la masa de partículas de calcinadas. El hidrato de óxido de metal y/o metal activado, preferiblemente de un diámetro de partícula promedio de máximo 10 μ , luego se agrega al hidrosol en una cantidad de tal manera que el óxido de metal contiene cantidades
10 de 65 a 85% en peso, preferiblemente 70 a 80% en peso de las partículas calcinadas. Opcionalmente, se puede agregar sílice pirogénico al hidrosol de tal manera que el contenido de SiO₂ de las partículas calcinadas asciende de 10 a 40% en peso. Luego se puede agregar una harina de madera media-dura a suave a la
15 mezcla, la harina de madera se muele a un tamaño de partícula más fino de tal manera que está presente en una cantidad de 5 a 35% en peso, preferiblemente 10 a 25% en peso con relación a la masa de partículas calcinadas. La harina de madera que contiene hidrosol luego se puede mezclar con una solución acuosa
20 concentrada de hexametenotetramina y luego se pulveriza o se deja caer en una columna cargada con el aceite mineral de una temperatura de 60° C a 100° C. Las partículas de gel luego se dejan permanecer a la temperatura de precipitación para un periodo de 4 a 16 horas; después de eso las partículas de gel se
25 maduran durante 2 a 8 horas en solución de amoníaco acuoso, se lavan con agua, se secan de 100° C a 150° C, o preferiblemente de aproximadamente 120° C a aproximadamente 200° C, se precalientan

de 250° C a 400° C y se calcinan a una temperatura de 600° C a aproximadamente 1000° C.

[00029] Los métodos alternativos para elaborar óxido de metal adsorbente se describen adicionalmente en la Patente Estadounidense No. 4,013,587, incorporada aquí mediante referencia.

[00030] En una realización preferida, cuando el óxido de metal adsorbente es alúmina adsorbente, el adsorbente se puede preparar al hidrolizar alcóxidos de aluminio para producir alúmina de tamaño de la escala de los nanómetros, secado para retirar agua y luego introducir el aluminio seco en una forma dispersa en un aceite a una temperatura de aproximadamente 60° a 100° C, por lo que se forman partículas de gel. Las partículas de gel luego se maduran en el líquido y posteriormente en una solución acuosa de amoníaco, se recuperan y luego calcinan. Se puede producir alúmina de tamaño de la escala de los nanómetros que tiene un diámetro promedio en el rango de aproximadamente 0,4 nm a aproximadamente 1 nm.

[00031] La cantidad de agente de tratamiento de pozo en el compuesto es normalmente de aproximadamente 1 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 14 a aproximadamente 40 por ciento en peso.

[00032] El agente de tratamiento de pozo es preferiblemente soluble en agua o soluble en hidrocarburos alifáticos y

aromáticos. Cuando se produce fluido, el agente de tratamiento de pozo se puede desorber en su líquido solubilizante respectivo. Por ejemplo, cuando un tratamiento de pozo sólido es un inhibidor para incrustaciones, corrosión, sales o acción biocida, el agente de tratamiento puede desorber en agua producida. En la ausencia de flujo de agua, el agente de tratamiento de pozo puede permanecer intacto en el adsorbente sólido. Como otro ejemplo, los inhibidores sólidos para parafina o asfalteno pueden desorber en la fase de hidrocarburo del fluido producido.

10

[00033] En una realización preferida, el agente de tratamiento de pozo puede ser por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de agentes desemulsionantes (agua en aceite y aceite en agua), inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustación, inhibidores de parafina, inhibidores de hidrato de gas, inhibidores de formación de sal y dispersantes asfalteno así como también mezclas de los mismos.

15

[00034] Adicionalmente, otros agentes de tratamiento adecuados incluyen agentes espumantes, secuestrantes de oxígeno, biocidas y tensoactivos así como también otros agentes en donde se desea la liberación lenta en el pozo de producción.

20

[00035] La adsorción del agente de tratamiento de pozo en el adsorbente reduce (o elimina) la cantidad de agente de tratamiento de pozo requerida para estar en la solución. Debido a que el agente de tratamiento de pozo es adsorbente en un

25

18

sustrato, solo una cantidad pequeña de agente de tratamiento de pozo se puede liberar en el medio acuoso.

[00036] El agente de tratamiento de pozo es preferiblemente un material líquido. Si el agente de tratamiento de pozo es un sólido, este se puede disolver en un solvente adecuado, haciendo así un líquido.

[00037] Los compuestos definidos aquí se utilizan en composiciones de tratamiento de pozo tal como fluidos utilizados para el tratamiento de pozos de gas o pozos de crudo en donde se desea inhibir la formación de contaminantes indeseados, controlar la formación de contaminantes indeseados o retardar la liberación de contaminantes indeseados en el pozo. Por ejemplo, el compuesto se puede utilizar en servicios de terminación o producción. Los compuestos de la invención se pueden utilizar en el pozo para retirar contaminantes indeseados de o controlar la formación de contaminantes indeseados en el equipo de superficie tubular dentro del pozo.

20

[00038] En una realización preferida, el compuesto de tratamiento de pozo de la invención inhibe efectivamente, controla, evita o trata la formación de formaciones de incrustaciones inorgánicas que se depositan en formaciones subterráneas, tal como pozos, pozos de crudo, pozos de gas, pozos de agua y pozos geotérmicos. Los compuestos de la invención son particularmente eficaces en el tratamiento de incrustaciones de sales de calcio, bario, magnesio y similares, que incluyen incrustaciones de sulfato de bario,

25

sulfato de calcio, y carbonato de calcio. Los compuestos pueden tener aplicabilidad adicional en el tratamiento de otras incrustaciones inorgánicas, tal como sulfuro de zinc, sulfuro de hierro, etc.

5

[00039] El compuesto de tratamiento de pozo también se puede utilizar para controlar y/o evitar la formación indeseada de sales, parafinas, hidratos de gas, asfaltenos así como también corrosión en formaciones o en equipo de superficie.

10 Adicionalmente, otros agentes de tratamiento adecuados incluyen agentes espumantes, secuestrantes de oxígeno, biocidas, emulsificantes (agua en aceite y aceite en agua) y tensoactivos así como también se pueden emplear otros agentes con el adsorbente cuando se desea liberar lentamente dichos agentes en
15 el pozo de producción.

[00040] Los inhibidores de incrustación adecuados son inhibidores de incrustación aniónicos.

20 [00041] Los inhibidores de incrustación preferidos incluyen materiales ácidos fuertes tal como un ácido fosfónico, ácido fosfórico o un ácido fosforoso, ésteres de fosfato, ácidos de fosfonato/fosfónico, los diversos ácidos amino poli carboxílicos, agentes quelantes, e inhibidores poliméricos y sales de los
25 mismos. Se incluyen organofosfonatos, organofosfatos y ésteres de fosfato así como también los ácidos y sales correspondientes de los mismos.

[00042] Los inhibidores de incrustación del tipo ácido de fosfonato/fosfónico se prefieren frecuentemente en claridad de su efectividad para controlar las incrustaciones en una concentración relativamente baja. Los inhibidores de incrustación poliméricos, tal como poliacrilamidas, sales de copolímero de acrilamido-metil propanosulfonato/ácido acrílico (AMPS/AA), copolímero maleico fosfinado (PHOS/MA) o la sal de sodio de ter polímeros de ácido polimaleico /ácido acrílico/acrilamido-metil propano (PMA/AMPS), también son inhibidores de incrustación efectivos. Se prefieren sales de sodio.

[00043] Son adicionalmente útiles, especialmente para soluciones salinas, agentes quelantes, que incluyen ácido dietileno triaminepentametileno fosfónico y ácido etilenodiaminetetra acético.

[00044] El agente de tratamiento de pozo puede ser adicionalmente de los fructanos o derivados fructano, tal como derivados inulinae inulina, como se describe en la Publicación de Patente Estadounidense No. 2009/0325825, aquí se incorporan mediante referencia.

[00045] Los agentes desemulsionantes de ejemplo que son útiles incluyen, pero no se limitan a, polímeros de condensación de óxidos alquileo y glicoles, tal como polímeros de condensación de óxido de etileno y óxido de propileno de di-propilenglicol así como también trimetilol propano; y resinas formaldehído de fenol sustituido alquilo, diepóxidos bis-fenilo, y ésteres y diésteres

de dichos productos di-funcionales. Se prefieren especialmente como demulsificantes no iónicos las resinas de formaldehído de fenoloxialquilado, aminas y poliaminas oxialquiladas, poliéteres oxialquiladas di-epoxidadas, etc. Los demulsificantes aceite en
5 agua adecuados incluyen cloruro cuaternario de metil poli trietanolamina, ácido de melaminacoloide, poli acrilamidaaminometilada etc.

[00046] Los inhibidores de parafina útiles para la práctica de la
10 presente invención incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de etileno/vinil acetato, acrilatos (tal como ésteres de poliacrilato y ésteres de metacrilato de alcoholes grasos), y olefina/ésteres maleicos.

15 [00047] Los inhibidores de corrosión de ejemplo útiles para la práctica de la invención incluyen pero no se limitan a imidazolinas grasas, piridinas alquilo, alquil piridinas cuaternarias, aminas grasas cuaternarias y sales de fosfato de imidazolinas grasas.

20 [00048] Los químicos o inhibidores que tratan el hidrato de gas que son útiles para la práctica de la presente invención incluyen pero no se limitan a polímeros y homopolímeros y copolímeros vinil pirrolidona, vinil caprolactam y amina basada en
25 inhibidores de hidrato tal como aquellos descritos en la Publicación de Patente Estadounidense Nos. 2006/0223713 y 2009/0325823, los cuales se incorporan aquí mediante referencia.

[00049] Los químicos para tratar asfalto de ejemplo incluyen pero no se limitan homopolímeros y copolímeros de éster graso (tal como polímeros y copolímeros de ésteres grasos de ácido acrílico y metacrílico) y mono oleato de sorbitan.

5

[00050] Los agentes espumantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, sulfatos oxialquilados o sulfatos de alcohol etoxilados, o mezclas de los mismos.

10 [00051] Los tensoactivos de ejemplo incluyen tensoactivos catiónicos, anfotéricos, aniónicos y no iónicos. Se incluyen como tensoactivos catiónicos aquellos que contienen una unidad estructural de amonio cuaternario (tal como una amina cuaternaria lineal, una amina cuaternaria de bencilo o un haluro de amonio

15 cuaternario), una unidad estructural de sulfonio cuaternario o una unidad estructural de fosfonio cuaternario o mezclas de los mismos. Los tensoactivos adecuados que contienen un grupo cuaternario incluyen haluro de amonio cuaternario o amina cuaternaria, tal como cloruro de amonio cuaternario o un bromuro

20 de amonio cuaternario. Se incluyen como tensoactivos anfotéricos los glicinatos, amfoacetatos, propionatos, betáinas y mezclas de los mismos. El tensoactivo catiónico o anfotérico puede tener una cola hidrófoba (que puede ser saturada o no saturada) tal como una longitud de cadena de carbono C_{12} - C_{18} . Adicionalmente, la cola

25 hidrófoba puede obtenerse de un aceite natural de plantas tal como una o más de aceite de coco, aceite de colza y aceite de palma.

[00052] Los tensoactivos preferidos incluyen cloruro de N,N,N-trimetil-1-octadecamonio: cloruro de N,N,N-trimetil-1-hexadecamonio; y cloruro de N,N,N-trimetil-1-soyaamonio, y mezclas de los mismos. Los tensoactivos aniónicos adecuados son sulfonatos (como xileno sulfonato de sodio y naftaleno sulfonato de sodio), fosfonatos, etoxisulfatos y mezclas de los mismos.

[00053] Los secuestrantes de oxígeno de ejemplo incluyen triazinas, maleimidias, formaldehídos, aminas, carboxamidas, compuestos alquilcarboxilo-azo, compuestos cumino-peróxido y derivados amino y morfolino, derivados morfolino y piperazina, óxidos amina, alcanos laminas, poliaminas aromáticas y alifáticas.

[00054] El compuesto de la invención no requiere cantidades excesivas de agentes de tratamiento de pozo. La cantidad de agente de tratamiento de pozo en el compuesto es la cantidad suficiente para efectuar el resultado deseado sobre un periodo sostenido y puede ser tan bajo como 1 ppm. De manera general, la cantidad de agente de tratamiento de pozo en el compuesto es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 (preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2) por ciento en peso con base en el peso total del compuesto.

[00055] Cuando se coloca en un pozo, el agente de tratamiento de pozo se disuelve lentamente a un índice generalmente constante durante un periodo extendido en el agua o los hidrocarburos que están contenidos en la formación y/o el pozo. El compuesto por lo tanto permite un suministro continuo del agente de tratamiento de

pozo en el área objetivo. De manera general, el tiempo de vida de un tratamiento único utilizando el compuesto de la invención está entre seis y doce meses y puede tener un exceso de 3 años dependiendo del volumen de agua o hidrocarburos producidos en el pozo de producción y la cantidad de agente de tratamiento de pozo 5 unido al óxido de metal poroso calcinado.

[00056] La adsorción del agente de tratamiento de pozo en el óxido de metal poroso y en los espacios intersticiales del óxido 10 reduce (o elimina) la cantidad de agente de tratamiento de pozo requerida para estar en la solución. En claridad de la interacción física entre el agente de tratamiento de pozo y óxido de metal poroso, solo se puede liberar una cantidad pequeña del agente de tratamiento de pozo en el medio acuoso o de 15 hidrocarburo.

[00057] Por ejemplo, cuando el agente de tratamiento de pozo es un inhibidor de incrustaciones, la cantidad de inhibidor de incrustaciones liberada del compuesto es la cantidad requerida 20 para evitar, o por lo menos reducir sustancialmente el grado de, formación de incrustaciones. Para la mayor parte de aplicación, la cantidad de inhibidor de incrustaciones liberada del compuesto de tratamiento de pozo puede ser tan baja como 0,1 ppm. Los costos de operación por lo tanto se disminuyen 25 significativamente.

[00058] Cuando el fluido de yacimiento petrolífero pasa a través o circula alrededor de los compuestos de tratamiento de pozo, el

25

agente de tratamiento de pozo desorbe lentamente. Al hacer esto, los compuestos se caracterizan por capacidades de liberación de tiempo. La desorción gradual de los agentes de tratamiento de pozo asegura que están disponibles para fluidos producidos se durante periodos extendidos, típicamente se extienden durante periodos mayores de un año y incluso tanto como cinco años. Típicamente la concentración resultante del agente de tratamiento de pozo en el pozo está entre aproximadamente 1 a aproximadamente 50 ppm y puede ser tan bajo como 1 ppm. Dichas cantidades pequeñas de agente de tratamiento de pozo pueden ser suficientes para hasta 1,000 volúmenes de poro.

[00059] Los compuestos de la Invención se pueden emplear con fluidos de portador o tratamiento con el fin de facilitar la colocación del compuesto a una ubicación deseada dentro de la formación. A este respecto, se puede utilizar cualquier fluido portador adecuado para transportar el compuesto. Las composiciones de tratamiento de pozo que contienen el compuesto se pueden gelificar o no gelificar. En una realización, los compuestos de tratamiento de pozo descritos aquí se pueden introducir o bombear en un pozo como partículas neutralmente flotantes en, por ejemplo, un fluido portador de solución saturada de cloruro de sodio o un fluido portador que es cualquier otra solución salina de terminación o de reacondicionamiento conocida en la técnica. Los fluidos portadores incluyen o se pueden utilizar en combinación con fluidos que tienen agentes gelificantes, agentes de entrecruzamiento, trituradores de gel, tensoactivos, agentes

28

espumantes, des-emulsificantes, reguladores, estabilizantes de arcilla, ácidos, o mezclas de los mismos.

[00060] El fluido portador puede ser una solución salina (tal como una solución saturada de cloruro de potasio o solución de cloruro de sodio), agua salada, agua fresca, un hidrocarburo líquido, o un gas tal como nitrógeno o dióxido de carbono. La cantidad de compuesto presente en la composición de tratamiento de pozo está típicamente entre de aproximadamente 15 ppm a aproximadamente 100,000 ppm dependiendo de la severidad del depósito de incrustaciones. Las composiciones adecuadas incluyen fluidos de fracturamiento, fluidos de terminación, composiciones para tratar con ácido, etc.

[00061] Las composiciones de tratamiento de pozo que contienen los compuestos se pueden utilizar en operaciones de tratamiento cerca al pozo en la naturaleza (que afectan las regiones cerca al pozo) y se pueden dirigir hacia mejorar la productividad del pozo y/o controlar la producción de agente sustentante de fractura o formación de arena. Los ejemplos particulares incluyen paquetes de grava y, paquetes de fractura y paquetes de agua. Más aún, se pueden emplear dichas partículas solas como un particulado de fractura de agente sustentante/control de arena, o en mezclas en cantidades y con tipos de materiales de agente sustentante de fractura/control de arena, tal como fractura convencional o particulado de control de arena. En dichas aplicaciones, el compuesto se puede utilizar en conjunto con un agente sustentante o particulado de control de arena.

27

[00062] Dichos agentes sustentantes o particulados de control de arena pueden ser un material particulado convencional empleado en operaciones de fracturamiento hidráulico o control de arena, por ejemplo, arena ((que tiene una gravedad específica evidente (ASG), API RP 60, de 2,65)) o bauxita (que tiene un ASG de 3,55). Alternativamente, el agente sustentante o particulado de control de arena puede ser "relativamente ligero", definido como un particulado que tiene un ASG (API RP 56) que es menor de aproximadamente 2,45, más preferiblemente menor de o igual a 2,0, incluso más preferiblemente menor de o igual a 1,75, más preferiblemente menor de o iguales a 1,25. Se pueden seleccionar dichos tipos diferentes de particulados, por ejemplo, para lograr una mezcla de diferentes gravedades específicas o densidades con relación al fluido portador seleccionado. Por ejemplo, se puede seleccionar una mezcla de tres partículas diferentes para uso en un tratamiento de fractura de agua para formar una mezcla de particulados de tratamiento de pozo que tienen tres gravedades específicas diferentes, tal como un ASG del primer tipo de partícula de aproximadamente 1 a menos de aproximadamente 1,5; un ASG del segundo tipo de partícula de más de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,0; y ASG del tercer tipo de partícula de aproximadamente mayores de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0; o en una realización específicos los tres tipos de partículas tienen gravedades específicas respectivas de aproximadamente 2,65, aproximadamente 1,7 y aproximadamente 1,2. En un ejemplo, por lo menos uno de los tipos de particulados de tratamiento de pozo seleccionados se puede seleccionar para flotar

sustancialmente neutro en el portador seleccionado o fluido de tratamiento.

[00063] En algunos casos, la composición de tratamiento de pozo
5 puede contener entre de aproximadamente 1 a aproximadamente 99%
en peso de agente sustentante.

[00064] En otros casos, el compuesto definido aquí que es
suficientemente fuerte a altas presiones se utiliza como un
10 agente sustentante en operaciones de fracturamiento hidráulico
que incluyen temperaturas en exceso de 250° C y presiones en
exceso de 80 MPa.

[00065] Por ejemplo, cuando se utiliza en tratamientos de
15 fracturamiento hidráulico y/o control de arena, el particulado
poroso se puede seleccionar con el fin de exhibir resistencia a
la trituración bajo condiciones tan altas como 68,95 MPa de
presión de cierre, API RP 56 o API RP 60, de manera general entre
de aproximadamente 1,72 a aproximadamente 55,16 MPa de presión de
20 cierre.

[00066] Los compuestos de la invención son particularmente
efectivos en fracturamiento hidráulico así como también fluidos
de control de arena tal como agua, solución salina, lechada tal
25 como tratamientos de fractura de lechada en concentraciones
relativamente bajas para lograr fracturas de monocapa parciales,
fluidos de gel de polímero de baja concentración (lineal o
entrecruzado), espumas (con gas) fluido, gas líquido tal como

tratamientos de fractura de dióxido de carbono líquido para penetración más profunda de agente sustentante, tratamientos para zonas sensibles al agua, y tratamientos para pozos de almacenamiento de gas.

5

[00067] Cuando se utiliza en fracturamiento hidráulico, el compuesto se puede inyectar en una formación subterránea en conjunto con un fluido de fracturamiento hidráulico a presiones suficientemente altas para provocar la formación o alargamiento de las fracturas. Debido a que los particulados pueden soportar 10 temperaturas mayores de aproximadamente 370°C y presiones de cierre mayores de aproximadamente 55,16 MPa, se pueden emplear como particulado de agente sustentante. Alternativamente, el compuesto se puede emplear en conjunto con un agente sustentante 15 convencional. Debido a que el particulado poroso del compuesto es insoluble, el compuesto puede continuar funcionando como un agente sustentante incluso después que el agente de tratamiento de pozo se ha lixiviado completamente del compuesto.

20 [00068] Los fluidos que contienen los compuestos de tratamiento de pozo se pueden utilizar para optimizar geometrías de fractura hidráulica y mejorar la productividad del pozo. Como un ejemplo, se pueden utilizar los fluidos para lograr aumento de la longitud de fractura apuntalada en formulaciones de gas relativamente 25 estrechas. La elección de los diferentes materiales de particulado y cantidades de los mismos a emplear en dichas mezclas se puede hacer con base en una o más consideraciones de tratamiento de pozo que incluyen, pero no se limitan a, objetivos

de tratamiento de pozo, tal como para el control de arena y/o para creación de fracturas apuntaladas, características de fluido de tratamiento de pozo, tal como gravedad específica evidente y/o reología de fluido portador, condiciones de formación y pozo tal como profundidad de formación, porosidad de formación/permeabilidad, presiones de cierre de formación, tipo de optimización deseada para geometría de partícula dos puestos pozo abajo tal como longitud optimizada de apuntalado de paquete fractura, altura optimizada de paquete de control de arena, paquete optimizado de fractura y/o conductividad de paquete de control de arena y combinaciones de los mismos. El fluido de fracturamiento, que se va a utilizar con el compuesto, exhibe alta viscosidad, con el fin de ser capaz de llevar volúmenes efectivos uno o más agentes sustentantes. Este puede incluir geles acuosos y geles de hidrocarburo.

[00069] El compuesto se puede emplear ventajosamente en gas licuificado y fluidos portadores de gas espumado, tal como CO₂ líquido, CO₂/N₂, y N₂ espumado en sistemas con base en CO₂. A este respecto, las características de trabajo de fracturamiento con base en CO₂ líquido, tal como cantidades de agente sustentante, tamaños de agente sustentante, metodologías de mezclado y bombeo, utilizando materiales cerámicos porosos relativamente ligeros que pueden ser iguales cuando se emplean para agentes sustentantes convencionales.

[00070] Adicionalmente, se puede llevar a cabo una operación de paquete de grava en un pozo que penetra una formación subterránea

para evitar o reducir sustancialmente la producción de formación de partículas en el pozo de la formación durante la producción de la formación de fluidos. La formación subterránea se puede completar con el fin de estar en comunicación con el interior del pozo mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica, por ejemplo mediante perforaciones en un pozo entubado, y/o mediante una sección de agujero abierto. Se puede poner un ensamble de tamiz tal como se conoce en la técnica o de otra forma se dispone dentro del pozo de tal manera que por lo menos una parte del ensamble de tamiz se dispone en forma adyacente a la formación subterránea. Luego se puede introducir una suspensión que incluye el compuesto y un fluido portador en el pozo y se pone adyacente a la formación subterránea mediante circulación o cualquier otro método adecuado con el fin de formar un empaque permeable a los fluidos en un área anular entre el exterior del tamiz y el interior del pozo que es capaz de reducir o evitar sustancialmente el pasaje de formación de partículas desde la formación subterránea en el pozo durante la producción de fluidos de la formación, mientras que al mismo tiempo permite el pasaje de formación de fluidos desde la formación subterránea a través del tamiz en el pozo. Es posible que la suspensión pueda contener todo o solo una parte del compuesto; el balance de la suspensión puede ser otro material, tal como un particulado de paquete de grava convencional.

[00071] Como una alternativa para utilizar un tamiz, el compuesto se puede utilizar en cualquier método en el que un paquete de material particulado se forma dentro de un pozo que es permeable

32

a los fluidos producidos de un pozo, tal como crudo, gas, o agua, pero que evita sustancialmente o reduce la producción de materiales de formación, tal como arena de formación, de la formación en el pozo. Dichos métodos pueden o no emplear un tamiz de paquete de grava, se puede introducir a un pozo a presiones por debajo, en o por encima de la presión de fractura de la formación, tal como paquete de fractura, y/o se puede emplear en conjunto con resinas tal como resinas de consolidación de arena si así se desea.

10

[00072] El compuesto es normalmente suficientemente fuerte que se va a utilizar como un agente sustentante durante una operación de fracturamiento hidráulico a altas presiones. Estos se pueden utilizar en conjuntos con otros agentes de tratamiento de pozo que incluyen materiales no porosos de agente sustentante, tal como arena.

15

[00073] Cuando se utiliza en fracturamiento, el fluido puede o no contener un agente sustentante.

20

[00074] En otra realización, el óxido de metal poroso calcinado del compuesto se puede reactivar o recargar con el agente de tratamiento de pozo después que se ha agotado por lo menos una parte del agente de tratamiento de pozo. Dichos procesos se describen en la Patente Estadounidense No. 7,686,081 y Publicación de Patente Estadounidense No. 2010/0175875, las cuales se incorporan aquí mediante referencia.

25

[00075] En este procedimiento, se puede inyectar una carga inicial del compuesto en el agujero de pozo en un método convencional, si es para fracturamiento o para paquete de grava. Dichos métodos convencionales incluyen tratamiento intensivo, inyección continua, o bombeo a alta presión, por ejemplo. La matriz pozo abajo formada dentro de la formación después de la carga inicial está comprendida del agente de tratamiento de pozo en un adsorbente insoluble en agua como parte de la matriz de arena.

10

[00076] Para paquete de grava en un método de control de arena, el compuesto se pone adyacente a una formación subterránea para formar una matriz permeable a los fluidos capaz de reducir o evitar sustancialmente el pasaje de formación de partículas de la formación subterránea en el agujero de pozo mientras al mismo tiempo permite el pasaje de formación de fluidos de la formación subterránea en el agujero de pozo.

15

[00077] Cuando se emplea un dispositivo de tamiz, el dispositivo de tamiz se pone en el pozo antes de inyección del compuesto. La mezcla se inyecta de tal manera que se empaca alrededor del exterior del dispositivo de tamiz para proporcionar la matriz permeable a los fluidos alrededor del dispositivo de tamiz que es capaz de reducir o evitar sustancialmente el pasaje de formación de partículas de la formación subterránea en el pozo mientras que al mismo tiempo permite el pasaje de la formación de fluidos de la formación subterránea en el pozo. Adicionalmente, el tamiz

20

25

propiamente dicho se puede empacar con el compuesto de tratamiento de pozo.

[00078] La cantidad de fluido adicional que contiene el agente de
5 tratamiento de pozo se puede inyectar en la formación en
cualquier momento después de la carga inicial del agente de
tratamiento de pozo en el compuesto que se ha agotado por lo
menos parcialmente. Típicamente, el agente de tratamiento de pozo
adicional se introduce cuando el agente de tratamiento de pozo
10 adsorbido en el adsorbente o dentro de los espacios
intersticiales del compuesto se ha agotado sustancialmente y el
nivel de desempeño del agente de tratamiento de pozo en el
compuesto se ha vuelto inaceptable.

15 [00079] La inyección del agente de tratamiento de pozo adicional
se puede llevar a cabo de la misma forma mediante la cual el
compuesto inicial se carga en el pozo, y se puede llevar a cabo
en cualquier método convencional para inyectar fluidos en un pozo
de un pozo de crudo o gas, como se mencionó anteriormente. El
20 fluido que se inyecta comprenderá típicamente el agente de
tratamiento de pozo deseado en una solución que comprende
adicionalmente un solvente. Las cantidades relativas del solvente
y el agente de tratamiento de la solución que se van a inyectar
en el pozo por supuesto variará dependiendo del agente y solvente
25 implicado, pero será típicamente de un solvente para la relación
de tratamiento de agente en el rango de aproximadamente 10:90 a
aproximadamente 95:5, en peso. El solvente en una realización es
xileno, tolueno, o un destilado aromático pesadoo una mezcla de

los mismos. Cuando se utiliza una mezcla de todo el xileno, tolueno y el destilado aromático pesado, las cantidades relativas de cada componente de solvente puede variar, pero estará típicamente en relaciones en peso variables (xileno:tolueno:destilado aromático pesado) tal como 10:70:20, 20:70: 10, 70:20: 10 o 20: 10:70. En otra realización, el solvente puede ser agua (para agentes de tratamiento de pozo solubles en agua).

[00080] Después que se lleva a cabo la etapa de inyección, el pozo se presuriza durante un momento y bajo condiciones suficientes para reactivar la matriz pozo abajo en la formación. Esta presurización de material en el pozo y fractura de formación se denomina comúnmente como "inyección forzada." La reactivación pozo abajo del agente de tratamiento puede ocurrir a través del proceso de inyección forzada mientras que la actividad del agente de tratamiento en la matriz en el lugar aumenta con relación a la actividad del agente de tratamiento de la matriz justo antes de inyectar la solución. La determinación de si ha aumentado la actividad del agente de tratamiento con relación a la actividad de ese agente justo antes de inyección de la solución y la terminación de la inyección forzada se pueden hacer a través de análisis residual convencional y comparación del mismo antes y después de inyección forzada, y el análisis convencional de los parámetros físicos del pozo, por ejemplo, el índice de producción del pozo y presión del pozo.

[00081] La presión a la que se presuriza el pozo en el proceso de inyección forzada típicamente será una presión por debajo de la presión de fracturamiento, y cuando sea aplicable, por debajo de la presión que provocaría que se rompa el paquete de grava. En una realización de la invención, la presión está en un rango de aproximadamente 3,44 a aproximadamente 103,42 MPa. La duración para la cual se aplica la condición de presión al pozo variará, dependiendo de la facilidad de fracturamiento, pero estará típicamente en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 horas.

[00082] En otra realización, el compuesto de tratamiento de pozo se puede utilizar para pre-empacar un tamiz para uso en pozos de paquete de grava. En esta realización, el compuesto se pone preferiblemente tan cerca al punto de equilibrio como sea posible con el fin de asegurar la liberación continua del agente de tratamiento de pozo a través de la corriente de flujo producida. De esta forma, el compuesto de tratamiento de pozo se puede utilizar como una medida preventiva al detener la precipitación y el depósito del agente de tratamiento de pozo antes que inicie. Dichas alternativas se desean, por ejemplo, cuando subsiste una necesidad de aumentar la cantidad de agente de tratamiento de pozo sólido que se puede poner en pozos de paquete de grava cuando está al mínimo la cantidad de agente sustentante o grava puesto en el pozo. Adicionalmente, los compuestos de tratamiento de pozo en tamices pre-empacados se pueden utilizar para aumentar la cantidad de sustrato sólido expuesto durante el control de arena. Cuando se utilizan en el control de arena, los tamices

pre-empacados con el compuesto de tratamiento de pozo pueden reducir los costos de intervención para remediación y aumentar adicionalmente la efectividad de la operación. Preferiblemente, sin embargo, el tamiz utilizado es de un tamaño para reducir el taponamiento por la migración de partículas finas de la formación.

[00083] Los siguientes ejemplos son ilustrativos de algunas de las realizaciones de la presente invención. Serán evidentes otras realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones aquí para un experto en la técnica a partir de la consideración de la descripción establecida aquí. Se pretende que la especificación, junto con los ejemplos, se considera solo de ejemplo, con el alcance y espíritu de la invención que se indica por las reivindicaciones que siguen.

[00084] Todos los porcentajes establecidos en los Ejemplos se dan en términos de unidades de peso excepto como se puede indicar de otra forma.

20

EJEMPLOS

[00085] Ejemplo 1. De acuerdo con el procedimiento establecido en la Patente Estadounidense No. 4,013,587, se preparan esferas de alúmina al hidrolizar alcóxido de aluminio. Las esferas resultantes luego se secan para retirar el agua. El aluminio seco luego se dispersa en un aceite aaproximadamente 90° C. Se forman partículas degel.

Se recuperan partículas esféricas insolubles en agua de más de 95% de alúmina como la Muestra A. Los gránulos esféricos de alúmina consisten de alúmina de bohemita (no calcinados) que tienen un diámetro de 1 mm, un volumen de poro de 0,5 cc/g y un área de superficie de 216 m²/g.

Una parte de la Muestra A se calcina a 1200° C durante 2 horas para producir gránulos esféricos de 1 mm de diámetro (Muestra B) compuestos de alúmina teta alfa/delta y que tienen un volumen de poro de 0,08 cc/g y un área de superficie de 3 m²/g.

Una parte de la Muestra A se calcina a 1400° C durante 2 horas para producir gránulos esféricos de 1 mm de diámetro (Muestra C) compuestos de alfa alúmina y que tienen un volumen de poro de 0.03 cc/g y un área de superficie de 4 m²/g.

[00086] Ejemplo 2. Cada uno de la Muestra A, la Muestra B y la Muestra C se agregan en diferentes porcentajes en peso de cargas para agente sustentante cerámico ligero comercial, comercialmente disponible como CARBO LITE® de CarboCeramics Inc. de Dallas, Texas, y se determina la trituración de acuerdo con ISO13503-2: Medida de Propiedades de Agentes sustentantes utilizados en el Fracturamiento hidráulico y Operaciones de Paquete de Grava). Los resultados se muestran en la Tabla I adelante en donde la Muestra Comparativa es una tierra diatomácea malla 10/50 (Celita MP-79):

		Muestra Comparativa	Muestra A	Muestra B	Muestra C
PRESIÓN, psi	CONCENTRACIÓN	% TRITURACIÓN	% TRITURACIÓN	% TRITURACIÓN	% TRITURACIÓN
4	0%	0.24	0.15	0.15	0.15
	2%	NA	0.68	0.36	0.32
	4%	NA	0.83	0.24	0.34
	10%	5.88	3.16	0.61	0.39
6	0%	0.92	0.92	0.92	0.92
	2%	2.77	2.09	1.09	1.09
	4%	5.08	4.18	1.09	0.90
	10%	11.49	9.57	1.48	1.46
8	0%	5.29	5.44	5.44	5.44
	2%	7.14	8.38	6.22	5.61
	4%	10.23	9.72	5.15	5.15
	10%	17.21	17.30	5.44	5.03
10					
	0%	NA	12.32	12.32	12.32
	2%	NA	17.38	11.25	12.20
	4%	NA	22.31	14.12	9.96
	10%	NA	24.98	12.56	11.45

Los resultados indican que la Muestra A no calcinada tiene resistencia comparable con la tierra diatomácea de la Muestra Comparativa, mientras que la Muestra B y la Muestra C calcinada tienen la fuerza del agente sustentante cerámico comercial en que incluso después de la adición de 10% en peso de la Muestra B o la Muestra C no se altera la fuerza de trituración de las mezclas combinadas de partícula del agente sustentante, incluso a presión 68,95 MPa.

40

[00087] Ejemplo 3. El inhibidor de incrustaciones amino tri(ácido metilenofosfónico) (ATMP), comercialmente disponible como Dequest 2000 de ThermPhos International BV se adsorbe en cada una de la Muestra A, la Muestra B y la Muestra C para hacer las Muestras 5 FBG-90706-4A, FBG-90706-4B y FBG-90706-4C respectivamente. Estas muestras se preparan al adsorber primero agua en las muestras para determinar cuánta agua se puede adsorber. Se agrega agua a la Muestra hasta que la Muestra parece húmeda. Se encuentra que la Muestra A adsorbe 0.698 g de H₂O/g de la muestra, la Muestra B 10 adsorbe 0.362 g de H₂O/g de la muestra, y la Muestra C adsorbe 0.415 g de H₂O/g de la muestra. Luego se agrega Dequest 2000 a cada muestra. Debido a la baja adsorbancia comparado con tierra diatomácea, se siguen dos adiciones para preparar las muestras. En la primera adición para la Muestra A, solo se puede agregar 15 0.32 g de Dequest 2000/g de la Muestra A. En la segunda adición, se puede agregar 0.25 g de Dequest 2000/g de la Muestra A. Esto resulta en un producto que contiene aproximadamente 22% de contenido activo. El método utilizado para preparar el producto con base en tierra diatomácea establecido en la Patente 20 Estadounidense No. 7,493,955 se adapta a estas muestras de alúmina. Para la Muestra B, solo se puede agregar 0.31 g de Dequest 2000/g de la Muestra B seguido por 0.13 g de Dequest 2000/g de la Muestra B en la segunda adición. Esto resulta en un producto que contiene aproximadamente 18% de contenido activo. 25 Para la Muestra C, solo se puede agregar 0.23 g de Dequest 2000/g de la Muestra C seguido por 0.08 g de Dequest 2000/g de la Muestra C en la segunda adición. Esto resulta en un producto que contiene aproximadamente 13.5% de contenido activo. Las

propiedades de cada una de estas muestras se establecen en la Tabla II adelante:

Tabla II

Producto		FBG 90607-4A	FBG 90607-4B	FBG 90607-4C
Alúmina		Muestra A	Muestra B	Muestra C
Contenido Nominal		22	18	13.5
Contenido Determinado		19.6	15.5	12.0
Densidad aparente	Libre	576,66	1297,49	1553,79
	Empacado			
		688,79	1441,66	1681,94
Gravedad específica		H ₂ O = 1	4,22	3,50
pH		10% Suspensión	2,16	1,65
			1,65	1,76

5

[00088] Ejemplo 4. La característica de elución de los compuestos sólidos del Ejemplo 3 se determinan al empacar arena Ottawa malla 20/40 e inhibidor sólido (2% en peso de la arena) en una columna de acero inoxidable de 35-cm de largo (diámetro interno = 1.08 cm). El volumen de poro es aproximadamente 12 ml. La columna se eluye con solución salina sintética (0.025 mol/L de CaCl₂, 0.015 mol/L de NaHCO₃, 1 mol/L de NaCl, rociado con 100% de CO₂) a 60° C con un índice de flujo de 120 ml/hora. La solución salina sintética es una saturación con calcita para simular el connato de solución salina normal en la formación. Se recolecta la solución de efluente y se analiza para concentración de fósforo y Ca para obtener el perfil de liberación de inhibidor. Los resultados se muestran en FIGURA 1A y la FIGURA IB. La concentración efectiva mínima para inhibición de incrustaciones es 0.1 ppm.

15

20

[00089] Ejemplo 5. Se preparan cinco muestras de alúmina marcadas 23A, 23B, 23C, 23D y 23E. La 23-A es igual como la Muestra A

42

(gránulo de alúmina de 1mm, no calcinado); la 23-B es igual como la Muestra B (gránulos de alúmina 1 mm calcinados a 1200° C durante 2 horas) y la 23-C es igual como la Muestra C (gránulo de alúmina de 1 mm calcinado a 1400° C durante 2 horas). Se preparan 5 muestras 23D y 23E utilizando los mismos protocolos como la Muestra B y la Muestra C, respectivamente, excepto se ajusta el diámetro de los gránulos esféricos a 0.8 mm. Cada una de 23A, 23B, 23C, 23D y 23E se calientan a 225° F y se enfrían a temperatura ambiente en un disecador antes de la adición de 10 solución ATMP. Se prepara una solución de 55% en peso de ATMP. Se hacen tres adiciones a cada una de las Muestras y la cantidad que es capaz de ser adsorbida se establece en la Tabla III adelante:

Tabla III

Alúmina	g Alúmina	g 1ra Adición	g 2da Adición	g 3ra Adición	% de ATMP por peso de muestra
23A	50.001	3.00	3.25	0.84	7.2
23B	50.005	9.43	6.52	1.34	16.0
23C	50.004	5.29	1.83	0.70	7.9
23D	50.008	9.81	9.10	3.98	20.1
23E	50.006	9.93	3.80	2.02	14.8

15

Los resultados mostrados en la Tabla III son en contraste a 22.1% para la Muestra A, 18.1% para la Muestra B y 13.5% para la Muestra C.

20

[00090] Ejemplo 6.La elución de las muestras 22B, 23C, 23D, 23E y la Muestra Comparativa del Ejemplo 2 se realizan como se establece por el método en el Ejemplo 4 con 2% de las partículas en peso de la arena en la columna. Los resultados se

muestran en la FIGURA 2. Los resultados son similares a aquellos ilustrados en la FIGURA 1 A y la FIGURA IB. En razón a que se presenta interés comercial en utilizar mayor porcentaje de las partículas en un paquete de agente sustentante, se realizan estudios de elución en las muestras a 50% de las partículas en el paquete de arena y los resultados se muestran en la FIGURA 3. La FIGURA 3 indica liberación mucho más lenta y periodo largo de inhibición efectiva.

10 [00091] Ejemplo 7. Se preparan cuatro muestras de dos tamaños diferentes (0.8 mm y 1.0 mm de diámetro antes de calcinación) de acuerdo con el procedimiento establecido en el Ejemplo 1. Las cuatro muestras se marcan como CO10118 (0.8 mm), CO10118 (1 mm), CO10524 (0.8 mm) y CO10593 (1 mm). La Muestra CO10118, después de
15 calcinación, tiene un tamaño de malla 25 (0.71 mm) y un área de superficie 1 m²/g; la Muestra CO10118, después de calcinación, tiene un tamaño de malla 30 (0.59 mm) y un área de superficie de menos de 1 m²/g. la Muestra CO 10524, después de calcinación, tiene un tamaño de malla 30 (0.59 mm) y un área de superficie de
20 5.6 m²/g y la Muestra CO10593, después de calcinación, tiene un tamaño de malla 20 (0.84 mm) y un área de superficie de 7.3 m²/g. El análisis de trituración se conduce en cada una de las muestras así como también en ECONOPROP®, un agente sustentante comercial disponible de CarboCeramics Inc. Adicionalmente, también se
25 preparan dos o tres muestras marcadas malla 25 APA1.0/3C 12853 (área de superficie 3.1 m²/g) y malla 30 APA0.8/3C 12852. Los datos de trituración de estos también se presentan en la Tabla 4. Los datos de trituración de cada Muestra se generan utilizando un

método de pluviación para cargar el agente sustentante en la celda de trituración API. Los resultados se muestran en la Tabla IV adelante:

5

Tabla IV

Muestra	% de Partículas Finas Trituradas			
	5000 psi	6000 psi	8000 psi	10000 psi
Malla 25 0.8 mm C010118 (Área de Superficie: 1m ² /g)	0,5	0,8	1,9	8,4
Malla 30 1.0 mm C010118 (Área de Superficie: <1m ² /g)	5,2	5,9	11,8	18,9
Malla 30 0.8 mm C010524 (Área de Superficie: 5.6m ² /g)	9,0	12,1	24,6	37,6
Malla 20 1.0 mm C010593 (Área de Superficie: 7.3m ² /g)	26,6	36,5	49,2	61,4
Malla 25 EconoProp	NA	NA	21,5	24,9
Malla 30 EconoProp	11,1	12,2	15,0	20,6
Malla 25 APA 1.0/3 C12853 (Área de Superficie: 3.1m ² /g)	1,2	2,2	8,6	17,5
Malla 30 APA 0.8/3 C12852 (Área de Superficie: 3.1m ² /g)	0,7	1,5	4,4	11,6
Malla 25 EconoProp	NA	NA	21,4	26,0
Malla 30 EconoProp	4,9	5,3	10,1	14,7

10

15

[00092] Ejemplo 8. Se absorbe elinhibidor de incrustaciones amino tri(ácido metilenofosfónico) (ATMP), comercialmente disponible como Dequest 2000 de ThermPhos International BV en las cuatro muestras del Ejemplo 7 y se marcan los materiales resultantes FBG-100824A, FBG-100824B, FBG-100824C y FBG-100824D, respectivamente. El procedimiento para la preparación de estas muestras se estableció anteriormente en el Ejemplo 3. Las propiedades de cada una de las muestras se establecen en la Tabla V adelante:

45

Tabla V

Muestra			FBG 100824 A	FBG 100824 B	FBG 100824 C	FBG 100824 D
Alúmina			CO10118, 0,8 mm	CO10524, 0,8 mm	CO10593, 1 mm	CO10118, 1 mm
Contenido Calculado		ATMP	17.7	38.5	40.5	26.2
Contenido Determinado		% en peso	9.7	16.7	20.6	13.2
Densidad aparente	Libre	kg/m³	1697,96	1409,62	1393,61	1601,85
	Empacado		1826,10	1505,74	1505,74	1729,99
Gravedad específica		H ₂ O = 1	3.19	2.94	2.87	3.11
Humedad		% en peso	0.41	0.50	0.51	0.48

[00093] Ejemplo 9.La elución de cada una de las muestras del
5 Ejemplo 8 se realiza de acuerdo con los procedimientos
establecidos en losEjemplos 4 y 6 con 50% de las partículasen
pesode la arena en la columna. Los resultados se establecen en la
FIGURA 4A y la FIGURA 4B y se comparan con los resultadosde 2% de
carga del compuesto ejemplificado en la Patente Estadounidense
10 No. 7,493,955. Los resultados son similares a aquellos del
Ejemplo 6 y muestran que la cantidad de compuesto se puede
adaptar a la cantidad de agente sustentante dependiendo de la
cantidad de agua producida del pozo y cuanta protección se desea.
Como se ilustra, 2%>de las partículas en la arena y 50%> de
15 partículas en la arena se puede utilizar para el mismo propósito.

[00094] A partir de lo anterior, se observará que se pueden
efectuar numerosas variaciones y modificaciones sin apartarse del
alcance y espíritu verdadero de los conceptos novedosos de la
20 invención.

46

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de tratamiento de pozo que comprende un agente de tratamiento de pozo y óxido de metal poroso calcinado en donde el agente de tratamiento de pozo se adsorbe en el óxido de metal poroso calcinado o dentro de los espacios intersticiales del óxido de metal poroso y además comprende:
 - (a) el área de superficie del óxido de metal poroso calcinado es de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $10 \text{ m}^2/\text{g}$;
 - (b) el diámetro del óxido de metal poroso calcinado es de 0,1 a 3 mm; y
 - (c) el volumen de poro del óxido de metal poroso calcinado es de 0,01 a 0,10 cc/g.
2. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 1 que contiene de 1 a 50 por ciento en peso del agente de tratamiento de pozo.
3. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 1 o 2, en donde el adsorbente contiene adicionalmente sílice.
4. El compuesto de tratamiento de pozo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente de tratamiento de pozo se selecciona del grupo que consiste de inhibidores de incrustación, inhibidores

47

P-3981
Rvs modificadas
Diciembre 29, 2014

de corrosión, inhibidores de parafina, inhibidores de sal, inhibidores de hidrato de gas, inhibidores de asfalteno, secuestrantes de oxígeno, biocidas, agente espumante, trituradores de emulsión y tensoactivos y mezclas de los mismos.

5. El compuesto de tratamiento de pozo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el óxido de metal poroso calcinado es alúmina.
6. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 5, en donde la alúmina porosa calcinada es alfa/delta teta alúmina o alfa alúmina.
7. El compuesto de tratamiento de pozo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el agente de tratamiento de pozo es soluble en agua.
8. El compuesto de tratamiento de pozo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el agente de tratamiento de pozo es soluble en hidrocarburo.
9. El compuesto de tratamiento de pozo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que contiene de 1 a 50 por ciento en peso del agente de tratamiento de pozo.

P-3981
Rvs modificadas
Diciembre 29, 2014

10. El compuesto de tratamiento de pozo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, además en el que uno o más de los siguientes prevalece:

(a) la densidad aparente del compuesto es de 1201,39 a 2402,77 kg/m³; ó

(b) la gravedad específica del compuesto de tratamiento de pozo es menor a 3,75 g/cc.

11. Un agente sustentante que comprende el compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 1.

12. Una composición de tratamiento de pozo que comprende el compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 1 y un agente sustentante.

49