

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-238682- -00000-0000

Fecha: 2013-10-08 14:29:39
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 56

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: COMPUESTOS PARA LIBERACION
CONTROLADA DE AGENTES DE TRATAMIENTO DE
POZOS

51. CLASIFICACION INTRNACIONAL C09K 8/536

71. SOLICITANTE: BAKER HUGHES INCORPORATED.

DOMICILIO: Texas, Estados Unidos de América.

74. APODERADO SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-238682- -00000-0000 Fecha: 2013-10-08 14:29:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 56	
1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad ☒ Capítulo I ☐ Capítulo II	
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2012/034507	Fecha 20 de Abril de 2012
Publicación Internacional No.		WO 2012/148819 A1	Fecha 01 de Noviembre de 2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
COMPUESTOS PARA LIBERACIÓN CONTROLADA DE AGENTES DE TRATAMIENTO DE POZOS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C09K 8/536		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
BAKER HUGHES INCORPORATED.			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: 2929 Allen Parway Suite 2100 Houston, No. TELÉFONO:			
CIUDAD: Texas 77019-2118, LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América			
PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América			
7	INVENTOR (ES)		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
GUPTA, D.V.		Satyanarayana	Estadounidense
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
DIRECCIÓN		CIUDAD	ESTADO
38 Webb Creek Place The,		Woodlands,	Texas 77382,
PAÍS RESIDENCIA Estados Unidos de América			
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
LÓPEZ DÍAZ		SILVANA MARIA	C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ
DIRECCIÓN Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6 No. TELÉFONO 6181088			
CIUDAD Bogotá, D.C. CORREO notificaciones@clarkemodet.com.co.			
PAÍS Colombia ELECTRÓNICO			
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
Estados Unidos de América		US	13/094.186
			(32) FECHA AAA/MM/DD
			2011/04/26

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	Nº 13-099846 // 13-101199	Fecha 03/10/2013 08/10/2013
16	FIRMA DEL APODERADO :		
SILVANA MARIA LOPEZ DIAZ C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción Nº de folios: 40		9. ☒ Poderes, si fuera el caso, y Sustitución	
2. ☒ Reivindicaciones Nº Reivindicaciones: 27		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras Nº folios: 3		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

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
 20 normalmente una 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
 25 someten 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 asfaltos y formación
 de parafina en pozos de producción de crudo y/o gas y 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
10 perjudiciales 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
20 tratamiento 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 en colocar un agente sólido de tratamiento de pozo en la
25 formación 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 que dichos fluidos ingresen al pozo en donde se encuentran comúnmente efectos perjudiciales.

[0005] Una desventaja principal de dichos métodos es la 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 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 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 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 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 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 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 superficie con el fin que se pueda aumentar la carga del compuesto en un paquete de agente sustentante.

Resumen de la Invención

[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 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 que 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 compuestos de la invención se pueden utilizar en el pozo para

25

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, 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 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 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 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 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente entre aproximadamente $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $4 \text{ m}^2/\text{g}$, 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 g/cc .

[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 pozos menor de o igual a 3.75 g/cc.

5 [00024] El óxido de metal poroso típicamente esférico e insoluble en fluidos de pozos 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;

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

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 componente aditivo está
10 presentado durante calcinaciones que cuando el componente aditivo no está presente. Típicamente, la densidad aparente del compuesto de tratamiento de pozos está entre aproximadamente 75 a aproximadamente 150 lb/ft³. Adicionalmente, la combustión del componente aditivo durante las calcinaciones del hidrosol resulta en la formación de
15 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 no soluble seco-precipita con las partículas de óxido de metal. La
20 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 conocida 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 al disolver hidroxiclорuro de metal en agua, cuya concentración se ajusta de tal manera que el óxido de metal derivado de las cantidades sol 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 10μ , luego se agrega al hidrosol en una cantidad de tal manera que el óxido de metal contiene cantidades de 65 a 85% en peso, preferiblemente 70 a 80% en peso de las partículas calcinadas. Opcionalmente, se puede agregar sílice pirogénica al hidrosol de tal manera que el contenido de SiO_2 de las partículas calcinadas asciende de 10 a 40% en peso. Luego se puede agregar una harina de madera media-dura a su vez a la mezcla, la harina de madera se muelea 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 concentrada de hexametileno tetramina 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 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.

5

[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 retirarla 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 mm a aproximadamente 1 mm.

10

15

20

[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.

25

[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
5 inhibidores sólidos para parafina o asfalteno pueden desorber en la fase de hidrocarburo del fluido producido.

[00033] En una realización preferida, el agente de tratamiento de pozo puede ser por lo menos un elemento seleccionado del grupo
10 que consiste en 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 sustrato,
25 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.

5

[00037] Los compuestos definidos aquí se utilizan en composiciones de tratamiento de pozos 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 o controlar la formación de contaminantes indeseados en el equipo de superficie tubular dentro del pozo.

[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, 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.

[00039] El compuesto de tratamiento de pozo también se puede
5 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. Adicionalmente, otros
agentes de tratamiento adecuados incluyen agentes espumantes,
secuestrantes de oxígeno, biocidas, emulsificantes (agua en
10 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 el pozo de producción.

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

[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
20 fosfonato/fosfónico, los diversos ácidos aminopolí carboxílicos,
agentes quelantes, e inhibidores poliméricos y sales de los mismos.
Se incluyen organofosfonatos, organofosfatos y ésteres
de fosfato así como también los ácidos y sales correspondientes de
los mismos.

25 [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-metilpropanosulfonato/ácido acrílico (AMPS/AA), copolímero maleico fosfinado (PHOS/MA) o la sal de sodio de terpolímeros de ácido polimaleico /ácido acrílico/acrilamido-metilpropano (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 triamina pentametileno fosfónico y ácido etileno diamina tetra acético.

[00044] El agente de tratamiento de pozo puede ser adicionalmente 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 de emulsión de ejemplo que son útiles incluyen, pero no se limitan a, polímeros de condensación de óxidos alquilenos 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 de formaldehído de fenol sustituido alquilo, dióxidos bis-fenilo, y ésteres y diésteres de dichos productos di-funcionales. Se prefieren especialmente como emulsificantes no iónicos las resinas de formaldehído de fenol alquilado, aminas y

poliaminasoxialquiladas, poliéteresoxialquiladas di-epoxidadas, etc. Los demulsificantes aceite en agua adecuados incluyen cloruro cuaternario de metil poli trietanolamina, ácido demelaminacoloide, poliacrilamidaaminometilada etc.

5

[00046] Los inhibidores de parafina útiles para la práctica de la 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.

10

[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.

15

[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 de vinil pirrolidona, vinil caprolactam y amina basada en inhibidores de hidrato total como aquellos descritos en la Publicación de Patente Estadounidense Nos. 2006/0223713 y 2009/0325823, los cuales se incorporan aquí mediante referencia.

25

[00049] Los químicos para tratar asfalto de ejemplo incluyen pero no se limitan a homopolímeros y copolímeros de éster graso (tal

como polímeros y copolímeros de ésteres grasos de ácido acrílico y metacrílico) y monooleato de sorbitan.

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

[00051] Los tensioactivos de ejemplo incluyen tensioactivos catiónicos, anfotéricos, aniónicos y no iónicos. Se incluyen como tensioactivos catiónicos aquellos que contienen una unidad estructural de amonio cuaternario (tal como una amina cuaternaria lineal, una amina cuaternaria debencilo o un haluro de amonio cuaternario), una unidad estructural de sulfonio cuaternario o una unidad estructural de fosfonio cuaternario o mezclas de los mismos. Los tensioactivos adecuados que contienen un grupo cuaternario incluyen haluro de amonio cuaternario o amina cuaternaria, tal como cloruro de amonio cuaternario o un bromuro de amonio cuaternario. Se incluyen como tensioactivos anfotéricos los glicinatos, amfoacetatos, propionatos, betainas y mezclas de los mismos. El tensioactivo 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 hidrófoba se puede obtener de un aceite natural de plantas tal como una o más de aceite de coco, aceite de colza y aceite de palma.

[00052] Los tensioactivos 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.

5

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

10

[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.

15

20

[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

25

la invención está entre seis y doce meses y puede tener un excedente 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 unido al óxido de metal poroso calcinado.

5

[00056] La adsorción del agente de tratamiento de pozo en el óxido de metal poroso y en los espacios intersticiales del óxido 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 hidrocarburo.

10

15

[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 que la cantidad requerida 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 significativamente.

20

25

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

5 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.

10

[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

15 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, por ejemplo, un fluido portador de solución saturada de cloruro de sodio o un fluido portador que es cualquier otra solución salina de terminación de reacondicionamiento conocida en la técnica.

20 Los fluidos portadores incluyen o se pueden utilizar en combinación con fluidos que tienen agentes gelificantes, agentes de entrecruzamiento, trituradores de gel, tensoactivos, agentes espumantes, des-emulsificantes, reguladores, estabilizantes de arcilla, ácidos, o mezclas de los mismos.

[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

5 (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

10 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

15 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 partículade aproximadamente 1 a menos de aproximadamente 1.5;

20 un ASG del segundo tipo de partícula de más de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 2.0; y ASG del tercer tipo de partículade aproximadamente mayores de aproximadamente 2.0 a aproximadamente 3.0; o en una realización específica los tres tipos de partículas tienen gravedades específicas respectivas de aproximadamente 2.65,

25 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.

[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 particulados de control de arena. En dichas aplicaciones, el compuesto se puede utilizar en conjunto con un agente sustentante o particulado de control de arena.

[00063] En algunos casos, la composición de tratamiento de pozopuede contenerentrede aproximadamente 1 a aproximadamente 99% en pesodeagente sustentante.

5

[00064] En otros casos, el compuesto definido aquí que es suficientemente fuertea altas presionesse utiliza como unagente sustentanteen operaciones defracturamiento hidráulicoque incluyen temperaturas en excesode 250° C. y presiones en excesode 80 MPa.

10

[00065] Por ejemplo, cuandose utiliza en tratamientos defracturamiento hidráulico y/ocontrol de arena, el particulado porosose puede seleccionar con el fin de exhibir resistencia a la trituraciónbajo condiciones tan altas como 10,000 psi de presión de cierre, API RP 56 o API RP 60, de manera generalentrede aproximadamente 250 a aproximadamente 8,000 psi de presión de cierre.

15

20

[00066] Los compuestos de la invención son particularmente efectivosen fracturamiento hidráulicoasí como tambiénfluidos de control de arenatal comoagua, solución salina, lechadataal como tratamientos de facturade lechadaen concentraciones relativamente bajaspara lograr fracturas de monocapa parciales, fluidos de gel de polímero de baja concentración (lineal oentrecruzado), espumas (con gas) fluido, gas líquidototal como tratamientos de fractura de dióxido de carbono líquidopara penetraciónmás profunda deagente sustentante, tratamientospa zonas sensibles al agua, y tratamientos para pozos de almacenamiento de gas.

25

[00067] Cuando se utiliza en fracturamiento hidráulico, el compuesto puede inyectarse 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 temperaturas mayores de aproximadamente 370° C y presiones de cierre mayores de aproximadamente 8000 psi, se pueden emplear como particulado de agente sustentante. Alternativamente, el compuesto puede emplearse en conjunto con un agente sustentante 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.

15

[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 estrechas. La elección de los diferentes materiales de particulado y cantidades de los mismos a emplear en dichas mezclas puede hacerse 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 del fluido de tratamiento de pozo, tal como gravedad específica evidente y/o reología del fluido portador, condiciones de formación y pozo tal

25

comoprofundidad de formación, porosidad de formación/permeabilidad, presiones de cierre de formación, tipo de optimizacióndeseada para geometría de particuladospuestos pozo abajotal como longitud optimizada de apuntalado de paquete 5 fractura, altura optimizada de paquetedecontrol de arena, paquete optimizado de fractura y/o conductividad de paquete decontrol de arenay combinaciones de los mismos. El fluidode fracturamiento, que se va a utilizar conel compuesto, exhibealta viscosidad, con el fin de ser capaz de llevarvolúmenes efectivosuno o másagentes 10 sustentantes. Este puede incluir geles acuosos y gelesde hidrocarburo.

[00069] El compuesto se puede emplear ventajosamenteen gaslicuificado y fluidos portadores de gas espumado, tal 15 comoCO₂líquido, CO₂/N₂, y N₂espumado en sistemas con base enCO₂. A este respecto, las características de trabajo de fracturamiento con base enCO₂ líquido, tal como cantidades deagente sustentante, tamaños deagente sustentante, metodologías de mezclado y bombeo, utilizando materiales cerámicos porosos relativamente ligerosque 20 pueden ser iguales cuando se empleanparaagentes sustentantes convencionales.

[00070] Adicionalmente, se puede llevar a cabo una operación de paquete de gravaen unpozoque penetra unaformación subterráneapara 25 evitar o reducir sustancialmentela producción de formación de partículasen elpozodela formación durante la producciónde la formación de fluidos. Laformación subterránease puede completarcon 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 escapa 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.

20 [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 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.

5

[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.

10

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

15

[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.

20

[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

25

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.

- 5 [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 deformación de partículas de la formación subterránea en el agujero de pozo mientras al mismo tiempo permite el pasaje de deformación de fluidos de la formación subterránea en el
- 10 agujero de pozo.

- [00077] Cuando se emplea un dispositivo de tamiz, el dispositivo de tamiz se pone en el pozo antes de inyección del compuesto. La
- 15 mezcla se inyecta de tal manera que se empaqueta 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 deformación de partículas de la formación subterránea en el pozo mientras que al
- 20 mismo tiempo permite el pasaje de la formación de fluidos de la formación subterránea en el pozo. Adicionalmente, el tamiz propiamente dicho se puede empacar con el compuesto de tratamiento de pozo.

- 25 [00078] La cantidad de fluido adicional que contiene el agente de 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 adsorbido en el adsorbente 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.

[00079] La inyección del agente de tratamiento de pozo adicional se puede llevar a cabo de la misma forma mediante la cual el compuesto inicialmente 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 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 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 pesado o 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 estarán 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 reactivarla matriz pozo abajo en la formación. Esta presurización de material en el pozo y fractura de formación se denominan 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 determinación 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 500 a aproximadamente 15000 psia. 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 gravapuesto 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 técnicaa partir de la consideración de la descripciónestablecida 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 indicapor las
5 reivindicaciones que siguen.

[00084] Todos los porcentajes establecidos en losEjemplos se dan en términos de unidades de peso exceptocomo se puede indicar de otra forma.

10

EJEMPLOS

[00085] Ejemplo 1.De acuerdo conel procedimiento establecido en la Patente Estadounidense No. 4,013,587, se preparan esferas de
15 alúminaal hidrolizaralcóxido de aluminio. Las esferas resultantesluego se secanpara retirar el agua. El aluminio secoluego se dispersaen un aceite aaproximadamente 90° C. Se forman partículas degel.

20 Se recuperan partículas esféricasinsolubles en aguade másde 95% dealúminacomo la Muestra A. Los gránulos esféricos de alúmina consistendealúmina de bohemia (no calcinados) que tienen un diámetro de 1 mm, un volumen de porode 0.5 cc/g y un área de superficiede 216 m²/g.

25

Una parte de la Muestra A se calcinaa 1200° C durante 2 horaspara producir gránulos esféricosde 1 mm de diámetro (Muestra

B) compuestos dealúmina teta alfa/delta y que tienen un volumen de porode 0.08 cc/g y un área de superficiede 3 m²/g.

Una parte de la Muestra A se calcinaa 1400° C durante 2
5 horaspara producir gránulos esféricosde 1 mm de diámetro (Muestra
C) compuestos dealfaalúmina y que tienen un volumen de
porode0.03cc/g y un área de superficiede 4 m²/g.

[00086] Ejemplo 2.Cada uno de la Muestra A, la Muestra B y la
10 Muestra C se agreganen diferentes porcentajes en pesode cargas
paraagente sustentante cerámico ligero comercial, comercialmente
disponible como CARBO LITE® deCarboCeramics Inc. de Dallas,
Texas, y se determina la trituraciónde acuerdo conISO13503-2:
Medida de PropiedadesdeAgentes sustentantes utilizadosen
15 elFracturamiento hidráulico y Operaciones de Paquete de
Grava).Los resultados se muestran en la Tabla I adelanteen
dondela Muestra Comparativaes una tierra diatomácea malla 10/50
(Celita MP-79):

		Muestra Comparativa	Muestra A	Muestra B	Muestra C
PRESIÓN, psi	CONCENTRACIÓN	% TRITURACIÓN	% TRITURACIÓN	% TRITURACIÓN	% TRITURACIÓN
4000	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
6000	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
8000	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
10000					
	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 10,000 psi.

[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 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 H_2O/g de la muestra, la Muestra B adsorbe 0.362 g de H_2O/g de la muestra, y la Muestra C adsorbe 0.415 g de H_2O/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 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 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. 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 propiedadesde cada una de estas muestrasse 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		% en peso	22	18	13.5
Contenido Determinado			19.6	15.5	12.0
Densidad aparente	Libre	lb./ft ³	36	81	97
	Empacado		43	90	105
Gravedad específica		H ₂ O = 1	4.22	3.50	3.43
pH		10% Suspensión	2.16	1.65	1.76

5

[00088] Ejemplo 4.La característica de eluciónde los compuestos sólidosdelEjemplo 3 se determinanal empacar arenaOttawa malla 20/40 e inhibidor sólido (2% en pesode la arena) en una columna de acero inoxidable de 35-cm de largo (diámetro interno = 1.08 cm). El volumen de poros aproximadamente 12 mL. La columna se eluyeconsolución salina sintética (0.025 mol/L de CaCl₂, 0.015 mol/L de NaHCO₃, 1 mol/L de NaCl, rociado con 100% deCO₂) a 60° C con un índice de flujo de 120 mL/hora. La solución salina sintéticaes una saturación con calcitapara simular el connato de solución salina normalen la formación. Se recolecta la solución de efluente y se analiza paraconcentración 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 mínimapara inhibición de incrustacioneses 0.1 ppm.

15

20

[00089] Ejemplo 5.Se preparan cinco muestras dealúminamarcadas23A, 23B, 23C, 23D y 23E. La 23-A es igual como la Muestra A (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 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 calienta a 225° F y se enfría a temperatura ambiente en un desecador antes de la adición de 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 presentainterés comercial enutilizarmayor porcentaje de las partículasen un paquete deagente sustentante, se realizan estudios de eluciónen las muestras a 50% de las partículasen elpaquete de arena y los resultados se muestranen la FIGURA 3. La FIGURA 3 indica liberación mucho más lenta y periodo largodeinhibición efectiva.

[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 conel procedimiento establecido en elEjemplo 1. Las cuatro muestrasse marcan comoCO10118 (0.8 mm), CO10118 (1 mm), CO10524 (0.8 mm) y CO10593 (1 mm).La Muestra CO10118, después de 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 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 conduceen cada una de las muestrassí como tambiénen ECONOPROP®, unagente sustentante comercial disponible deCarboCeramics Inc. Adicionalmente, también se preparandos otras muestrasmarcadas malla 25 APA1.0/3C 12853 (área de superficie 3.1 m²/g) y malla 30 APA0.8/3C 12852. Los datos de trituraciónde estos también se presentan en la Tabla 4. Los datos de trituraciónde cada Muestra se generanutilizandoun método de pluviaciónpara cargarelagente sustentanteen la celda de

trituration API. Los resultados se muestran en la Tabla IV adelante:

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 1,03 C12853 (Área de Superficie: 3,1m ² /g)	1,2	2,2	8,6	17,5
Malla 30 APA 0,83 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

5

[00092] Ejemplo 8. Se absorbe el inhibidor de incrustaciones amino tri(ácido metileno fosfónico) (ATMP), comercialmente disponible como Dequest 2000 de ThermPhos International. 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:

15

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	lb/ft ³	106	88	87	100
	Empacado		114	94	94	108
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 Ejemplo 8 se realizase acuerdo con los procedimientos establecidos en los Ejemplos 4 y 6 con 50% de las partículas en peso de la arena en la columna. Los resultados se establecen en la FIGURA 4A y la FIGURA 4B y se comparan con los resultados de 2% de carga del compuesto ejemplificado en la Patente Estadounidense 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 cuanto protección se desea. Como se ilustra, 2% de las partículas en la arena y 50% de partículas en la arena se puede utilizar para el mismo propósito.

15

[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 invención.

20

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un compuesto de tratamiento de pozo que comprende un agente de
tratamiento de pozo y óxido de metal poroso calcinado en
donde la porosidad y permeabilidad del óxido de metal poroso
calcinado es tal que el agente de tratamiento de pozo se
adsorbe en los espacios intersticiales del óxido de metal
10 poroso y adicionalmente en donde:
- (a) el área de superficie del óxido de metal poroso calcinado
está entre aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente 10
 m^2/g ;
- 15 (b) el diámetro del óxido de metal poroso calcinado está
entre aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3 mm ; y
- (c) el volumen de poro del óxido de metal poroso calcinado
está entre aproximadamente 0.01 a aproximadamente 0.10
 g/cc .
- 20 2. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 1
que contiene entre aproximadamente 1 a aproximadamente 50
por ciento en peso del agente de tratamiento de pozo.
- 25 3. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 1,
en donde el adsorbente contiene adicionalmente sílice.
4. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 1,
en donde el agente de tratamiento de pozo se selecciona del

grupo que consiste de inhibidores de incrustación, inhibidores 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 la reivindicación 1, en donde la alúmina porosa calcinada es alfa/delta teta alúmina o alfa alúmina.

6. Un compuesto de tratamiento de pozo para introducción en una formación subterránea, el compuesto de tratamiento de pozo comprende un agente de tratamiento de pozo y óxido de metal poroso calcinado en donde la porosidad y permeabilidad de la alúmina porosa calcinada es tal que el agente de tratamiento de pozo se absorbe en los espacios intersticiales de la alúmina porosa y adicionalmente en donde el agente de tratamiento de pozo es capaz de ser desorbido a un índice generalmente constante durante un periodo extendido en el fluido de formación contenido en la formación subterránea.

7. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 6, en donde la alúmina se ha calcinado a temperaturas mayores que o iguales a 1200° C.

8. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 7, en donde la alúmina se ha calcinado a temperaturas mayores que o iguales a 1400° C.

9. El compuesto de tratamiento de pozode la reivindicación 6, en dondeel óxido de metal poroso es alúmina.

5 10. El compuesto de tratamiento de pozode la reivindicación 6, en dondeel agente de tratamiento de pozo es soluble en agua.

10 11. El compuesto de tratamiento de pozode la reivindicación 6, en dondeel agente de tratamiento de pozo es soluble en hidrocarburo.

15 12. El compuesto de tratamiento de pozode la reivindicación 6 que contieneentrede aproximadamente 1 a aproximadamente 50 por ciento en peso del agente de tratamiento de pozo.

13. El compuesto de tratamiento de pozode la reivindicación 6, en dondeel adsorbentecontiene adicionalmentesílice.

20 14. El compuesto de tratamiento de pozode la reivindicación 6, en donde por lo menos prevale uno de los siguientes:

(a) el área de superficie del óxido de metal poroso calcinado está entrede aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$;

25 (b) el diámetro del óxido de metal poroso calcinado está entrede aproximadamente 0.1 a 3 mm; y

(c) el volumen de poro del óxido de metal poroso calcinado está entrede aproximadamente 0.01 a aproximadamente 0.10 cc/g;

(d) la densidad aparente del compuesto está entre de aproximadamente 75 a aproximadamente 150 lb/ft³;

(e) la gravedad específica del compuesto de tratamiento de pozos menor que o igual a 3.75 g/cc.

5

15. El compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 14, en donde el óxido de metal poroso calcinado es alúmina.

10

16. Un agente sustentante que comprende el compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 6, en donde no mayores que 15% del agente sustentante se tritura en presiones de cierre de 10,000 psi cuando el compuesto contiene 10 por ciento en peso del agente de tratamiento de pozo.

15

17. Una composición de tratamiento de pozo que comprende el compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 6 y un agente sustentante.

20

18. Una composición de tratamiento de pozo que comprende el agente sustentante de la reivindicación 17 y por lo menos un otro agente sustentante.

25

19. La composición de tratamiento de pozo de la reivindicación 18 que comprende entre de aproximadamente 1 a aproximadamente 99% en peso de dicho por lo menos un otro agente sustentante.

20. Un método para tratar una formación subterránea penetrada por un pozo que comprende bombear en el pozo un fluido de

tratamiento de pozo que comprende el compuesto de la reivindicación 6.

21. El método de la reivindicación 20, que comprende someter la formación a fracturamiento hidráulico al bombear el tratamiento de fluido de pozo en el pozo a una presión suficiente para iniciar o alargar una fractura.

22. El método de la reivindicación 21, que comprende adicionalmente introducir el agente de tratamiento de pozo en el pozo después que por lo menos una parte del agente de tratamiento de pozo en el compuesto se ha agotado con el fin de recargar o reactivar el óxido de metal poroso calcinado del compuesto.

23. Un método para estimular una formación subterránea que comprende bombear en la formación un fluido de tratamiento de pozo que comprende el compuesto de la reivindicación 6.

24. Un método para tratar una formación subterránea que comprende introducir en la formación subterránea o un pozo que penetra una formación subterránea el compuesto de la reivindicación 6 en donde la fuerza de trituración del compuesto de tratamiento de pozo que contiene 10% en peso del agente de tratamiento de pozo a 10,000 psi es sustancialmente igual a la fuerza de trituración del óxido de metal poroso sin el agente de tratamiento de pozo.

25. Un método para inhibir o controlar el índice de liberación de un agente de tratamiento de pozo en una formación subterránea o en un pozo al introducir en la formación o pozo el compuesto de la reivindicación 6, en donde el compuesto tiene un tiempo de vida, de un tratamiento único, de por lo menos seis meses.

26. Un método de control de arena para un pozo que penetra una formación subterránea, que comprende:

introducir en el pozo una suspensión del compuesto de tratamiento de pozo de la reivindicación 6 y un fluido portador;

colocar el compuesto adyacente a la formación subterránea para formar un empaque permeable a los fluidos capaz de reducir o evitar sustancialmente el pasaje de partículas de la formación subterránea en el pozo mientras permite el pasaje de fluidos de la formación subterránea en el pozo.

27. El método de la reivindicación 26, que comprende adicionalmente poner un tamiz en el pozo pre-empacado con el compuesto de tratamiento de pozo.

COMPUESTOS PARA LIBERACIÓN CONTROLADA DE AGENTES DE TRATAMIENTO DE POZO

RESUMEN

5

10

Un compuesto de tratamiento de pozo que permite la liberación lenta de uno o más agentes de tratamiento de pozo en una formación subterránea y/o un pozo que penetra la formación tiene sustrato poroso calcinado de tamaño de la escala de los nanómetros (adsorbente) de alta área de superficie en la que se aplica el agente de tratamiento de pozo. Los compuestos son adecuados para uso en dichas operaciones de tratamiento de pozo como fracturamiento hidráulico y control de arena.

• FBG 90706 4A • Producto de US7493955 • FBG 90706 4C • FBG 90706 4B

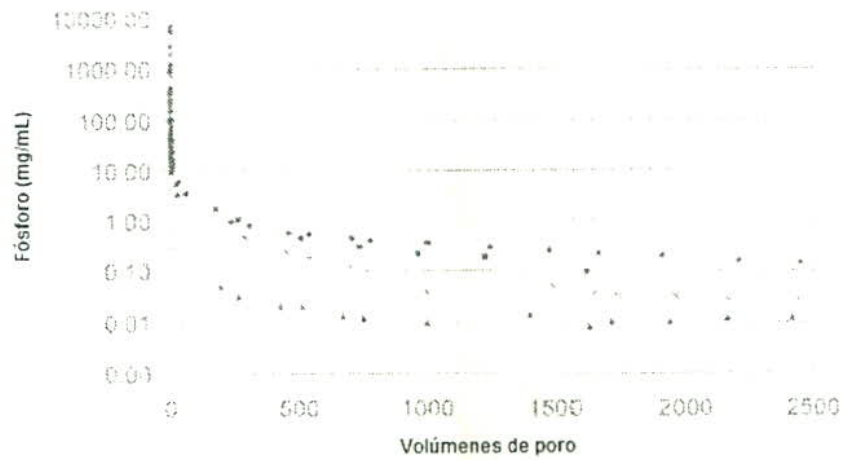


FIG. 1A

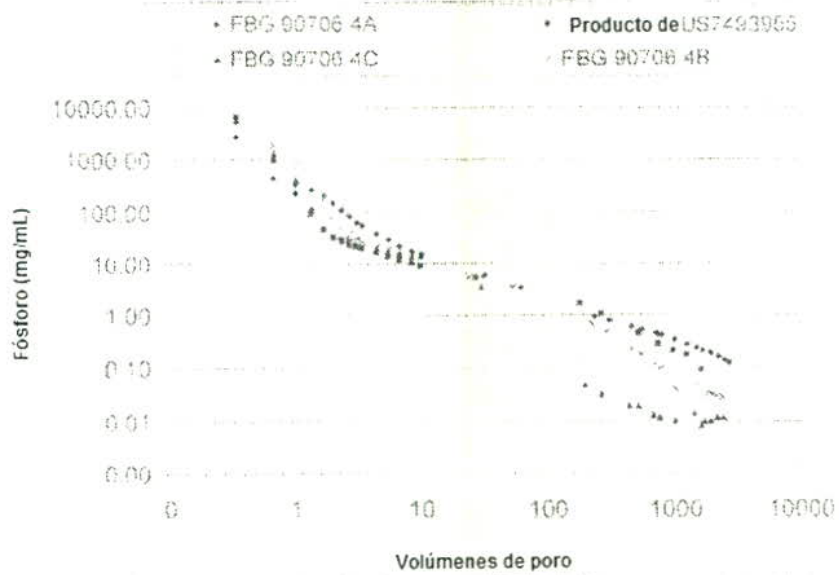


FIG. 1B

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

2/3

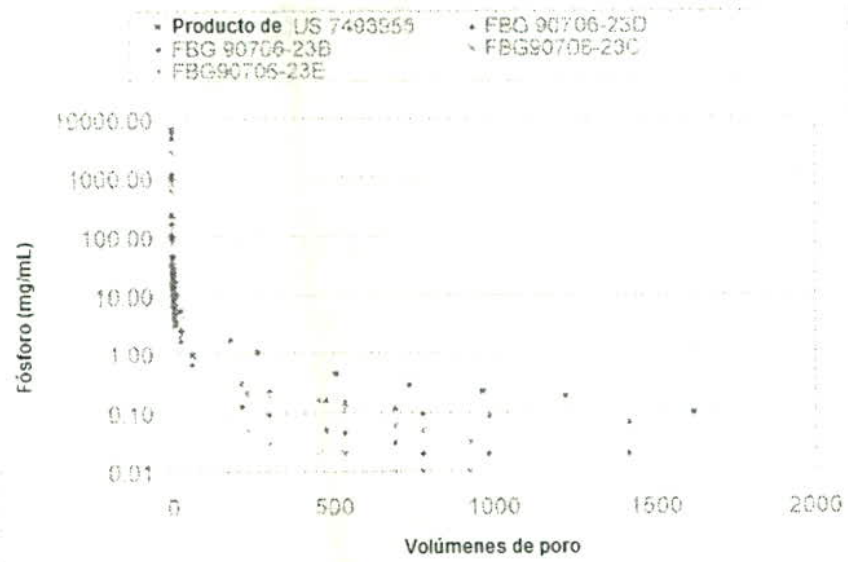


FIG. 2

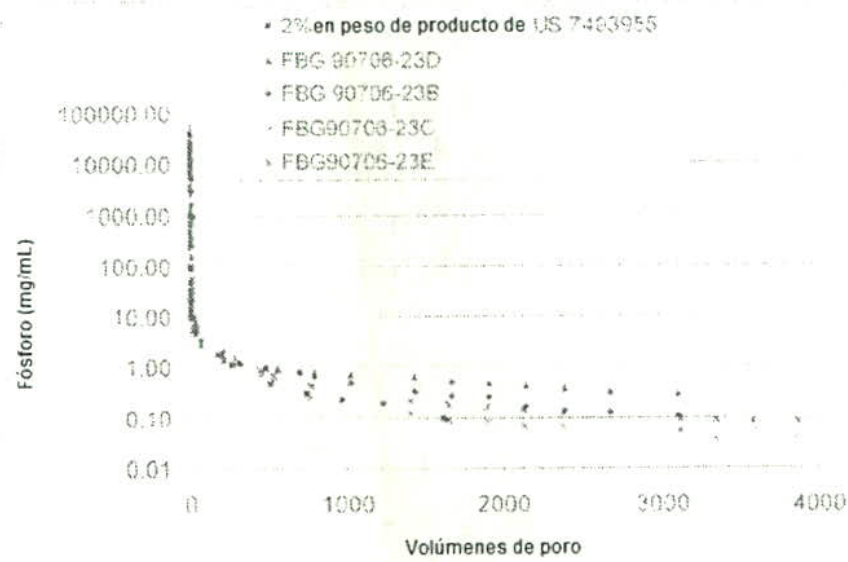


FIG. 3

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

3/3

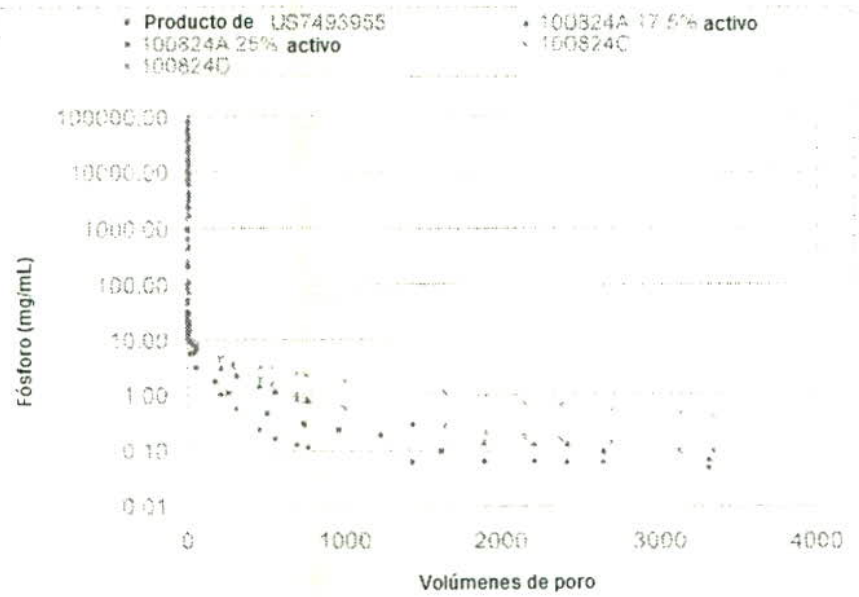


FIG. 4A

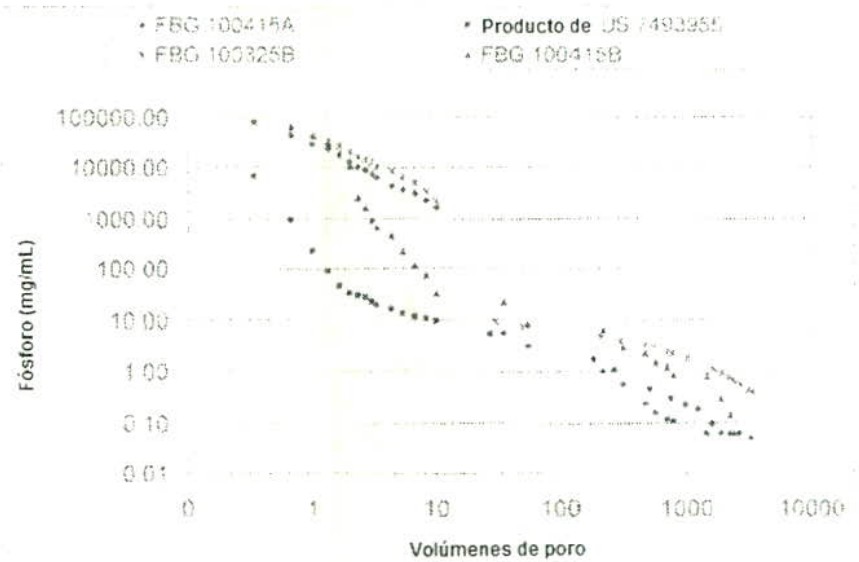


FIG. 4B

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
1 November 2012 (01.11.2012)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2012/148819 A1

(51) International Patent Classification:

C09K 8/536 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01)
C09K 8/54 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)
C09K 8/80 (2006.01) E21B 43/04 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2012/034507

(22) International Filing Date:

20 April 2012 (20.04.2012)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

13/094,186 26 April 2011 (26.04.2011) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **BAKER HUGHES INCORPORATED** [US/US]; 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **GUPTA, D.V. Satyanarayana** [US/US]; 38 Webb Creek Place, The Woodlands, Texas 77382 (US).

(74) Agent: **JONES, John Wilson**; Jones & Smith, LLP, 2777 Allen Parkway, Suite 1000, Houston, Texas 77019 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: COMPOSITES FOR CONTROLLED RELEASE OF WELL TREATMENT AGENTS

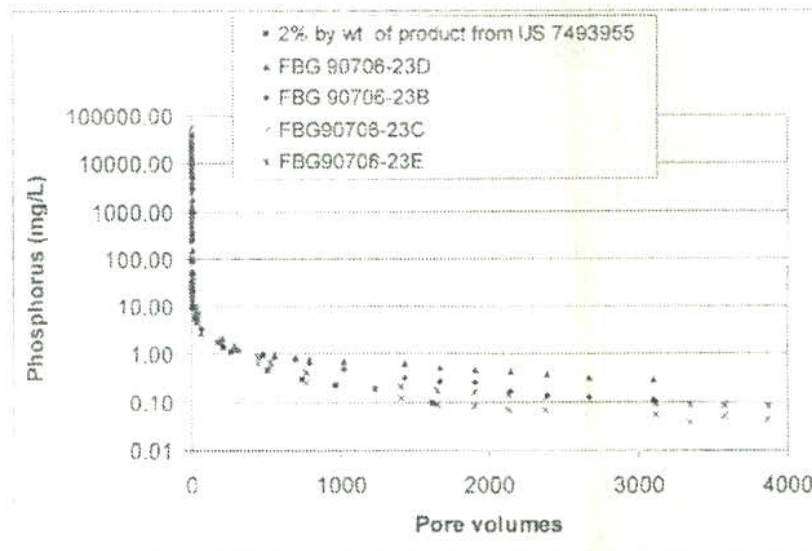


FIG. 3

(57) Abstract: A well treatment composite which allows for the slow release of one or more well treatment agents into a subterranean formation and/or a wellbore penetrating the formation has a nano-sized calcined porous substrate (adsorbent) of high surface area onto which is applied the well treatment agent. The composites are suitable for use in such well treatment operations as hydraulic fracturing and sand control.

WO 2012/148819 A1

52

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 -Fax: (57 1) 6350824 -Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de **BAKER HUGHES INCORPORATED**.

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos.

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, variedades vegetales, marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella)
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of **BAKER HUGHES INCORPORATED**.

an organization existing under the laws of

and in present execution of its business activity, domiciled 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models, Designs, plant varieties, Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials, the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions

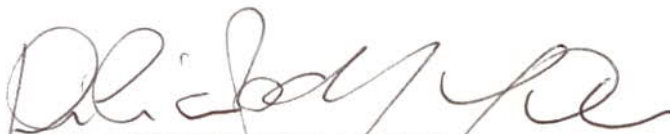
Granted and signed at

on this 18th day of September of, 2009

Firma / signature

Yo, **DILIA RODRÍGUEZ D' ALEMAN**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en Bogotá, Colombia, atentamente informo a usted que sustituyo el poder con que obro a la doctora **SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ**, domiciliada en Bogotá, identificada con la Cédula de Ciudadanía No. 22.468.787 y portadora de la tarjeta profesional No. 147.463 del CSJ, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

Señor Superintendente,



DILIA RODRIGUEZ D' ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
TP 20824 CSJ

Acepto sustitución



SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ
C.C. No. 22.468.787
TP 147463 CSJ

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el
NOTARIO ONCE (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.
personalmente por

D. LILIA RODRIGUEZ
D'ALEMAN

quien exhibió la c.c. **41654882** **IDENTIFICACION**

y Tarjeta Profesional N.º **200824** C.S.U.

Firma **[Signature]**
Fecha

20 SEP 2013

Nelson J. Sánchez García
NOTARIO (E)



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0099846
		Bogotá D.C., Octubre 03 de 2013 - 16:51:22

RECIBIDO DE : CLARKE MODET	NI 830.008.643
----------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560783226	02/10/2013	71.325.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00 500.000.00
			\$500.000.00
			=====

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-238682- -00000-0000
Fecha: 2013-10-08 14:29:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 101199

Bogotá D.C., Octubre 08 de 2013 - 10:37:57

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	9999999999	101182	08/10/2013		7.733.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
17	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	510.000.00
				\$510.000.00

SON: **QUINIENTOS DIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-238682- -00000-0000

Fecha: 2013-10-08 14:29:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 8 de 2013 - 10:37:58

56



No. 13-238682- -00000-0000

Fecha: 2013-10-08 14:29:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO

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

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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