CAVELIER
ABOGADOS

Señor Director

NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 14-109814- -00009-0000
Fecha: 2016-03-31 16:18:07 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 82

Trámite: 011 **Evento:** 378 **Actuación:** 523

Referencia: Expediente 14109814

Asunto: Solicitud de patente para: *"PROCESO PARA TRATAR UNA FORMACIÓN SUBTERRANEA"*.

Solicitante: CLEANSORB LIMITED

Fecha de solicitud: 21 de mayo de 2014

RESPUESTA A PRIMER EXAMEN DE PATENTABILIDAD

LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, identificada como aparece al pié de mi firma, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, doy respuesta al Oficio 13637, notificado por fijación en lista el 17 de noviembre de 2015, para lo cual pedí plazo adicional el 18 de Febrero de 2016.

I. MODIFICACIONES AL PLIEGO REIVINDICATORIO

En respuesta al examen de patentabilidad el solicitante decide aportar un nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 26 reivindicaciones en las que se han incluido las siguientes modificaciones:

1. La reivindicación 1 fue modificada con el fin de limitar su alcance. Lo anterior se realizó mediante la incorporación de la materia contenida en la antigua reivindicación dependiente 6; en particular, se incorporó un carbonato de alquileno en combinación con los cationes de un metal y un aminoácido. Dicha modificación encuentra sustento en la descripción, donde se explica que un carbonato de alquileno puede ser beneficiosamente incorporada al interior del fluido de tratamiento. Adicionalmente, las tablas 1 y 2,

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Código Postal 110221 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax in U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 852 - Código Postal 050021 - Tel. (57-4) 520 4760 / (57-4) 326 0789 / (57) 317 355 8663 / (57) 318 532 2365 - COLOMBIA
BARRANQUILLA - Calle 84 No. 50-20 - Oficina 201 - Código Postal 080002 - Barrio El Prado - Tel. (57-5) 3 51 64 40 - COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

muestran que combinaciones de cationes de metal, un amino ácido y un carbonato de alquileno resultan en la deposición de material de carbonato.

2. La antigua reivindicación dependiente 2 fue dividida en las nuevas reivindicaciones dependientes 2, 3 y 4. Lo anterior con el fin de mostrar las diferentes modalidades posibles en diferentes reivindicaciones dependientes.

3. La antigua reivindicación dependiente 3 fue dividida en las nuevas reivindicaciones dependientes 5, 6, 7 y 8. Lo anterior con el fin de mostrar las diferentes modalidades posibles en diferentes reivindicaciones dependientes.

4. La antigua reivindicación 6 (nueva reivindicación 9) fue limitada a expresar únicamente las posibles modalidades de carbonato de alquileno.

5. La antigua reivindicación dependiente 8 fue dividida en las nuevas reivindicaciones dependientes 10 y 11. Lo anterior con el fin de mostrar las diferentes modalidades posibles en diferentes reivindicaciones dependientes.

6. La antigua reivindicación 9 (nueva reivindicación 12) fue limitada a definir únicamente la preparación del componente (II).

7. La antigua reivindicación dependiente 10 fue dividida en las nuevas reivindicaciones dependientes 13 a 24. Lo anterior con el fin de mostrar las diferentes modalidades posibles en diferentes reivindicaciones dependientes.

8. La antigua reivindicación 13 (nueva reivindicación 26), referida al fluido de tratamiento, fue limitada en línea con el fluido descrito en la reivindicación 1.

9. Las antiguas reivindicaciones 4, 5, 7, 12, 14 y 15 fueron eliminadas del pliego reivindicatorio.

Estas modificaciones se ajustan al artículo 34 de la Decisión 486 de 2000 y no constituyen una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial.

A pesar de eliminar materia del pliego reivindicatorio originalmente presentado, mi representada no renuncia a la protección que pueda obtener sobre dicha materia y se reserva el derecho de presentar una solicitud divisional que la contenga durante el trámite de la presente solicitud.

II. EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE CLARIDAD DE LAS REIVINDICACIONES

1. Con respecto a la objeción del examinador en contra de las antiguas reivindicaciones 1, 2, 3, 6, 10, 11, 12, 13, 14 y 15 por hacer referencia a términos generales, respetuosamente manifestamos nuestro desacuerdo ya que los términos objetados pueden ser fácilmente entendidos por una persona medianamente versada en la materia en el contexto planteado y son necesarios con el fin de replicar la invención y entender por completo su alcance. Además, dichos términos se encuentran definidos de forma clara y precisa en la descripción de la presente solicitud. En consecuencia, el alcance del pliego reivindicatorio se encuentra claramente definido. Lo anterior, si se tiene en cuenta que de conformidad con lo señalado en el artículo 51 de la Decisión 486 la descripción de una solicitud sirve para interpretar las reivindicaciones: "*El alcance de la protección conferida por la patente estará determinado por el tenor de las reivindicaciones. La descripción y los dibujos, o en su caso, el material biológico depositado, servirán para interpretarlas*". De modo que, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

2. Con respecto a la objeción del examinador en contra de las antiguas reivindicaciones 1 a 3, 6 a 11 y 13 a 15 por incluir términos imprecisos, se desea señalar que los términos "*al menos*", "*o mayor*", "*incrementada*", "*reducida*", "*uno o más*" y "*sustancialmente*" fueron eliminados del pliego reivindicatorio.

Adicionalmente, se desea señalar que en las nuevas reivindicaciones 1 y 26 se mantiene el término "soluble" al especificar que tanto el aminoácido como el de carbonato de alquileno son solubles en el fluido de tratamiento. El concepto de solubilidad en un medio particular es extremadamente bien conocido en química. Las referencias a un componente que es "soluble en el fluido de tratamiento" por lo tanto no llevarían a una persona versada en la materia a confundirse. Por el contrario, dicha persona reconocería inmediatamente que el aminoácido y el carbonato de alquileno debe ser capaz de

disolverse en el fluido de tratamiento. Compuestos adecuados pueden ser fácilmente seleccionados en base a este criterio. Adicionalmente, limitar las reivindicaciones únicamente a un grupo de aminoácidos y/o carbonatos de alquileno específicos seria indudablemente una limitación excesiva de la invención. De este modo, es confirmado en la presente descripción en la página 33, líneas 18 a 24, que "*Todas las sustancias presentes en el fluido de tratamiento serán preferentemente solubles en el fluido de tratamiento al menos a una concentración que será útil en el proceso de la presente invención (es decir, una concentración que dará como resultado un grado de deposición del material de consolidación, efectivo para la consolidación).*" Por lo tanto, una persona versada reconocería inmediatamente que por "soluble" se entiende que una cantidad suficiente de material se disuelve en el fluido de tratamiento para que el proceso de la invención pueda llevarse a cabo.

Por otro lado, el término "*temperatura prevaleciente*" se mantiene en la nueva reivindicación 13. Una persona versada en la materia no consideraría este termino como impreciso. Por el contrario, "la temperatura prevaleciente" claramente se refiere a la temperatura natural de formación cuando ningún calentamiento o enfriamiento externo es aplicado. Esto va en contraste con lo reclamado en la nueva reivindicación 14, en donde el calor es suministrado a la formación subterránea y, por lo tanto, la formación no se encuentra a su temperatura prevaleciente.

Finalmente, las nuevas reivindicaciones 21 y 22 se refieren a reactivos opcionales adicionales para "incrementar la tasa de deposición del mineral de carbonato". El término "incrementar" no es claro bajo este contexto. Esto claramente significa que la tasa de deposición de material de carbonato se incrementa en comparación a cuando el reactivo adicional (es decir, el catalizador o el agente oxidante) no está presente. Si la inclusión de un reactivo incremente la tasa de deposición de carbonato es una característica fácilmente medible y determinable.

Teniendo en cuenta lo anterior, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

3. Con respecto a la objeción del examinador en contra de las antiguas reivindicaciones 1, 11, 13, 14 y 15 por incluir efectos y/o resultados a alcanzar, es preciso

mencionar que los fragmentos objetados por definir resultados a alcanzar, ventajas o funcionalidades de la invención, no corresponden a resultados, ventajas ni funcionalidades, sino a características técnicas funcionales de la invención, que en este caso se hacen indispensables para que un técnico medio pueda entender a cabalidad la invención y pueda determinar adecuadamente la configuración entre los elementos para que la invención funcione correctamente; lo anterior para garantizar que una persona normalmente versada en la materia pueda reproducir la invención.

Con respecto a lo anterior, la "GUÍA PARA EXAMEN DE SOLICITUDES DE PATENTE DE INVENCIÓN Y MODELO DE UTILIDAD" de su Despacho enuncia:

> *"Las características técnicas funcionales son los elementos que conforman las invenciones, descritos en términos de su uso o su función. No definen la invención, pero explican la relación que hay entre sus diversas características estructurales (...) Las reivindicaciones deben incluir características estructurales y funcionales cuando para la persona del oficio normalmente versada en la materia no sea obvio el funcionamiento de los elementos característicos y la relación entre estos"* (Subraya incluida en el texto).

De acuerdo con lo anterior, los fragmentos objetados no solo pueden, sino que deben estar en las reivindicaciones, ya que resultan esenciales para que una persona del oficio normalmente versada en la materia entienda correctamente el funcionamiento de la invención.

En particular, la mayoría de los términos objetados fueron eliminados del pliego reivindicatorio. Sin embargo, las expresiones *"permitir que el mineral de carbonato sea depositado a partir del fluido"*, *"con lo cual se consolida la formación subterránea, durante o después de la perforación"*, "o es capaz de volverse alcalino *in situ"* fueron mantenidas. En primer lugar, se desea resaltar que el paso de "permitir que el mineral de carbonato sea depositado a partir del fluido, con lo cual se consolida la formación subterránea." Es un paso que es absolutamente necesario con el fin de obtener los resultados esperados y requeridos. Como fue explicado arriba, la mezcla especifica de reactivos en el fluido de tratamiento puede reaccionar y producir carbonato mineral. Por lo tanto, este paso específicamente requiere que la persona versada en la materia, habiendo introducido el

fluido de tratamiento al interior de la formación, permita que la reacción se lleve a cabo (es decir, permita que pase suficiente tiempo mientras los reactivos reaccionan juntos sin llevar a cabo ningún otro tipo de proceso, como incorporar materiales adicionales, lo que podría conllevar a interrumpir el paso de consolidación).

Las características *"permitir que el mineral de carbonato sea depositado a partir del fluido"*, "con lo cual se consolida la formación subterránea" y *"con lo cual se consolida la formación subterránea, durante o después de la perforación"* en consecuencia se relacionan específicamente a características técnicas esenciales del proceso reclamado y deberían ser permitidas.

Con respecto a la frase *"o es capaz de volverse alcalino in situ"*, este término también se refiere a las características técnicas tangibles que contribuyen al efecto técnico de la invención (es decir, consolidar el mineral carbonato en una formación subterráneo).

Específicamente, y como se explicó anteriormente, es esencial que el fluido de tratamiento sea alcalino con el fin de que la reacción de consolidación ocurra. Por lo tanto, el fluido de tratamiento puede ser alcalino en el momento de su introducción a la formación subterránea o puede volverse alcalino in situ en la formación. Una persona versada en la materia no tendría ninguna dificultad en seleccionar materiales que se vuelvan alcalinos in situ dado que hay muchas sustancias que liberan álcali a lo largo del tiempo, por ejemplo, por degradación. En efecto, como ejemplo, un número de sustancias que pueden producir álcali in situ son descritos en la presente aplicación. Por lo tanto, las reivindicaciones son claras en que una persona versada entendería fácilmente tanto lo que es requerido con el fin de alcanzar los efectos de la invención (es decir, condiciones alcalinas para consolidación) como cómo poner esto en efecto (es decir, por usar un álcali o una sustancia que produce álcali in situ).

Teniendo en cuenta lo anterior, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

4. Con respecto a la objeción del examinador en contra de las reivindicaciones 1 a 9 al hacer referencia a un proceso pero no presentar una secuencia de pasos lógicos, se desea resaltar que las nuevas reivindicaciones 1 a 25 están todas dirigidas al proceso que hace

uso de un fluido de tratamiento particular, el cual es reclamado en la reivindicación 26. En este sentido, las características del fluido (mencionadas en la reivindicación 26) se incluyen en la reivindicación 1 con el fin de evitar una falsa dependencia. Sin embargo, se resalta que el método reclamado está apropiadamente definido, dado que contiene una secuencia lógica de pasos, con sus condiciones y el fluido empleado, claramente definida. Teniendo en cuenta lo anterior, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

5. Con respecto a la objeción del examinador en contra de las antiguas reivindicaciones 2, 3, 4, 6, 8, 10 y 15 por ofrecer múltiples opciones alternativas, se desea resaltar que todas las opciones a las que hace referencia el examinador están ahora incluidas en reivindicaciones dependientes. Lo anterior, de acuerdo a la sugerencia realizada por el mismo examinador. En consecuencia, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

6. Con respecto a la objeción del examinador en contra de la antigua reivindicación 8 por incluir un error de tipografía, se desea resaltar que el prefijo "*terra*", incluido ahora en la nueva reivindicación 11, fue modificado por "*tetra*", aclarando así el malentendido y superando esta objeción.

7. Con respecto a la objeción del examinador en contra de las antiguas reivindicaciones 11, 14 y 15 al incluir un único paso del proceso, se desea resaltar que, en base lo argumentos expuestos en el punto 3, la expresión "permitir que el mineral de carbonato sea depositado a partir del fluido, con lo cual se consolida la formación subterránea" no corresponde con un resultado a alcanzar, sino por el contrario, es un paso fundamental del proceso reclamado, que resulta indispensable con el fin de alcanzar el efecto deseado. En este sentido es evidente que el proceso reclamado consta de dos pasos claramente definidos. Por lo tanto, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

III. EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE CLARIDAD DE LA DESCRIPCIÓN

1. Con respecto a la observación del examinador según la cual la expresión "resistencia a la compresión no conferida" se encuentra mal traducida. Se desea resaltar

que dicha expresión fue reemplazada por "*resistencia a la compresión no confinada*" de acuerdo a la sugerencia realizada por el examinador. Por lo tanto, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

2. Con respecto a la observación del examinador con respecto al término "*oxido alfa-oxocarboxílico*", se desea resaltar que dicho término correspondía a un error de traducción y por lo tanto fue reemplazado por "*acido alfa-oxocarboxílico*" tal y como lo sugiere el examinador. Por lo tanto, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

3. Con respecto a la objeción del examinador en contra de los términos "*acido alfa-cetocarboxilico*" y "*acido alfa-oxocarboxilico*" se desea señalar que, como lo señala el examinador, tanto el *ácido alfa-cetocarboxilico* como el *ácido alfa-oxocarboxilico* contienen un grupo funcional de la formula –C(=0)-C(=0)-0-. Sin embargo, contrario a las conclusiones del examinador, esto no significa que el *ácido alfa-cetocarboxilico* y el *ácido alfa-oxocarboxilico* sean el mismo compuesto. Por el contrario, estos son simplemente compuestos que contienen un mismo grupo funcional. Como es claramente explicado en la descripción, un *ácido alfa-oxocarboxilico* es un término general que comprende tanto los *ácidos alfa-cetocarboxilicos* (donde un grupo cetona está en la posición alfa del ácido carboxílico) como *ácidos alfa-aldocarboxylicos* (donde un grupo aldehído está en la posición alfa del ácido carboxílico). En consecuencia, los términos son distintos, dado que sería fácilmente entendible por un químico desde la nomenclatura y es de todos modos explicado en la misma descripción. Teniendo en cuenta lo anterior, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

4. Con respecto a la observación del examinador con respecto a la tabla 2, se desea señalar que de acuerdo a su sugerencia, el término "*compresión no combinada*" fue reemplazada por "*resistencia a la compresión no confinada*". Por lo tanto, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

IV. EN CUANTO A MATERIA NO PATENTABLE

1. Con respecto a la objeción del examinador en contra de la antigua reivindicación 12 por indicar un uso que puede darse al producto reivindicado, se desea señalar que

dicha reivindicación fue eliminada del pliego reivindicatorio. Por lo tanto, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

V. ESTADO DE LA TÉCNICA

Su Despacho determinó 4 documento(s) como relevante(s) para realizar el análisis de patentabilidad de la presente patente de invención:

1. D1, referido al documento WO99/05394 titulado "*Methods for deposition or materials in underground reservoirs*" que se relaciona con un método que se aplica al control del movimiento de un fluido en reservorios subterraneos.

2. D2, referido al artículo 1 titulado "*Conservation of ornamental Stone by Myxococcus xanthus-induced carbonate biomineralization*" que se relaciona con un método para la biomineralizacion de carbonato inducida por *Myxococcus xanthus* para proteger y consolidar piedra caliza empleada en aplicaciones ornamentales.

3. D3, referido al artículo 2 titulado "*Coordination of biologically important -amino acids to calcium (II) at high PH: insights from crystal structures of calcium –aminocarboxylates*" que se relaciona con una solución/suspensión de hidróxido de calcio y los respectivos –aminoácidos para la síntesis de –aminocarboxilatos de calcio por reflujo.

4. D4, referido al documento US 2008/0108519 titulado "*Process for treating an underground formation*" que divulga procesos químicos alternativos para la consolidación de una formación y para el control de la arena y que no empleen resinas.

EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE NIVEL INVENTIVO

1. La presente solicitud, tal y como está ahora reclamada, se refiere a un fluido de tratamiento que contiene los siguientes tres componentes: i) **cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor**; ii) un **aminoácido** que tiene un grupo ácido carboxílico desprotonado y el cual es soluble en el fluido de tratamiento; y iii) **Un carbonato de alquileno** que es soluble en el fluido de tratamiento. Adicionalmente, el fluido de tratamiento es alcalino o se vuelve alcalino in situ.

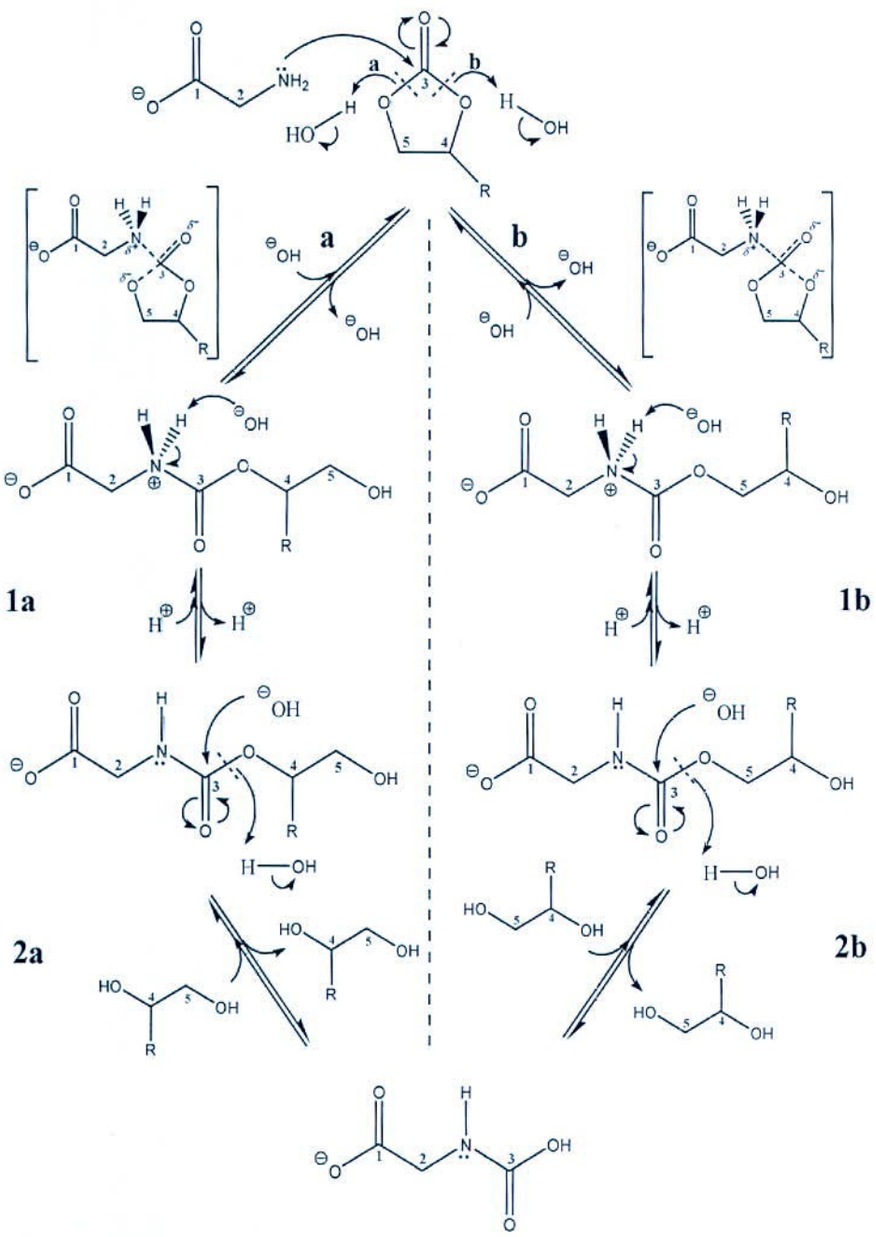
Varios sistemas que contienen estos componentes fueron probados en los ejemplos incluidos en la descripción, encontrado inesperadamente que llevaban a una deposición de carbonato efectiva. Específicamente, como es mostrado en la tabla 1 y la tabla 2, se encontró que los siguientes sistemas presentaban deposición de carbonato:

- Cationes Ca2+ con glicina y cualquier carbonato de propileno ("PC"), carbonato de etileno ("EC"), carbonato de butileno ("BC") y carbonato de glicerina ("GC") en condiciones alcalinas (exceso de NaOH)
- Cationes Ca2+ con sarcosina y carbonato de propileno ("PC"), en condiciones alcalinas (exceso de NaOH)

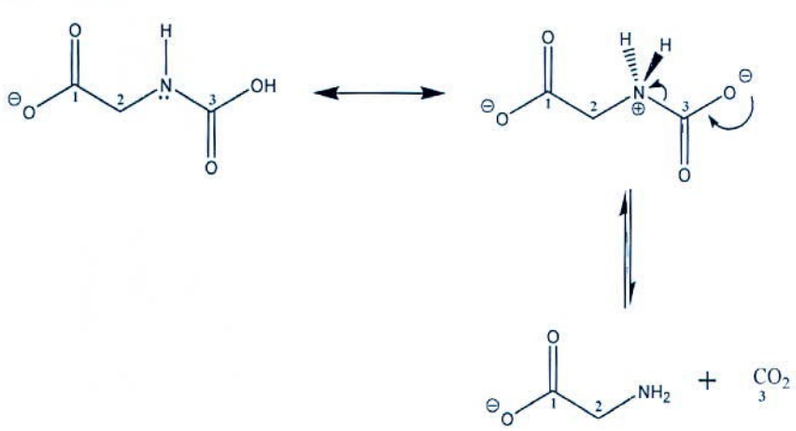
Puede notarse entonces que la deposición de carbonato en estos ejemplos es alcanzada **sin la necesidad de incorporar una enzima**. Sistemas libres de enzimas son deseables, entre otras cosas, porque evitan la necesidad de manejar complejidades asociadas con el uso de las enzimas.

Inesperadamente, en la presente invención se encontró que la deposición no enzimática de mineral de carbonato ocurre cuando los componentes arriba mencionados (i), (ii) y (iii) son combinados bajo condiciones alcalinas. Adicionalmente, fue encontrado que la **tasa de deposición es adecuada para permitir una consolidación efectiva** en una formación subterránea. Como es explicado en la descripción de la presente solicitud, el proceso llevado a cabo en la invención ha resultado en una deposición relativamente lenta de mineral de carbonato. Adicionalmente, se encontró que esto es beneficioso dado que lleva a una consolidación altamente efectiva (acreción de partículas rocosas), y no solo simplemente precipitación de partículas de mineral discretas en solución, lo que puede ocurrir si la tasa de deposición es muy alta. Es importante apreciar que una consolidación efectiva de carbonato depende no solo de la producción de material carbonato desde una solución de reacción, sino que además de la tasa y las condiciones bajo las cuales el carbonato evoluciona.

Sin estar limitados por la teoría, el solicitante considera que la consolidación puede ocurre por medio del siguiente mecanismo (los esquemas mostrados usan glicinato como una representación del aminoácido desprotonado). Primero, un ácido carbámico carboximetil intermedio puede ser formado como sigue:



Posteriormente, el intermedio puede tautomerizarse y decarboxilarse para porducir dióxido de carbono, lo cual lleva al material de carbonato requerido en combinación con los cationes metálicos:



Por lo tanto, el aminoácido, el carbonato de alquileno y los cationes metálicos tienen un rol importante, **interactuando el uno con el otro**, en el proceso de deposición. Adicionalmente, el solicitante observó que **la deposición únicamente ocurría bajo condiciones alcalinas**; ninguna reacción fue observada cuando el aminoácido no estaba en forma desprotonada.

Adicionalmente, puede notarse que en la presente invención tanto el aminoácido como el carbonato de alquileno son solubles en el fluido de tratamiento. En general, la consolidación es requerida en un medio poroso. Es entonces necesario introducir el fluido de tratamiento al interior del medio poroso. Si los componentes de los fluidos de tratamiento no fueran solubles, material particulado tendería a filtrarse en la superficie del medio poroso, lo que reduciría la inyectividad y volvería la consolidación y en particular la consolidación profunda mucho más difícil de alcanzar. Por lo tanto, es también beneficioso que, tal y como es reclamado en la presente invención, los componentes del sistema de consolidación sean solubles en el fluido de tratamiento.

2. Teniendo en cuenta lo anterior, y con respecto al arte previo citado, se resalta que ninguno de los documentos mencionados en la acción oficial, tanto solos o en combinación, de ninguna manera sugieren lo siguiente:

- Deposición de un mineral de carbonato desde una combinación de tres vías de cationes metálicos 2+, un amino ácido y un carbonato de alquileno.
- Un fluido de tratamiento alcalino.
- Sin la necesidad de una reacción enzimática, y
- A una tasa y bajo condiciones adecuadas y altamente efectivas para la consolidación de una formación subterránea.

3. Particularmente, D1 enseña el uso de una enzima en combinación con un sustrato de modo que dicha enzima se precipite o deposite material al interior de una formación subterránea. En este sentido, D1 no menciona el uso de un aminoácido o un carbonato de alquileno, ni mucho menos la combinación de estos compuestos para alcanzar consolidación en un ambiente alcalino.

4. Particularmente, D2 está relacionado con la deposición de carbonato desde un medio de cultivo que contiene la bacteria Myxococcus xanthus. En la sección de discusión de D2 es indicado que la actividad de la batería envuelve producción de amoniaco por desaminación oxidativa de aminoácidos, lo cual crea un microambiente alcalino y de este modo desencadena precipitación de carbonato (ver la última frase completa en la página 2188 de D2). En este sentido, el ambiente alcalino se debe en su totalidad al efecto producido por la bacteria, contrario a lo reclamado en la presente aplicación. Adicionalmente, al igual que D1, D2 no menciona el uso de un carbonato de alquileno.

5. En este sentido, es evidente que tanto D1 como D2 requieren enzimas. Lo anterior teniendo en cuenta que D1 se refiere explícitamente a enzimas, mientras D2 requiere "*actividad metabólica*", es decir, desaminación oxidativa, lo que resulta en enzimas producidas por el myxococcus xanthus. Adicionalmente, ni D1 ni D2 (o su combinación) hacen uso de la mezcla de reactivos como lo reclama la presente invención.

6. Teniendo en cuenta lo anterior, no hay sugerencia en las enseñanzas de D1 o D2, tanto solos como en combinación, del proceso llevado a cabo en la presente invención. Incluso si una persona versada en la materia intentara combinar D1 con D2 dicha persona no llegaría al proceso utilizando iones metálicos, un aminoácido y un carbonato de alquileno en un fluido de tratamiento alcalino. Mucho menos dicha persona habría considerado que dicha combinación de reactivos podría ser usada efectivamente para consolidar una formación subterránea sin la necesidad de usar enzimas y/o bacterias.

7. Con respecto a los otros documentos citados por el examinador ("Hanson", "Huntsman" y "Carey") tampoco ninguna de estas referencias revela o de algún modo puede llegar a sugerir que la combinación de iones metálicos, un amino ácido y un carbonato de alquileno puedan ser usados efectivamente para consolidar una formación subterránea en un ambiente alcalino. Ni Hanson ni Carey están relacionadas con la descomposición de aminoácidos o carbonato de alquileno y por lo tanto claramente no son relevantes para la materia reclamada en la presente solicitud. Huntsman, es un folleto comercial que muestra carbonatos de alquileno. Tal y como lo nota el examinador, en la página 22 de Huntsman es indicado que los carbonatos de alquileno pueden ser susceptibles de descomposición con la evolución de dióxido de carbono. Sin embargo, no existe absolutamente ninguna sugerencia de que la combinación de carbonato de

alquileno con un aminoácido pueda llevar a un mecanismo específico de producción de dióxido de carbono (por ejemplo, por medio de los mecanismos mostrados arriba). Es entonces evidente que no existe sugerencia que dicha combinación pueda llevar a la reacción reclamada y que esta proceda en una manera que es beneficiosa para consolidar una formación subterránea.

8. Debe ser enfatizado que, simplemente porque un sistema particular produzca dióxido de carbono, no significa de ninguna manera que tal sistema pueda resultar en formulaciones capaces de producir una consolidación efectiva, como es enseñado en la presente invención.

Adicionalmente, debe notarse que la naturaleza alcalina del fluido de tratamiento es otra característica esencial de la presente invención. Como se ha resaltado anteriormente, la reacción de consolidación inesperada que se lleva a cabo cuando un aminoácido y carbonato de alquileno son combinados fue encontrada únicamente para llevarse a cabo bajo condiciones alcalinas. Una persona versada en la materia no habría tomado en cuenta esta condición basada en las enseñanzas de los documentos citados.

9. De acuerdo a lo anterior, es respetuosamente señalado que la presente invención reclamada envuelve numerosas distinciones con respecto al arte previo y por lo tanto no habría podido ser derivada de los documentos citados sin el uso de habilidad inventiva. Adicionalmente, la invención de forma benéfica lleva a un sistema que permite la consolidación efectiva de formaciones subterráneas usando reactivos fácilmente disponibles y sin ninguna necesidad de usar enzimas y/o componentes bacterianos.

VI. PETICIÓN

1. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por la Dirección de Nuevas Creaciones, se solicita proceder al otorgamiento de la solicitud de patente.

2. De manera subsidiaria, y en caso de que la Dirección de Nuevas Creaciones tenga observaciones adicionales a la patentabilidad del invento, solicito emitir un nuevo requerimiento en el marco del artículo 45 de la Decisión 486 de 2000.

CAVELIER
ABOGADOS

VII. ANEXOS

1. Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 26 reivindicaciones;

2. Comprobante de pago de tasa por 11 reivindicaciones adicionales por valor de $440.000;

Señor Director,

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

T.P.A. No. 23.555

COLO-21053-0841-0001-5
CBA\CBA\ID-287343\WPC21053
No. M-2016-287343\CBA

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

1. Un proceso para consolidar una formación subterránea, caracterizado porque comprende:

(a) introducir un fluido de tratamiento dentro de una formación subterránea, cuyo fluido de tratamiento comprende

(I) cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor

(II) un aminoácido que tiene un grupo ácido carboxílico desprotonado y el cual es soluble en el fluido de tratamiento;

(III) Un carbonato de alquileno que es soluble en el fluido de tratamiento;

y cuyo fluido de tratamiento es alcalino o se vuelve alcalino *in situ*; y

(b) permitir que el mineral de carbonato sea depositado a partir del fluido, con lo cual se consolida la formación subterránea.

2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor, son metales del grupo II o cationes de metales de transición

3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde los cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor se seleccionan de cationes de magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, aluminio, plata y zirconio

4. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichos cationes de un metalson proporcionados en la forma de una sal de cloruro, bromuro, nitrato, propionato, lactato, acetato o formiato.

5. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en (II) el aminoácido que tiene un grupo ácido carboxílico desprotonado no contiene un grupo amida terminal;

6. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde

en (II) el aminoácido que tiene un grupo ácido carboxílico desprotonado es una forma desprotonada de glicina, histidina, B-alanina, alanina, serina, ácido glutámico, ácido aspártico, treonina, sarcosina, lisina, metionina, arginina, valina, ácido iminodiacético, ácido 3-aminobutanoico, o ácido gamma-amino-butírico,

7. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde en (II) dicho aminoácido que tiene un grupo ácido carboxílico desprotonado es una forma desprotonada de glicina, ácido glutámico, sarcosina o lisina

8. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1 en donde dicho fluido de tratamiento comprende (I) cloruro de calcio y (II) glicina, ácido glutámico, sarcosina o lisina.

9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en (III) dicho carbonato de alquileno es seleccionado de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno y carbonato de glicerina.

10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente (II) es generado *in situ* en el fluido de tratamiento a partir de otra sustancia.

11. El proceso de conformidad con la reivindicación 10, en donde el componente (II) es generado *in situ* en el fluido de tratamiento a partir de otra sustancia seleccionada de di-, tri-, tetra-, oligo- o poli-péptidos, incluyendo diglicina, triglicina, tetraglicina y poliglicina, ácido poliaspártico, dipéptidos cíclicos, oligopéptidos cíclicos, ésteres de aminoácidos, amidas de aminoácidos y proteínas.

12. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente (II) es preparado mediante la desprotonación de la forma protonada correspondiente del componente con un equivalente estequiométrico o más grande que estequiometrico de la base, en donde la base es preferentemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

13. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la consolidación procede a la temperatura prevaleciente de la

formación subterránea

14. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en dondeel proceso comprende suministrar calor a la formación subterránea, con lo cual se acelera la velocidad de deposición de material de carbonato

15. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso comprende la introducción de un agente de humectación con agua dentro de la formación subterránea, antes de o al mismo tiempo que la introducción del fluido de tratamiento hacia la formación subterránea, y en donde el agente de humectación con agua es preferentemente un tensioactivo tal como un tensioactivo de microemulsificación, un solvente o un solvente mutuo

16. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de roca, arena, grava, o el consolidante son consolidadas por la deposición del material de carbonato.

17. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso comprende sellar la formación subterránea para la producción o inyección

18. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso comprende un tratamiento de remedio de grava recubierta con resina o consolidante recubierta con resina

19. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tratamiento es llevado a cabo en (a) un nuevo pozo o (b) un pozo que ha sido ya producido o inyectado

20. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso comprende el enlechado de túneles

21. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el fluido de tratamiento comprende además un catalizador para incrementar la

velocidad de la deposición del mineral de carbonato, en donde el catalizador es preferentemente una sal de cobre o una enzima

22. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en dondeel fluido de tratamiento comprende además un agente oxidante para incrementar la velocidad de deposición del mineral de carbonato

23. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en dondeun modificador de la viscosidad, un suspensor de partículas finas, un inhibidor del hinchamiento de arcilla o un material de nucleación es introducido dentro de la formación delante de o en conjunto con el fluido de tratamiento

24. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en dondeun agente de retraso es introducido dentro de la formación delante de o en conjunto con el fluido de tratamiento, y en donde el agente de retraso es preferentemente un inhibidor de la incrustación.

25. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, para la consolidación de una formación subterránea durante o después de la perforación, caracterizado porque comprende:

- perforar un pozo con el fluido de tratamiento después del paso de introducir el fluido de tratamiento dentro de la formación subterránea, y tal que una porción del fluido de tratamiento entra en la formación; y
- permitir que el mineral de carbonato sea depositado, con lo cual se consolida la formación subterránea, durante o después de la perforación.

26. Un fluido de tratamiento, caracterizado porque el fluido de tratamiento comprende:

(I) cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor

(II) un aminoácido que tiene un grupo ácido carboxílico desprotonado y el cual es soluble en el fluido de tratamiento;

(III) Un carbonato de alquileno que es soluble en el fluido de tratamiento;

y cuyo fluido de tratamiento es alcalino o es capaz de volverse alcalino *in situ* en una formación subterranea; y

y cuyo fluido de tratamiento comprende además un agente de humectación con agua, un tensioactivo, un tensioactivo de microemulsificación, un solvente, un solvente mutuo, un modificador de la viscosidad, un suspensor de partículas finas, un inhibidor del hinchamiento de arcilla, un material de nucleación o una mezcla de los mismos.

21

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

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 16 - 0030217

Bogotá D.C., Marzo 31 de 2016 - 11:00:21

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367 RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	30076	31/03/2016	27.000.00
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	30077	31/03/2016	27.000.00
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	30082	31/03/2016	143.000.00
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	30105	31/03/2016	983.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
11	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	40.000.00	440.000.00
				$440.000.00

SON: **CUATROCIENTOS CUARENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
-***-

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 14-109814- -00009-0000
Fecha: 2016-03-31 16:18:07 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 523 RESPUESTA Folios: 82

Co10-21053-841-001-5

22

PROCESO PARA TRATAR UNA FORMACION SUBTERRANEA

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a la consolidación de formaciones subterráneas a través de la deposición de un mineral de carbonato a partir de un fluido de tratamiento, así como otras situaciones donde la deposición de mineral de carbonato proveniente de un fluido de tratamiento, puede ser deseable.

Antecedentes de la Invención

Una gran proporción de la producción de hidrocarburos alrededor del mundo es proveniente de formaciones subterráneas de piedra arenisca. Estas formaciones a menudo tienen una porosidad y permeabilidad de modo que tienen el potencial para producir hidrocarburos a altas velocidades. No obstante, frecuentemente, tales formaciones tienen una tendencia a producir arena, debido a que es desconsolidada o pobremente consolidada. Las formaciones productoras de arena en general son relativamente jóvenes en el sentido del tiempo geológico y están frecuentemente compuestas de arena unida flojamente o sedimentos que todavía no han sido convertidos en piedra arenisca sólida por los procesos geoquímicos.

La arena como se utiliza en la presente, se refiere a los materiales de partículas finas que pueden ser producidos de piedras areniscas pobremente consolidadas. Normalmente, éstos serán granos de arena. Ref. 247870

Las piedras areniscas pobremente consolidadas han sido definidas en la Patente de los Estados Unidos 3,741,308 (citada en la presente únicamente para fines de ilustración y no para limitar el alcance de la presente invención) como sigue: cualquier ensamblaje de materia particulada proporciona: 1. Partículas en el intervalo de tamaño de 50 a 2000 micrómetros, representan al menos 10 por ciento del peso del ensamblaje completo. 2. Al menos aproximadamente 20 por ciento en peso del ensamblaje completo

consiste de minerales o compuestos que contienen el elemento silicio como parte de su composición química, y 3. El ensamblaje es ya sea no consolidado o tan pobremente consolidado que éste se comporta como un sistema de partículas no consolidadas bajo tensiones a las cuales es expuesto.

Los factores que pueden provocar la producción de arena en formaciones débiles incluyen producción del descenso del nivel, la disminución de la presión, tensiones de roca *in situ*, cambios de la velocidad de flujo o cambios en el corte de agua (la producción de arena es a menudo asociada con el afloramiento de agua). Mientras que una cierta cantidad de producción de arena puede ser tolerada, la producción excesiva de arena puede provocar una variedad de problemas operacionales incluyendo la erosión de las bombas, las tuberías, los reguladores, las válvulas y los codos de las tuberías. Esto puede conducir a consecuencias serias de seguridad y ambientales (Patente de los Estados Unidos 3,741,308). Esto puede también conducir al colapso de la formación o a la tubería de revestimiento y reducción significativa en o pérdida de producción.

La tendencia de la formación para producir arena es indicada por la resistencia a la compresión no confinada de la formación. Como una guía general, si una formación tiene una resistencia a la compresión, no confinada de aproximadamente 7.6 x 10^6 Pa (1,100 p.s.i.) o mayor, es improbable la producción de arena, de modo que probablemente no van a ser requeridas medidas para el control de arena. A una resistencia a la compresión no confinada de entre aproximadamente 2.8 x 10^6 Pa y 7.6 x 10^6 Pa (400 y 1,100 p.s.i.), la producción de arena puede ocurrir y es normalmente deseable el control de arena. Por debajo de una resistencia a la compresión no confinada de aproximadamente 2.8 x 10^6 Pa (400 p.s.i.) el control de arena es casi ciertamente requerido.

Han existido un número de procedimientos para controlar la arena. Éstos incluyen los procedimientos mecánicos que previenen físicamente que la arena entre a los

fluidos producidos y el uso de métodos químicos que enlazan los granos de arena entre sí.

Los procedimientos comunes para el control mecánico de la arena incluyen el empaquetamiento con grava y el uso de mallas que incluyen mallas pre-empaquetados. Los paquetes de grava utilizan grava (arena ajustada en tamaño) colocada en la perforación del pozo y previene físicamente que la arena entre a la corriente de producción. Una malla es utilizada para prevenir la producción de grava. Los paquetes de arena pueden ser de orificio abierto (paquete de grava externa) o de orificio revestido (paquete de grava interna). Los "frac-paquetes" combinan el paquete de grava de orificio revestido y las completaciones de fracturación hidráulica y se espera en general que den más alta productividad que el empaquetamiento directo con grava. Las mallas pre-empaquetadas son comúnmente utilizadas en pozos de excavación abierta horizontales y consisten típicamente de una capa de grava unida con resina, mantenida entre dos mallas. Otros tipos de mallas y mallas expandibles pueden ser también utilizados para el control mecánico de la arena.

El control químico de la arena está basado en la introducción dentro de la formación, de productos químicos que enlazan la arena entre sí. Los productos químicos incrementan la resistencia de los acoplamientos entre los granos de arena y por lo tanto la tendencia para la producción de arena es reducida.

Las desventajas principales de los procedimientos mecánicos actuales para controlar la arena son el costo y el hecho de que la barrera de control de la arena crea una barrera de presión adicional que puede reducir la productividad del pozo considerablemente por debajo de su potencial. Las desventajas principales de los procedimientos químicos existentes para el control de arena son el costo y las consideraciones a la salud, a la seguridad y al ambiente relacionadas a los tipos de productos químicos que son actualmente utilizados, los cuales son en general resinas tales como resinas fenólicas, furano, alcohol furfurílico y resinas epóxicas. Las resinas son

frecuentemente flamables, tóxicas o peligrosas de manejar. Además, la dificultad de tratar las secciones de la perforación del pozo que son de más de varios metros de longitud hacen en general no adecuados a los procedimientos químicos actuales basados en resinas, para el uso en perforaciones de pozo largas. Si es depositada demasiada resina, la formación puede ser sellada y no solo consolidada. Los tratamientos de remedio en un caso donde demasiada resina ha sido depositada, de manera muy probable no van a ser exitosos.

El uso de enzimas en los procesos para depositar resinas o minerales en las formaciones subterráneas ha sido enseñado en la Patente PCT/GB98/02117. La deposición de resinas o minerales en la formación puede dar como resultado la consolidación. La consolidación utilizando silicato de metal alcalino en combinación con urea o formamida, ha sido enseñada en las Patentes de los Estados Unidos 5,209,296 y 5,222,556. Los métodos para la consolidación basados en el uso en soluciones alcalinas en pozos muy calientes han sido también enseñados.

Un procedimiento más reciente ha sido utilizar nanopartículas como medio para distribuir los materiales de consolidación dentro de la formación (Patente de los Estados Unidos 6,513,592). También, la consolidación de una formación que utiliza resinas mientras que se perfora, ha sido enseñada (Patente de los Estados Unidos 6,702,044). Los procedimientos mecánicos y químicos actuales para el control de arena son esencialmente aplicados después de que el pozo es perforado. La Patente Británica 2435169 enseña que los minerales pueden ser depositados en las formaciones subterráneas a través de la generación *in situ* de fosfato, sulfato u otras especias en presencia de una sal metálica. El documento WO 2006/038016 enseña los procesos de deposición de mineral de carbonato basados en el uso de bicarbonatos o urea más una sal metálica en el fluido de tratamiento.

Existe una necesidad para los proceso adicionales para la consolidación

química de una formación que puede lograr el control efectivo de la arena a través de la consolidación de la formación, al tiempo que permite que sean logradas la buena producción o las buenas velocidades de inyección y que son también de bajo costo, de bajo peligro, fáciles de aplicar y pueden ser utilizados en intervalos de formación prolongados. Sería particularmente deseable una metodología que haga uso de componentes simples, baratos, y ambientalmente amigables, que sea fácil de preparar y de llevar a cabo, y que opere en un intervalo de temperatura deseable tal que incluso la consolidación (es decir, la consolidación uniforme) pueda ser lograda a todo lo largo de la formación objetivo. Existe también una necesidad para procesos para la interrupción de una formación de la producción o inyección que son efectivos, de bajo costo, de poco peligro, fáciles de aplicar y pueden ser utilizados a intervalos de formación prolongados. Existe una necesidad adicional para procesos efectivos, de bajo costo, de bajo peligro, y fáciles de aplicar para el cierre del agua del gas, para enlechado de túneles o para otras aplicaciones de consolidación.

Breve Descripción de la Invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar procesos químicos sin resina, adicionales, para la consolidación de una formación y para el control de arena. Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar procesos químicos sin resina, adicionales, para la oclusión de la formación. Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar los nuevos procesos de tratamiento químico, sin resina, mediante los cuales los intervalos de formación largos, por ejemplo pozos de excavación abierta horizontales, pueden ser consolidados en un tratamiento simple. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar los procesos químicos de consolidación que utilizan productos químicos que son de bajo peligro y de baja toxicidad y tienen bajo impacto ambiental.

En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para la

consolidación de una formación subterránea, cuyo proceso comprende: (a) introducir un fluido de tratamiento dentro de una formación subterránea, cuyo fluido de tratamiento comprende (I) cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor y al menos uno de los siguientes (II) al (VII) que es soluble en el fluido de tratamiento: (II) un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado; (III) (a) amoniaco o una amina; y (b) al menos uno de (i) un ácido alfa-oxocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$, (ii) un carbonato de alquileno y (iii) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; (IV) un ácido amino-alquilsulfónico que tiene al menos un grupo ácido sulfónico desprotonado; (V) un ácido alfa-cetocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$; (VI) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; y (VII) un carbonato de alquileno; y cuyo fluido de tratamiento es alcalino o se vuelve alcalino *in situ*; y (b) permitir que el mineral de carbonato sea depositado a partir del fluido, con lo cual se consolida la formación subterránea.

La presente invención también proporciona el uso de un fluido de tratamiento para consolidar una formación subterránea con un material de consolidación, cuyo fluido de tratamiento comprende (I) cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor y al menos uno de los siguientes (II) al (VII) que es soluble en el fluido de tratamiento: (II) un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado; (III) (a) amoniaco o una amina; y (b) al menos uno de (i) un acido alfa-oxocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$, (ii) un carbonato de alquileno y (iii) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; (IV) un ácido amino-alquilsulfónico que tiene al menos un grupo ácido sulfónico desprotonado; (V) un ácido alfa-cetocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$; (VI) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; y (VII) un carbonato de alquileno; y cuyo fluido de tratamiento es alcalino o se vuelve alcalino *in situ*.

Adicionalmente, la presente invención proporciona un fluido de

tratamiento, cuyo fluido de tratamiento comprende (I) cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor y al menos uno de los siguientes (II) al (VII) que es soluble en el fluido de tratamiento: (II) un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado; (III) (a) amoniaco o una amina; y (b) al menos uno de (i) un ácido alfa-oxocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$, (ii) un carbonato de alquileno y (iii) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; (IV) un ácido amino-alquilsulfónico que tiene al menos un grupo ácido sulfónico desprotonado; (V) un ácido alfa-cetocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$; (VI) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; y (VII) un carbonato de alquileno; y cuyo fluido de tratamiento es alcalino o se vuelve alcalino *in situ* en una formación subterránea.

Además, la presente invención proporciona un proceso para depositar material de carbonato a partir de un fluido, cuyo proceso comprende: (a) proporcionar un fluido que comprende (I) cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor y al menos uno de los siguientes (II) al (VII) que es soluble en el fluido de tratamiento: (II) un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado; (III) (a) amoniaco o una amina; y (b) al menos uno de (i) un ácido alfa-oxocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$, (ii) un carbonato de alquileno y (iii) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; (IV) un ácido amino-alquilsulfónico que tiene al menos un grupo ácido sulfónico desprotonado; (V) un ácido alfa-cetocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$; (VI) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; y (VII) un carbonato de alquileno; y cuyo fluido de tratamiento es alcalino o se vuelve alcalino; y (b) permitir que el mineral de carbonato sea depositado a partir de un fluido, si es necesario después de que el fluido se ha vuelto alcalino.

Descripción Detallada de la Invención

El proceso de la presente invención puede ser utilizado para consolidar las

formaciones subterráneas, incluyendo aquellas a partir de las cuales son extraídos o inyectados hidrocarburos (petróleo o gas) o agua. El mineral de carbonato que es depositado actúa como un consolidante en la formación subterránea.

Los cationes de un metal (también denominados en la presente como "cationes metálicos") adecuados para el uso en el proceso de la presente invención son aquellos con un estado de oxidación de +2 o mayor. Los metales adecuados incluyen los metales del grupo II y los metales de transición, incluyendo magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, aluminio, plata o zirconio. El magnesio y el calcio son particularmente preferidos. El calcio es el más preferido.

Los cationes de un metal pueden estar presentes en la forma de una sal de cationes metálicos. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden ser convenientemente proporcionados en la forma de cualquiera de las sales solubles en agua compatibles con los otros componentes del fluido de tratamiento, incluyendo, pero no limitados a, cloruros, bromuros, nitratos, propionatos, lactatos, acetatos y formiatos. Alternativamente, no obstante, los cationes metálicos pueden estar presentes en cualquier complejo o compuesto de coordinación con la condición de que el proceso de consolidación sea todavía capaz de proceder.

Las referencias a todo lo largo de esta especificación a los cationes metálicos que son proporcionados "en la forma de" una sal particular, por supuesto significa que la sal ha sido incorporada dentro del fluido de tratamiento, por ejemplo, para producir con esto los cationes metálicos disociados y aniones contrarios, en vez de implicar que los cationes y aniones permanezcan físicamente enlazados uno al otro dentro del fluido de tratamiento.

Los sistemas de consolidación de la presente invención están basados en la deposición de los materiales de carbonato a partir de los cationes metálicos (I) y al menos

uno de los componentes/combinaciones de componentes (II) al (VII). Todos y cada uno de los componentes en (II) al (VII) son típicamente solubles en el fluido de tratamiento.

En una modalidad, al menos uno de los componentes (II), (III)(a), (III)(b)(i), (IV) o (V) está presente y es generado *in-situ* en el fluido de tratamiento a partir de otra sustancia. En otras palabras, estos componentes pueden ser proporcionados como tales en el fluido de tratamiento o alternativamente otra sustancia puede inicialmente ser mezclada dentro del fluido de tratamiento, el cual luego se transforma (por ejemplo, se degrada químicamente) *in situ* para producir el componente relevante.

Como es bien conocido en la técnica, un aminoácido es un compuesto que comprende al menos un grupo funcional amina y al menos un grupo funcional ácido carboxílico (es decir, un grupo de la fórmula $-CO_2H$). De este modo, un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado significa un aminoácido que comprende al menos un grupo funcional amina y al menos un grupo funcional carboxilato (es decir, un grupo de la fórmula $-COO^-$). Se ha encontrado que la desprotonación de al menos uno de los grupos ácido carboxílico presentes en un aminoácido es necesaria para que procedan los procesos de consolidación basados en aminoácidos. El aminoácido (II) que tiene al menos un ácido carboxílico desprotonado puede alternativa e intercambiablemente ser denominado como un "aminoácido desprotonado" o como una "sal de aminoácido". El aminoácido puede ser de origen natural, sintético, proteogénico o no proteogénico.

Si un aminoácido (II) es utilizado el cual contenga múltiples grupos funcionales ácido carboxílico, entonces el aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado puede ser, y típicamente es, un aminoácido en el cual todos los grupos ácido carboxílico están desprotonados.

El aminoácido (II) que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado puede ser cualquier compuesto tal que sea capaz de generar un material de

carbonato en conjunto con los cationes metálicos en un fluido de tratamiento.

No existe limitación particular sobre la estructura química del aminoácido (II) que tenga al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado, más allá, por supuesto, que éste debe tener al menos un grupo funcional amina (típicamente un grupo funcional amina primaria o secundaria) y al menos un grupo funcional carboxilato. Por ejemplo, otros grupos funcionales pueden estar presentes, con la condición de que éstos no prevengan la deposición del material de carbonato cuando el compuesto esté presente en un fluido de tratamiento. Una persona de experiencia ordinaria en la técnica no tendría dificultad en seleccionar los aminoácidos adecuados para el uso en la presente invención. Además, las pruebas de campo y/o de laboratorio directas y rutinarias, si se desea, podrían ser utilizadas para confirmar si un aminoácido particular es o no adecuado para el uso en la presente invención.

Algunos aminoácidos adecuados (II) que tienen al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado son aquellos derivados de los α-aminoácidos, β-aminoácidos y γ-aminoácidos. Particularmente preferidos son los aminoácidos que tienen al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado que son derivados de α-aminoácidos y β-aminoácidos, lo más preferentemente α-aminoácidos. El grupo amino puede ser una amina secundaria o una amina primaria. En una modalidad, el grupo amino es un grupo amino primario.

Como es bien conocido, muchos aminoácidos tienen centros quirales. No es importante, para los propósitos de la invención, el aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado es quiral o aquiral, o si está o no presente en una forma enantiomérica particular. Si un aminoácido particular es comercialmente disponible a menor costo en una forma quiral particular, es algunas veces preferible utilizar esa forma de menor costo.

No obstante, el proceso de la presente invención puede ser llevado a cabo

utilizando aminoácidos que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado en cualquier forma ópticamente activa o no ópticamente activa que sea.

Los ejemplos de un aminoácido (II) que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado son las formas desprotonadas en ácido carboxílico de la alanina, arginina asparagina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, tirosina, valina, sarcosina, ácido iminodiacético, ácido 3-aminobutírico, GABA (ácido γ-aminobutírico), ornitina y β-alanina.

Si el aminoácido contiene un grupo amino secundario que está protonado tal como con el monoclorhidrato de lisina y el monoclorhidrato de L-arginina, ese grupo también necesita estar desprotonado.

Los aminoácidos preferidos (II) que tienen al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado son las formas desprotonada en el ácido carboxílico de la glicina (de otro modo conocida como "glicinato"), histidina, β-alanina, alanina, serina, ácido glutámico (de otro modo conocido como "glutamato"), ácido aspártico, treonina, sarcosina, lisina, metionina, arginina, valina, ácido iminodiacético, ácido 3-aminobutírico o ácido γ-aminobutírico. Por ejemplo, los aminoácidos adecuados que tienen al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado son las formas desprotonadas en el ácido carboxílico de la glicina y el ácido glutámico, es decir, glicinato y glutamato. Los aminoácidos más preferidos (II) son las formas desprotonadas de la glicina, el ácido glutámico, la sarcosina (n-metilglicina) o lisina.

Típicamente, el aminoácido (II) que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado no contiene un grupo amida terminal.

Cuando se utilizan en combinación con los cationes de un metal con un estado de oxidación de +2 o más alto, se ha encontrado que los aminoácidos que tienen al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado son altamente efectivos en los procesos

para depositar un mineral de carbonato.

El inventor ha encontrado que los procesos de consolidación de la presente invención proceden efectivamente de manera efectiva bajo condiciones alcalinas. Por lo tanto, típicamente del pH del fluido de tratamiento cuando está en el sitio en la formación subterránea, es mayor de 7. En una modalidad, el pH es mayor de o igual a 8, por ejemplo mayor de o igual a 9. Los pHs adecuados adicionales son aquellos mayores que o iguales a 10, por ejemplo, mayores que o iguales a 10.5. Estas condiciones de pH preferidas aplican a todos los sistema de la presente invención (es decir, éstas no están limitadas a los sistemas basados en aminoácidos (II)). El pH superior preferido, por supuesto, variará de acuerdo al sistema específico y podría ser fácilmente determinado por una persona de experiencia ordinaria en la técnica. Por ejemplo, una persona de experiencia ordinaria en la técnica podría utilizar típicamente un pH que no da como resultado la deposición de los precipitados diferentes de las sales de carbonato (tales como los precipitados que podrían ser formados a pHs muy altos entre los cationes (I) y una especie de enolato formada vía la desprotonación del componente de éster de ácido beta-oxocarboxílico (III)(b)(iii) o (VI)).

Con referencia a los sistemas basados en aminoácidos, el pH del fluido de tratamiento *in situ* es tal que existe suficiente aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado presente en el fluido, para lograr la consolidación efectiva. Un pH adecuado para un fluido de tratamiento particular que contiene componentes particulares puede ser fácilmente determinado por la persona experta en la técnica a través de experimentación rutinaria, si es necesario.

Un pH apropiado puede ser logrado al asegurarse que el fluido de tratamiento sea alcalino antes de que éste sea colocado en la formación. Por ejemplo, esto puede ser logrado por la adición de una cantidad adecuada de base, por ejemplo un hidróxido de metal alcalino. Los hidróxidos de metal alcalino adecuados incluyen hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

El fluido de tratamiento puede volverse alternativamente alcalino *in situ*. Por ejemplo, el fluido de tratamiento puede contener un componente que se hidroliza o se descompone con el tiempo para generar una base *in situ*. Se ha enseñado previamente que los compuestos capaces de generar una base incluyen los siguientes: amidas que incluyen formamida, acetamida, urea y derivados de urea (por ejemplo, 1-metilurea, 1,1-dimetilurea, 1,3-dimetilurea, 1,1,3-trimetilurea, 1-etilurea, 1,1-dietilurea, 1,3-dietilurea, n-propilurea, n-butilurea, 1-fenilurea, 1-metil-3-fenilurea, 1-etil-1-fenilurea), azidas orgánicas, ácido ciánico, aminas de ácido ciánico (por ejemplo, hexametiltetraamina, hexametilentetramina), tetraazatricicloalcanos y azidas de acilo (por ejemplo, azida de acetilo, azida de propionilo, azida de malonilo, azida de succinilo, azida de ftaloilo). Son preferidas la hexametiltetraamina, hexametilentetramina-formamida y urea; la más preferida es la urea. Como ya se explicó, el pH del fluido de tratamiento *in situ* debe ser tal que exista suficiente aminoácido que tenga al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado presente en el fluido para lograr la consolidación efectiva. Las bases adecuadas son aquellas capaces de desprotonar un compuesto aminoácido para producir un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado.

Típicamente, el proceso de consolidación procede en presencia de iones hidróxido. De este modo, en el contexto del requerimiento de que el fluido de tratamiento sea alcalino o se vuelva alcalino *in situ*, es preferible que el fluido de tratamiento contenga con esto iones hidróxido. Se apreciará que los iones hidróxido necesariamente estarán presentes cuando el fluido de tratamiento comprenda agua y no sea o se vuelva alcalino *in situ*.

Para evitar dudas, las referencias a todo lo largo de esta especificación a "*in situ*" significan en la formación subterránea y en particular en parte de la formación subterránea, donde va a ser efectuada la consolidación. Alternativamente, donde los procesos de consolidación están siendo efectuados en situaciones diferentes de las

formaciones subterráneas, entonces *in situ* se refiere, por analogía, a la localización particular donde se desea la deposición del material de carbonato.

La deposición del carbonato metálico a partir de los fluidos de tratamiento de la presente invención puede ser considerada como la precipitación a partir de una solución homogénea. De este modo, las referencias en la presente a "depósito" o "depositado" son intercambiables con "precipitación" o "precipitado".

Para los sistemas basados en el uso de un aminoácido (II) el aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado puede ser proporcionado por la adición de una sal de carboxilato directamente al fluido de tratamiento. Por ejemplo, una sal de glicinato adecuada puede ser el glicinato de sodio. Las referencias a todo lo largo de esta especificación a un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado que es proporcionado "en la forma de" una sal particular significa, por supuesto, que la sal ha sido incorporada dentro del fluido de tratamiento, por ejemplo, para producir con esto grupos carboxilato disociados y cationes de ion contrario, en vez de implicar que el aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado y sus cationes contrarios, permanece físicamente enlazados uno al otro dentro del fluido de tratamiento.

Alternativamente, el aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado puede ser producido dentro del fluido de tratamiento al mezclar un aminoácido y una cantidad de una base fuerte adecuada al menos equimolar al aminoácido. Por ejemplo, la glicina, histidina, β-alanina, alanina o serina pueden ser mezcladas con al menos una cantidad equimolar de una base fuerte adecuada. El ácido glutámico y el ácido aspártico, los cuales contienen dos grupos de ácido carboxílico, pueden ser mezclados con al menos dos equivalentes molares de una base fuerte adecuada (es decir, una cantidad equimolar de base con respecto al número total de moles de los grupos ácido carboxílico). Una base fuerte adecuada es una capaz de

desprotonar los grupos ácido carboxílico presentes en el aminoácido. Típicamente, un exceso de no más 20% mol y preferentemente no más de 10% mol de base es agregado con respecto al número total de moles de los grupos ácido carboxílico en el aminoácido, con el fin de evitar la precipitación del hidróxido metálico, a partir del fluido de tratamiento. Más preferentemente, un exceso de no más de 7.5% mol, por ejemplo no más de 5% mol, de base, es agregado con respecto al número total de moles de los grupos ácido carboxílico en el aminoácido.

Los fluidos de tratamiento particularmente preferidos de la presente invención incluyen los fluidos acuosos que contienen cloruro de calcio más glicinato de sodio, glutamato de sodio, sarcosinato de sodio, o la sal de sodio de la lisina. De este modo, el fluido de tratamiento puede comprender (I) cloruro de calcio y (II) glicina, ácido glutámico, sarcosina o lisina.

Cuando se genera el glicinato de sodio dentro del fluido de tratamiento, la preparación de éste a partir de una mezcla de glicina más hidróxido de sodio, es la más preferida. Cuando se genera el glutamato de sodio dentro del fluido de tratamiento, la preparación de éste a partir de una mezcla de ácido glutámico más hidróxido de sodio, es la más preferida. El hidróxido de sodio es también el más preferido para preparar el sarcosinato de sodio y la sal de sodio de la lisina.

Podrá ser comprendido por aquellos expertos en la técnica que en algunas modalidades de la presente invención, el aminoácido o el aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado puede ser generado *in situ* a partir de precursores adecuados. Tales precursores serán fácilmente determinados por aquellos expertos en la técnica e incluyen, pero no están limitados a, di-, tri-, tetra- o polipéptidos, incluyendo diglicina, triglicina, tetraglicina y poliglicina, ácido poliaspártico, oligopéptidos, dipéptidos cíclicos (tales como 2,5-dicetopiperazina "anhídrido de glicina"), oligopéptidos cíclicos o ésteres o amidas de aminoácidos. También se incluyen las proteínas ricas en

aminoácidos adecuados, por ejemplo colágeno, el cual es rico en glicina.

Además del uso de los aminoácidos desprotonados (II) en los procesos para depositar minerales de carbonato, como se describe en la presente, se ha determinado que otros sistemas químicos son efectivos para depositar los minerales de carbonato en presencia de (I) cationes de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor.

Éstos y otros sistemas químicos para depositar el mineral de carbonato están basados en (I) en combinación con cualquiera de: (III) (a) amoniaco o una amina; y (b) al menos uno de (i) un ácido alfa oxocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$, (ii) un carbonato de alquileno y (iii) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; (IV) un ácido amino-alquilsulfónico que tiene al menos un grupo ácido sulfónico desprotonado; (V) un ácido alfa-cetocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$; (VI) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; y (VII) un carbonato de alquileno.

En el caso de los procesos basados en (III), cualquiera de, o ambos de, una amina y el amoniaco están presentes. La amina es típicamente una amina primaria o secundaria que no contiene ninguno de los grupos funcionales amida terminales. Para evitar dudas, "amina" o "amino" significa un compuesto (por ejemplo, un compuesto de alquilo o arilo) que contiene un grupo funcional amina (un grupo funcional amina que no es parte de un grupo amida). La amina primaria o secundaria puede, por ejemplo, ser seleccionada de monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), N-metiletanolamina, 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (Tris), bis(2-hidroxipropil)amina, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, y polietilenimina (PEI). La amina (III) puede ser proporcionada en la forma de una sal, cuya sal libera la amina bajo condiciones alcalinas. Preferentemente, la sal es clorhidrato de etanolamina, Tris-clorhidrato o clorhidrato de dietanolamina.

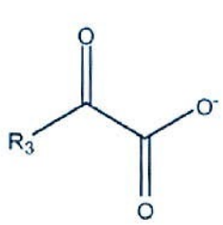
El amoniaco puede ser proporcionado como tal, o alternativamente, y

preferentemente, puede ser generado *in situ* mediante cualquier medio conocido por aquellos expertos en la técnica, preferentemente a partir de la hidrólisis térmica de la urea o a partir de la acción de la enzima ureasa sobre la urea. La provisión del amoniaco generado *in situ* puede ser ventajosa en vista de la evitación, o mitigación del grado de precipitación del hidróxido de calcio.

En el caso de los procesos basados en (III), la amina y/o el amoniaco se proporciona en combinación con al menos uno de: (i) un ácido alfa-oxocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O^-; (ii) un carbonato de alquileno; y (iii) un éster de ácido beta-oxocarboxílico.

No existe limitación particular sobre la estructura química del ácido alfa-oxocarboxílico, más allá, por supuesto de que éste puede contener al menos un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O^- (es decir, donde el grupo carbonilo está situado sobre el átomo de carbono alfa con respecto al grupo ácido carboxílico desprotonado). Por ejemplo, otros grupos funcionales pueden estar presentes, con la condición de que éstos no prevengan la deposición de material de carbonato cuando el ácido alfa-oxocarboxílico está presente en un fluido de tratamiento. Una persona de experiencia ordinaria en la técnica no tendría dificultad en seleccionar los ácidos alfa-oxocarboxílicos adecuados para el uso en la presente invención. Además, las pruebas de campo y/o de laboratorio directas y rutinarias, si se desea, podrían ser utilizadas para confirmar si un ácido alfa-oxocarboxílico particular es o no adecuado para el uso en la presente invención.

El ácido alfa-oxocarboxílico puede tener, por ejemplo, la fórmula (Y)



(Y)

en donde R_3 se selecciona de hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de

carbono, un anillo hidrocarbilo que contiene 3 a 6 átomos de carbono, un anillo de arilo de 6 a 10 átomos de carbono, un anillo heteroarilo de 5 a 10 miembros y un anillo heterociclilo de de 5 a 10 miembros. Los ejemplos de ácidos alfa-oxocarboxílicos particularmente adecuados, incluyen ácido glioxílico, ácido pirúvico, y ácido 2-cetobutírico.

En general, un ácido alfa oxocarboxílico incluye los ácidos alfa-cetocarboxílicos (donde un grupo cetona está en la posición alfa al ácido carboxílico) y los ácidos alfa-aldocarboxílicos (donde un grupo aldehído está en la posición alfa al ácido carboxílico).

Tampoco existe limitación particular sobre la estructura química del carbonato de alquileno, más allá por supuesto de que éste contenga un grupo funcional carbonato de alquileno (de otro modo conocido como un grupo 1,3-dioxolan-2-ona). De este modo, el "carbonato de alquileno" puede ser utilizado intercambiablemente con el "compuesto 1,3-dioxolan-2-ona". Otros grupos funcionales pueden estar presentes, con la condición de que éstos no prevengan la deposición del material de carbonato cuando el carbonato de alquileno esté presente en un fluido de tratamiento. Una persona de experiencia ordinaria en la técnica no tendría dificultad en seleccionar los carbonatos de alquileno adecuados para el uso en la presente invención. Además, las pruebas de campo y/o de laboratorio directas y rutinarias, si se desea, podrían ser utilizadas para confirmar si un carbonato de alquileno particular es o no adecuado para el uso en la presente invención. Los ejemplos de carbonato de alquileno adecuados incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno o carbonato de glicerina.

De manera similar, no existe limitación particular sobre la estructura química del éster de ácido beta-oxocarboxílico, más allá por supuesto de que éste contenga un grupo funcional éster de ácido beta-oxo-carboxílico (es decir, un grupo carbonilo localizado en la posición beta con respecto al grupo ácido carboxílico). Otros

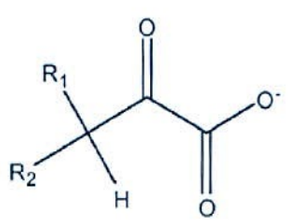
grupos funcionales pueden estar presentes, con la condición de que éstos no prevengan la deposición de material de carbonato cuando el éster de ácido beta-oxocarboxílico está presente en un fluido de tratamiento. Una persona de experiencia ordinaria en la técnica no tendría dificultad en seleccionar los ésteres de ácido beta-oxocarboxílico, adecuados, para el uso en la presente invención. Además, las pruebas en campo y/o en laboratorio directas y rutinarias, si se desea, podrían ser utilizadas para confirmar si un éster de ácido beta-oxocarboxílico particular es adecuado para el uso en la presente invención. El éster de ácido beta-oxocarboxílico puede, por ejemplo, tener una fórmula R_a-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-R_b, en donde R_a se selecciona de hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un anillo de hidrocarbilo que contiene 3 a 6 átomos de carbono, un anillo de arilo de 6 a 10 átomos de carbono, un anillo heteroarilo de 5 a 10 miembros y un anillo heterociclilo de 5 a 10 miembros y R_b se selecciona de alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un anillo hidrocarbilo que contiene 3 a 6 átomos de carbono, un anillo arilo de 6 a 10 átomos de carbono, un anillo heteroarilo de 5 a 10 miembros y un anillo heterociclilo de 5 a 10 miembros. Los ésteres de ácido beta-oxocarboxílico ejemplares son acetoacetato de etilo y acetoacetato de metilo.

En el caso de los procesos basados en (IV), un ácido amino-alquilsulfónico que tiene al menos un grupo ácido sulfónico desprotonado significa un compuesto que contiene un grupo aminoalquilo y un grupo ácido sulfónico desprotonado (-SO_3). No existe limitación particular sobre la estructura química de este componente aparte de que éste debe contener estos grupos funcionales. Otros grupos funcionales pueden estar presentes, con la condición de que éstos no prevengan la deposición del material de carbonato cuando este componente está presente en un fluido de tratamiento. Una persona de experiencia ordinaria en la técnica no tendría dificultad en seleccionar los ácidos amino-alquilsulfónicos adecuados para el uso en la presente invención. Además, las pruebas en campo y/o laboratorio directas y rutinarias podrían, si se desea, ser

utilizadas para confirmar si un ácido amino-alquilsulfónico adecuado particular es o no adecuado para el uso en la presente invención. Por ejemplo, el ácido amino-alquilsulfónico (IV) que tiene al menos un grupo ácido sulfónico desprotonado puede ser una forma desprotonada del ácido 2-aminoetansulfónico (comúnmente conocido como taurina).

Para procesos basados en (V), el ácido alfa-cetocarboxílico es un compuesto que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O$^-$ y en donde el grupo carbonilo en la posición alfa al grupo funcional carboxilato es parte de un grupo cetona (es decir, éste no es un grupo funcional aldehído). Otros grupos funcionales pueden estar presentes en el compuesto, con la condición de que éstos no prevengan la deposición del material de carbonato cuando este componente está presente en un fluido de tratamiento.

El alfa-cetocarboxílico puede, por ejemplo, tener la fórmula (X)



(X)

en donde R_1 y R_2 son independientemente seleccionados de hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un anillo hidrocarbilo que contiene 3 a 6 átomos de carbono, un anillo de arilo de 6 a 10 átomos de carbono, un anillo heteroarilo de 5 a 10 miembros y un anillo heterociclilo de 5 a 10 miembros, o en donde R_1 y R_2, junto con el átomo de carbono al cual están mutuamente enlazados, forman un anillo hidrocarbilo que contiene 3 a 6 átomos de carbono, un anillo arilo de 6 a 10 átomos de carbono, un anillo heteroarilo de 5 a 10 miembros o un anillo heterociclilo de 5 a 10 miembros. Los ejemplos de ácidos alfa-cetocarboxílico particularmente preferidos incluyen el ácido pirúvico y el ácido 2-cetobutírico.

Como se utiliza en la presente (por ejemplo en las fórmulas (X) y/o (Y) y/o con referencia a los grupos R_a y R_b), un anillo hidrocarbilo que contiene 3 a 6 átomos de carbono incluye ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo, con el ciclopentilo y el ciclohexilo que son preferidos y el ciclohexilo que es particularmente preferido.

Como se utiliza en la presente (por ejemplo en las fórmulas (X) y/o (Y) y/o con referencia a los grupos R_a y R_b), un anillo arilo de 6 a 10 átomos de carbono es un sistema de anillo hidrocarburo aromático monocíclico o policíclico de 6 a 10 miembros, que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. El fenilo es el preferido.

Como se utiliza en la presente (por ejemplo en las fórmulas (X) y/o (Y) y/o con referencia a los grupos R_a y R_b), un anillo heteroarilo de 5 a 10 miembros es un sistema de anillo aromático monocíclico o policíclico de 5 a 10 miembros, tal como un anillo de 5 ó 6 miembros, que contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos, seleccionados de O, S y N. Cuando el anillo contiene 4 heteroátomos, éstos son preferentemente todos átomos de nitrógeno.

Los ejemplos de grupos heteroarilo monocíclicos incluyen tienilo, furilo, pirrolilo, imidazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, pirazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, triazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo y tetrazolilo. Los ejemplos de grupos heteroarilo policíclicos incluyen benzotienilo, benzofurilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo, benztriazolilo, indolilo, isoindolilo e indazolilo. Los grupos policíclicos preferidos incluyen indolilo, isoindolilo, bencimidazolilo, indazolilo, benzofurilo, benzotienilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo, benzotiazolilo y bencisotiazolilo, más preferentemente bencimidazolilo, benzoxazolilo y benzotiazolilo, lo más preferentemente benzotiazolilo. Sin embargo, son preferidos los grupos heteroarilo monocíclicos.

Preferentemente, el grupo heteroarilo es un grupo heteroarilo de 5 a 6 miembros. Los grupos heteroarilo particularmente preferidos son tienilo, pirrolilo,

imidazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, pirazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, triazolilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo y pirazinilo. Los grupos más preferidos son tienilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirrolilo y triazinilo, lo más preferido piridinilo.

Como se utiliza en la presente (por ejemplo en las fórmulas (X) y/o (Y) y/o con referencia a los grupos R_a y R_b), y un anillo heterociclilo de 5 a 10 miembros es un sistema de anillo carbocíclico de 5 a 10 átomos de carbono, monocíclico o policíclico, saturado o insaturado, no aromático, en el cual uno o más, por ejemplo 1, 2, 3 ó 4, de los átomos de carbono son reemplazados con una porción seleccionada de N, O, S, S(O) y $S(O)_2$. Preferentemente, el grupo heterociclilo de 5 a 10 miembros es un anillo de 5 a 6 miembros. Los ejemplos de grupos heterociclilo incluyen azetidinilo, oxetanilo, tietanilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, ditiolanilo, dioxolanilo, pirazolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, hexahidropirimidinilo, metilendioxifenilo, etilendioxifenilo, tiomorfolinilo, S-oxo-tiomorfolinilo, S,S-dioxo-tiomorfolinilo, morfolinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,4-dioxolanilo, trioxolanilo, tritianilo, imidazolinilo, piranilo, pirazolinilo, tioxolanilo, tioxotiazolidinilo, 1H-pirazol-5-(4H)-onilo, 1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tionilo, oxopirrolidinilo, oxotiazolidinilo, oxopirazolidinilo, succinimido y los grupos maleimido y porciones de los mismos. Los grupos heterociclilo preferidos son los grupos pirrolidinilo, imidazolidinilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, ditiolanilo, dioxolanilo, pirazolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, hexahidropirimidinilo, tiomorfolinilo y morfolinilo y porciones de los mismos. Los grupos heterociclilo más preferidos son los grupos tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, tiomorfolinilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, piperidinilo, morfolinilo y pirrolidinilo.

Un éster de ácido beta-oxocarboxílico o un carbonato de alquileno puede ser también utilizado sin ser combinado con una amina en el sistema (III), es decir, como el

sistema (VI) o (VII), respectivamente. Para los procesos basados en (VI), los ésteres de ácido beta-oxocarboxílico preferidos incluyen aquellos descritos en otro sitio en la presente (por ejemplo, en los procesos basados en (III)); similarmente, para los procesos basados en (VII), los carbonatos de alquileno preferidos incluyen aquellos descritos en otro sitio en la presente (por ejemplo, en los procesos basados en (III)).

En el caso de los procesos basados en los aminoácidos (II), la adición ulterior de (i) un hemiacetal o (ii) un hemicetal, puede ser benéfica. El hemiacetal o el hemicetal pueden ser el dímero 1,3-dihidroxiacetona o un azúcar reductor que comprende un monosacárido, disacárido, oligosacárido o un polisacárido. El dímero 1,3-dihidroxiacetona es un hemiacetal que reacciona con el glicinato de sodio dando como resultado la descarboxilación, pero no es un azúcar reductor. El monosacárido, el disacárido o el oligosacárido puede ser seleccionado de glucosa, fructosa, galactosa, xilosa, ribosa, arabinosa, lixosa, alosa, altrosa, manosa, gulosa, talosa, lactulosa, lactosa, maltosa, celobiosa o dextrina. Preferentemente, el monosacárido, disacárido u oligosacárido es glucosa, fructosa, dextrina o maltosa. El azúcar reductor puede ser producido *in situ* vía el rompimiento de un di-, tri-, tetra-, oligo- o poli-sacárido no reductor utilizando una enzima o un agente oxidante. Se asume que los azúcares reductores existen principalmente como anillos en solución, poseyendo ya sea los grupos hemicetal y/o hemiacetal.

En el caso de los procesos basados en los aminoácidos (II) o en los ácidos amino-alquilsulfónicos (IV), la adición ulterior de un compuesto carbonilo es opcional y puede ser benéfico. El compuesto carbonilo, si está presente, es típicamente también soluble en el fluido de tratamiento.

Diferentes compuestos carbonilo pueden ser efectivos con los aminoácidos (II) o los ácidos amino-alquilsulfónicos (IV).

En el caso de los procesos basados en aminoácidos (II), el compuesto

carbonilo puede ser seleccionado de un aldehído de 1 a 20 átomos de carbono, una alfa-carbonilcetona de 1 a 20 átomos de carbono, una alfa-hidroxi-cetona de 1 a 20 átomos de carbono, un ácido alfa-oxocarboxílico, un éster de ácido beta-oxocarboxílico, un carbonato de alquileno o una sal de D-isoascorbato (la última también comúnmente conocida como una sal de eritorbato). Los ejemplos de tales grupos carbonilo incluyen los compuestos carbonilo seleccionados de ácido glioxílico monohidratado, solución acuosa al 50% en peso de ácido glioxílico, ácido pirúvico, ácido 2-cetobutírico (estos cuatro compuestos precedentes son preferentemente desprotonados, por ejemplo, utilizando hidróxido de sodio), 4-hidroxibenzaldehído, ftaldialdehído, metil-ciclopentenolona, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de glicerina, D-isoascorbato de sodio monohidratado, piruvaldehído, 2,2-dimethoxiacetaldehído e hidroxiacetona. Una alfa-hidroxil-cetona es también específicamente conocida como una aciloina y en general como un cetol. El grupo alfa-carbonilo de la alfa-carbonil-cetona puede ser ya sea una aldehído (es decir, un alfa-ceto-aldehído) o una cetona (es decir, una alfa-ceto-cetona también conocida como una alfa-dicetona.)

En el caso de los ácidos amino-alquilsulfónicos (IV), el compuesto carbonilo puede ser seleccionado de un ácido alfa-oxocarboxílico, un éster de ácido beta-oxocarboxílico o un carbonato de alquileno. Preferentemente, el compuesto carbonilo es el ácido glioxílico monohidratado, solución acuosa al 50% de ácido glioxílico, ácido pirúvico, ácido 2-cetobutírico, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno o carbonato de glicerina.

Como los sistemas basados en aminoácidos (II), es también necesario que los sistemas de deposición de carbonato basados en (III), (IV), (V), (VI) y (VII) sean corridos bajo condiciones alcalinas, donde, por ejemplo el ácido alfa-oxocarboxílico, el ácido alfa-cetocarboxílico, el ácido amino-alquilsulfónico o el aminoácido estarán en una forma

desprotonada. Por ejemplo, en el proceso de la presente invención al menos uno de los componentes (II), (III)(b)(i), (IV) y (V) pueden estar presentes y ser preparados mediante la desprotonación de la forma protonada del componente con al menos un equivalente estequiométrico de la base. La base puede ser, por ejemplo, hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio.

Es deseable que sean seleccionadas sustancias químicas individuales tal que éstas sean solubles a un grado suficiente en el fluido de tratamiento para permitir su entrada hacia el medio permeable tal como la matriz de roca, para permitir que el fluido de tratamiento deposite efectivamente el mineral de carbonato dentro del medio permeable, con el fin de alcanzar el efecto deseado, tal como la consolidación, la oclusión de agua o gas, etc. Por ejemplo, algunos compuestos candidatos potenciales tales como los dicarboxilatos pueden formar complejos insolubles con los cationes (I) de un metal que tiene un estado de oxidación de +2 o mayor.

Los fluidos de tratamiento actualmente más preferidos comprenden iones calcio como componente (I) en combinación con un componente seleccionado de lisina, glicina, sarcosina (es decir, aminoácidos que pertenecen al grupo general (II)) y taurina (es decir, un ácido amino-alquilsulfónico que pertenece al grupo general (IV)). Preferentemente estos fluidos de tratamiento comprenden además una base, asegurando de este modo la desprotonación requerida de los grupos ácidos carboxílico en los aminoácidos o el grupo ácido sulfónico en el ácido amino-alquilsulfónico, respectivamente.

Las concentraciones de los componentes (I) y (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII) en el fluido de tratamiento serán seleccionadas para dar la proporción requerida deposición del carbonato y la cantidad de deposición de carbonato y el grado de consolidación o reducción de la permeabilidad de la formación dentro de la duración del tratamiento.

Antes del uso en campo, puede ser rutinariamente determinada la

idoneidad de los sistemas candidatos individuales, bajo condiciones relevantes para la formación que va a ser tratada (particularmente la temperatura) en las pruebas llevadas a cabo por una persona experta en la técnica.

En tales casos, el mineral de consolidación depositado es un carbonato o sustancialmente un carbonato. En algunos casos, el carbonato puede ser co-depositado con otro materiales pobremente solubles producidos durante las reacciones deposición del carbonato. Se entenderá que siempre y cuando al menos algo de carbonato se deposite, conduciendo a la consolidación o a la oclusión del agua o del gas, etc., que los fluidos de tratamiento caerán dentro del alcance de la presente invención.

En ciertas modalidades, tales como aquellas discutidas más adelante, el fluido de tratamiento puede contener componentes además de los componentes (I) y (II), (III), (IV), (V), (VI) o (VII). Por supuesto, se apreciará que cualesquiera componentes adicionales presentes en el fluido de tratamiento deben ser compatibles con los otros componentes, en el sentido que éstos no deben prevenir que tenga lugar el proceso de consolidación deseado. Una persona experta podría en general ser capaz de reconocer fácilmente si los componentes adicionales particulares pudieran o no ser compatibles con el fluido de tratamiento de la invención. Sin embargo, si es necesario esto podría ser confirmado de manera rutinaria y fácil por la preparación de una mezcla de prueba adecuada que contiene los componentes adicionales en discusión, y luego verificando si la deposición de material de carbonato todavía ocurre de la manera requerida.

Después de la preparación del fluido de tratamiento y la introducción del fluido de tratamiento dentro de la formación subterránea, el fluido de tratamiento normalmente sufrirá un incremento en la temperatura conforme éste es calentado por la formación. Esto incrementará la velocidad de deposición del mineral de carbonato como un material de consolidación sólido. El material de consolidación es preferentemente depositado sobre las superficies internas de la formación, tal como la superficie de las

partículas de arena individuales, y da como resultado un incremento en la resistencia de la formación. Similarmente, la deposición del material de consolidación puede ser utilizada para reforzar los paquetes de consolidación en las fracturas consolidadas o la grava en los paquetes de grava. Todas las sustancias presentes en el fluido de tratamiento serán preferentemente solubles en el fluido de tratamiento al menos a una concentración que será útil en el proceso de la presente invención (es decir, una concentración que dará como resultado un grado de deposición del material de consolidación, efectivo para la consolidación).

Con el fin de facilitar la fácil penetración dentro de la formación que va a ser consolidada, el fluido de tratamiento normalmente estará libre de partículas y tendrá baja viscosidad. No obstante, pueden existir ciertos casos donde el uso de un fluido de tratamiento que contiene partículas o un fluido de tratamiento de más alta viscosidad pueda ser benéfico para producir un material de consolidación deseado (por ejemplo, para fines de siembra o de nucleación, o donde el proceso de la presente invención es combinado con el uso de otros procesos de consolidaciones que requieren el uso de materiales en partículas, por ejemplo, procesos de consolidación basados en nanopartículas). El uso de los fluidos que contienen partículas, incluyendo en algunas modalidades el uso de partículas suficientemente grandes para bloquear las gargantas de los poros, no es por lo tanto excluido del alcance de la presente invención.

El tratamiento puede ser llevado a cabo en cualquier etapa adecuada durante la completación o producción o la inyección del pozo. El tratamiento puede ser llevado a cabo sobre nuevos pozos o aquellos que han sido producidos o inyectados.

El fluido de tratamiento es normalmente preparado en la superficie al mezclar los componentes (I) y (II), (III), (IV), (V), (VI) o (VII) y cualesquiera otros componentes opcionales dentro de un solvente, tal como agua o salmuera mediante cualquier método tal como será conocido por aquellos expertos en la técnica. El agua es

usualmente empleada como el solvente, pero el solvente podría ser también un solvente miscible en agua, o una mezcla de agua con uno o más solventes miscibles en agua. En algunos casos, el fluido de tratamiento puede ser una emulsión o microemulsión que incluye solventes o hidrocarburos no polares y agentes emulsificantes o tensioactivos adecuados.

Después de la preparación del fluido de tratamiento, éste es colocado en la formación utilizando un método adecuado tal como será conocido por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo bombeando vía una columna de sondeo, mediante mampara divisoria, o por tubería enrollada. El pozo que penetra la formación puede ser revestido y perforado o puede ser un pozo sin entubar. En el caso del tratamiento de formaciones adyacentes a un pozo sin entubar, incluyendo formaciones adyacentes a un pozo horizontal, puede ser necesario retirar cualquier torta de filtro prensa presente en la cara de formación (particularmente en el caso de un pozo recién excavado) mediante cualquier método adecuado, tal como será conocido para aquellos expertos en la técnica, antes de introducir el fluido de tratamiento, de modo que el fluido de tratamiento puede entrar a la formación. En el caso de tratamiento de formaciones adyacentes a un pozo de sondeo revestido y perforado, puede ser necesario retirar cualquier daño en la cercanía de las perforaciones y la formación adyacente mediante cualquier método adecuado, tal como será conocido por aquellos expertos en la técnica, antes de introducir el fluido de tratamiento, de modo que el fluido de tratamiento puede entrar a la formación.

El fluido es colocado suficientemente lejos dentro de la formación que va a ser tratada, para dar un grado adecuado de control de la arena. El grado de consolidación (reforzamiento de la formación) requerido, y la profundidad de la cual es requerido, será fácilmente determinable por una persona experta en la técnica del diseño de tales tratamientos.

En general, el grado de reforzamiento obtenido con la formulación del

fluido de tratamiento que va a ser utilizada sobre la formación, será determinado en una evaluación de laboratorio antes del tratamiento, para ayudar en el diseño del tratamiento. El grado de consolidación puede ser investigado de manera conveniente por la medición de la resistencia a la compresión no confinada de la formación con y sin tratamiento, por ejemplo utilizando núcleos cortados a partir de la formación. La efectividad del proceso puede ser también evaluada o estimada utilizando sistemas modelo tales como la consolidación de la arena suelta o esferas de vidrio o a través de pruebas de núcleo corridas sobre núcleos cortados de las piedras areniscas enlechadas, pobremente consolidadas.

Después de la colocación del fluido de tratamiento en la formación, el fluido es dejado por un periodo de tiempo suficiente para permitir que ocurra la deposición del material de consolidación. Esto tomará normalmente un periodo de un día a unas pocas semanas (es decir, de 1 a 28 días y preferentemente de 2 a 14 días), pero puede tener lugar en un periodo más corto más prolongado de tiempo, dependiendo de la formulación y de la temperatura específicas. En el caso de aquellos fluidos de tratamiento capaces de depositar mineral de carbonato a las velocidades más rápidas, la deposición puede ser esencialmente completa dentro de menos de un día o incluso dentro de un periodo de minutos u horas.

La temperatura a la cual es llevado a cabo el tratamiento es en general un determinante importante de la velocidad de las reacciones de deposición. Normalmente, la consolidación procederá a la temperatura prevaleciente de la formación. El fluido de tratamiento conforme es introducido normalmente, (aunque no en todos los casos) estará a una temperatura menor que la formación, y se incrementará en temperatura con el tiempo. Es bien sabido que la velocidad de las reacciones químicas en general se incrementa a temperaturas más altas. El proceso de la presente invención puede no obstante, ser utilizado en formaciones de baja temperatura sin calentamiento adicional si

se deja a tiempo suficiente para que ocurra la deposición del carbonato. La deposición puede proceder a temperaturas tan bajas como la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) o incluso menores.

En algunas situaciones, donde el proceso de la presente invención es operado, puede ser ventajoso incrementar la velocidad a la cual procede el proceso y deposita un mineral como un consolidante por incremento de la temperatura del fluido de tratamiento en la formación adyacente en un pozo de sondeo. Esto puede ser logrado mediante suministro de calor vía el pozo de sondeo. Los métodos de suministro de calor incluyen, pero no están limitados a, la inyección o circulación de agua caliente, vapor o hidrocarburos a través del pozo de sondeo, o llevando a cabo reacciones químicas exotérmicas o adyacentes al pozo de sondeo. Los métodos adecuados de proporcionar calor al pozo de sondeo y la formación adyacente serán bien conocidos para aquellos expertos en la técnica.

El objetivo del proceso de la presente invención es consolidar la formación a un grado suficiente para proporcionar control de arena y reducir al mínimo o eliminar la necesidad para el control mecánico de la arena. El proceso incrementará la resistencia a la compresión no confinada de la formación. Como consecuencia de la deposición del material de consolidación, la permeabilidad de la formación puede ser reducida al menos en cierto grado. El proceso es normalmente aplicado a las formaciones a partir de las cuales se pretende producir hidrocarburos o agua, o inyectar hidrocarburos o agua, y por lo tanto, es deseable que la formación conserve al menos suficiente permeabilidad para que la producción o inyección tengan lugar. Podrá ser entendido por aquellos expertos en la técnica que la deposición del suficiente consolidante en la formación para reducir la permeabilidad al punto en el cual pudiera ser detenida la producción o la inyección, podría también tener un campo petrolero, un pozo de agua u otras aplicaciones para tratar formaciones subterráneas. Éstas pueden incluir, pero no están limitadas a, la

obturación de agua o gas o los enlechados de túneles. En consecuencia, otra modalidad más de la presente invención, es para obturar la formación, para prevenir la producción o la inyección. Se entenderá que más de un tratamiento puede necesitar ser aplicado a la formación con el fin de lograr esto, y puede ser necesario inyectar continuamente el fluido de tratamiento en un periodo prolongado de tiempo.

Para ayudar a la deposición de carbonato sobre la roca de la formación, la grava, el consolidante u otras superficies, un agente de humectación con agua puede ser introducido dentro de la formación subterránea antes de o al mismo tiempo que la introducción del fluido de tratamiento dentro de la formación subterránea.

Como se aplica normalmente, una velocidad relativamente lenta de deposición de material de consolidación es en general preferida, ya que esto facilitará la colocación del fluido de tratamiento profundamente dentro de la formación antes de que cualquier material de consolidación sea depositado. Es también más probable que la deposición deposite el mineral de carbonato sobre las superficies internas, en vez de dar como resultado la precipitación de partículas discretas dentro del fluido a granel. Lo primero reforzará la formación, mientras que lo último en general dará como resultado la reducción de la permeabilidad debido a los mecanismos tales como el bloqueo de las gargantas de los poros. De este modo, en las modalidades de consolidación el mineral de carbonato se deja típicamente depositar desde el fluido en un periodo de tiempo de 1 a 28 días, o de 4 a 28 días, tal como de 2 a 14 días. En aplicaciones de obturación, el mineral de carbonato puede ser típicamente depositado en un periodo de minutos a varios días, tal como de 1 hora a 4 días. El tiempo de deposición obviamente será una función del sistema, la temperatura, la concentración específicas, etc.

Utilizando un fluido de tratamiento adecuadamente mezclado, la deposición del material de consolidación tendrá lugar homogéneamente a todo lo largo del fluido de tratamiento y por lo tanto, a todo lo largo de la región de la formación dentro

de la cual ha sido colocado el fluido de tratamiento. Esto debe dar como resultado la consolidación uniforme de la formación.

El tratamiento de consolidación puede ser aplicado a cualquier formación pobremente consolidada con la cual un fluido de tratamiento individual es compatible. Además de las arenas o piedras areniscas pobremente consolidadas, será aparente para aquellos expertos en la técnica que el proceso puede ser también aplicado a otras zonas o formaciones pobremente consolidadas, tales como las arcillas no consolidadas, esquisto o similares. Los pozos perforados dentro de la formación consolidada pueden ser utilizados para la producción o inyección de hidrocarburos o agua.

En algunas modalidades, el proceso de la presente invención puede ser utilizado para consolidar la formación debajo de las caras de fractura inducidas naturales o el consolidante dentro de las fracturas consolidadas.

El proceso puede ser también empleado para depositar material sobre las superficies diferentes de la arena, piedra arenisca, arcillas, esquistos, etc., presentes en la formación. En particular, éste puede ser también utilizado para depositar mineral de carbonato en paquetes de fracturación, paquetes de grava, fracturas consolidadas, o similares para los propósitos de consolidación de la grava, el consolidante o similares. El proceso puede ser utilizado para tratamientos de remedio de grava recubierta con resina o consolidante en paquetes de grava o fracturas consolidadas, etc., donde los recubrimientos de resina han fallado o han sido removidos por otros tratamientos químicos.

La deposición de material de consolidación en la formación incrementa la cantidad de cementación o adhesión entre los granos de arena dentro de la piedra arenisca. La deposición es favorecida en las superficies y en los puntos de contacto entre los granos de arena debido a las consideraciones de energía superficial. La deposición de consolidante sobre la cementación existente en los granos de arena que están ya

cementados entre sí, conducirá al reforzamiento de la formación.

Opcionalmente, el fluido de tratamiento puede comprender además uno o más otros componentes si esto ayuda en la deposición del carbonato de consolidación.

La presencia de los materiales de nucleación adecuados puede también ayudar a asegurar que tenga lugar la deposición sobre la cementación existente. Tales materiales pueden ser incorporados dentro del fluido de tratamiento o introducidos dentro de la formación adelante del fluido de tratamiento.

Los materiales de nucleación adecuados serán cualquier material que preferentemente se enlace o se asocie a las partículas o la cementación ya presente en la formación, y que actúa como un material de nucleación para los consolidantes de la presente invención. Los materiales de nucleación adecuados incluyen, pero no están limitados a, polímeros tales como polisacáridos y proteínas y micro- partículas (micro-cristales) del consolidante que se deposita. Los materiales efectivos adecuados serán conocidos por aquellos expertos en la técnica. La efectividad de los diferentes materiales será fácilmente determinable por pruebas adecuadas. Los compuestos orgánicos-inorgánicos (carbonato) pueden ser más fuertes que el carbonato solo (Rodriguez-Navarro, C. et al. (2003). Conservation of Ornamental Stone by Myxococcus xanthus - Induced Carbonate Biomineralization. Applied y Environmental Microbiology, Vol. 69 No 4 pp 2182-2193).

El uso de polímeros en o con el fluido de tratamiento de la presente invención puede por lo tanto ser ventajoso ya que esto puede dar como resultado la deposición de un consolidante más fuerte que el mineral de carbonato en aislamiento.

Donde el consolidante que es depositado es esencialmente el mismo que el material de cementación o de nucleación existente, la deposición sobre la cementación existente será particularmente favorecida. Por ejemplo, donde el carbonato de calcio es depositado como un consolidante, la presencia del carbonato de calcio existente de calcio

en la cementación se espera que proporcione una superficie excelente para la nucleación y la deposición del nuevo carbonato de calcio.

En algunas situaciones, puede ser útil incorporar materiales que tienen el efecto opuesto a los agentes de nucleación, es decir, actúan como agentes de retardo que inhiben, modifican o regulan la deposición del material de consolidación al menos en cierto grado. Éstos pueden ser cualesquiera materiales que prevengan, que retarden, modifiquen o inhiban la deposición del mineral de consolidación a la concentración a la cual éstos son utilizados.

Particularmente útiles serán los inhibidores de la incrustación, tales como serán conocidos por aquellos expertos en la técnica y que son en general utilizados para prevenir la deposición de las incrustaciones en campos petroleros. Los inhibidores de la incrustación en campos petroleros incluyen ésteres de fosfato, fosfonatos, sulfonatos, y poliacrilatos. Otros inhibidores de la incrustación incluyen copolímeros y terpolímeros de acrilatos, sulfonatos y fosfonatos, ácidos fosfínicos-policarboxílicos (PPCA) y mezclas de los mismos. Los inhibidores de la incrustación particularmente útiles incluyen el ácido 2-hidroxietil-imino-bis metilenfosfónico, fosfonatos de amina grasa, éster de fosfato de trietanolamina, fosfonato de DETA (pentafosfonatos) y fosfonato de TETA (hexafosfonatos). Otros ejemplos de inhibidores de la incrustación adecuados incluyen el ácido dietilentriamino-penta(metilen)fosfónico, DETPMP), ácidos polifosfino-carboxílicos (PPCAs) y polímeros tales como poliacrilato (PAA) y sulfonato de polivinilo (PVS), poliacrilatos sulfonatados (VS-Co), poliaminas fosfonometiladas (PMPA) y combinaciones de las mismas.

Muchos inhibidores de la incrustación conocidos son compuestos químicos de propietario que están en general compuestos de materiales que caen dentro de una de las tres clases químicas: (1) policarboxilatos de bajo peso molecular, incluyendo poliacrilatos y polimaleatos; (2) polifosfatos inorgánicos y ésteres de fosfato; y (3)

fosfonatos. Cada clase tiene propiedades que hacen a ciertos materiales deseables dependiendo de las condiciones específicas.

La introducción de tales materiales dentro de la formación delante de, o contenidos en el fluido de tratamiento, puede retardar la deposición del consolidante y permitir la consolidación más profunda en la formación. En el caso de inhibidores de la incrustación, la dilución del inhibidor de la incrustación por debajo de la concentración inhibitoria (MIC) en general será necesario con el fin de que ocurra la deposición del mineral.

Podrá ser entendido por aquellos expertos en la técnica que la morfología de cualesquiera cristales de carbonato depositados puede ser influenciada por el tipo de superficie sobre la cual éstos se desarrollan, y también por el tipo y la concentración de los productos químicos presentes en el fluido de tratamiento. La morfología de los cristales de carbonato depositados puede no ser importante, siempre y cuando la consolidación proceda al grado deseado. Los métodos de ajuste de la morfología de los cristales de carbonato por adición de productos químicos, es también establecido y por lo tanto una persona experta podría, si se desea, buscar rutinariamente obtener cristales de carbonato en una morfología particular mediante la elección juiciosa de los productos químicos adicionales en el fluido de tratamiento.

En general, el uso de las formulaciones de tratamiento que depositan el consolidante a una velocidad relativamente lenta, es preferido, ya que es más probable que esto de como resultado la consolidación efectiva. La consolidación efectiva puede reducir la permeabilidad de la formación en cierto grado, pero éste es un trueque aceptable si el tratamiento da como resultado el reforzamiento de la formación. Es notorio en el proceso de la presente invención que la deposición es muy lenta. A pesar de los rendimientos más bien bajos del consolidante en comparación a otros sistemas, es obtenida una buena consolidación.

La deposición del consolidante a partir del fluido de tratamiento a una velocidad de vaciado rápida, puede dar como resultado la deposición de partículas de carbonato discretas en el fluido de tratamiento, lo cual podría bloquear potencialmente las gargantas de los poros y reducir sustancialmente la permeabilidad de la formación pero sin dar el mismo grado de reforzamiento obtenido a partir de una deposición más lenta en las superficies. Podrá ser entendido por aquellos expertos en la técnica que la deposición del material para bloquear las gargantas de los poros o la obturación de la formación, es potencialmente útil y susceptible a aplicación industrial. La operación del proceso de tal manera puede dar como resultado por lo tanto el bloqueo de las gargantas de los poros, conduciendo la obturación de la formación para la producción o la inyección.

La deposición de mineral sobre los granos de arena y otras superficies internas de la formación subterránea incrementa la cantidad de materiales de cementación y en general incrementará la resistencia a la compresión no confinada de la formación. Después de la consolidación de la formación, los pozos que penetran la formación pueden, si se desea, ser puestos en producción o en inyección.

El carbonato depositado normalmente tendrá una baja solubilidad en agua, de modo que durante la producción o inyección el consolidante no es disuelto por el agua, lo que conduce a una reducción en la cantidad de consolidante y una reducción en la resistencia de la formación con el tiempo. Si la disolución del consolidante ocurre a una velocidad más alta de lo deseable, como es determinada por determinaciones en laboratorio o en campo, puede ser requerida la re-consolidación de la formación utilizando más fluido de tratamiento.

Normalmente, todas las sustancias utilizadas en el proceso de la presente invención serán grado técnico o alimenticio agrícola para reducir el costo del proceso.

Las concentraciones adecuadas de las sustancias utilizadas en el proceso de la presente invención dependerán de la cantidad requerida del consolidante que va a ser

depositado en la formación. Esto dependerá de la combinación particular de las sustancias elegidas. Las concentraciones típicas del componente (I) incluyen de 1 a 25% p/v medido en términos del peso de una sal que comprende los cationes y en cuya forma los cationes han sido suministrados al fluido de tratamiento). Tales concentraciones adecuadas del componente (I) incluyen de 1 a 20% p/v y de 3 a 15% p/v, tal como aproximadamente 5% p/v o aproximadamente 10% p/v. Las concentraciones típicas del componente (II) incluyen de 1 a 25% p/v. Tales concentraciones adecuadas del componente (II) incluyen de 1 a 20% p/v y de 3 a 15% p/v, tal como aproximadamente 2% p/v o aproximadamente 10% p/v. Las concentraciones típicas de los componentes (III)(a), (III)(b), (IV), (V), (VI) y (VII) están en el intervalo de aproximadamente 0.2% p/v a 10% p/v.

Las concentraciones utilizadas dependerán también de la solubilidad de los componentes en el fluido de tratamiento. El rendimiento del consolidante será típicamente del orden de 0.2 a 100 gramos por litro de fluido de tratamiento (preferentemente 1 a 50 gramos por litro) aunque concentraciones más altas o más bajas pueden ser apropiadas en algunas situaciones.

Cualesquiera materiales de nucleación o modificadores, reguladores o inhibidores de la incrustación serán utilizados a una concentración adecuada para dar el efecto deseado y las concentraciones adecuadas serán entendidas por aquellos expertos en la técnica, o pueden ser fácilmente determinadas por evaluaciones adecuadas de laboratorio.

Cierto mezclado de los fluidos del depósito y el fluido de tratamiento ocurrirá en la formación. Se espera que ocurra la posible dilución de la concentración de la especie química en el tratamiento y la concentración inicial de estas especies químicas puede ser incrementada para compensar la dilución esperada. Sin embargo, en muchos casos, el agua de la formación o la roca de la formación contendrán concentraciones apreciables de una especie química que puede ser útil en el proceso de la presente

invención y esto también será tomado en cuenta por las personas que diseñen los tratamientos y los expertos en la técnica. Por ejemplo, existe frecuentemente una alta concentración de calcio soluble en muchas aguas de formaciones.

Más de un tipo de cationes (I) de un metal que tiene un estado de oxidación de +2, y más de una fuente de aminoácido (II) que tienen al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado (o sustancia capaz de generar un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado *in situ*), pueden ser utilizados en el fluido de tratamiento, lo cual puede conducir a la deposición de más de un tipo de mineral de carbonato en la formación.

Similarmente, más de un tipo de cationes (I) de un metal que tiene un estado de oxidación de +2, y más de una fuente de: (III) (a) amoniaco o una amina; y (b) al menos uno de (i) un ácido alfa- oxocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O^-, (ii) un carbonato de alquileno y (iii) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; (IV) un ácido amino-alquilsulfónico que tiene al menos un grupo ácido sulfónico desprotonado; (V) un ácido alfa-cetocarboxílico que contiene un grupo funcional de la fórmula -C(=O)-C(=O)-O^-; (VI) un éster de ácido beta-oxocarboxílico; y (VII) un carbonato de alquileno; puede ser utilizado en el fluido de tratamiento, lo cual puede conducir a la deposición de más de un tipo de mineral de carbonato en la formación.

El proceso de la presente invención puede ser aplicado a cualquier pozo perforado en una formación subterránea, pero está particularmente destinado para el uso en formaciones pobremente consolidadas. Los tipos de pozos pueden incluir pozos verticales, desviados, inclinados u horizontales. Los pozos pueden ser revestidos y perforados, pozos sin entubar, completados utilizando cualquier otro tipo de completación.

El proceso de la presente invención puede, si se desea, ser utilizado en conjunto con métodos mecánicos y/u otros métodos químicos de control de arena, tal

como serán conocidos por aquellos expertos en la técnica. El proceso puede ser utilizado antes, después o al mismo tiempo que otros métodos de control de arena como es apropiado para el caso particular.

Donde una formación es sensible a, y puede ser dañada por los fluidos introducidos esto en general será tomado en cuenta en la formulación de los fluidos de tratamiento de la presente invención. Por ejemplo, donde el hinchamiento de la arcilla es un problema, pueden ser incorporados inhibidores adecuados en el fluido para inhibir el hinchamiento. Éstos pueden incluir agentes quelantes u otros agentes químicos tales como $CaCl_2$ y $A1C1_3$. Tales inhibidores pueden ser incorporados dentro de la formulación de tratamiento, si son compatibles con los otros componentes en la formulación de tratamiento y todavía permiten que ocurra la consolidación.

El proceso como es operado en general, involucra la deposición de consolidante a partir de una solución acuosa sobre una superficie humedecida con agua. Puede ser por lo tanto benéfico tratar la formación delante de un tratamiento con cualesquiera agentes que sean comúnmente utilizados para remover hidrocarburos de las superficies de la formación en la zona de la formación que va a ser consolidada, dejando una superficie humedecida con agua. Los agentes que pueden lograr esto incluyen, pero no están limitados a, solventes, solventes mutuos y tensioactivos que incluyen tensioactivos de micro emulsificación de hidrocarburos. Los agentes adecuados pueden ser también incorporados dentro de los fluidos de tratamiento, si son compatibles, por ejemplo, donde se utiliza un fluido de tratamiento en emulsión o microemulsión. El uso de las microemulsiones puede ser particularmente benéfico en la limpieza y en superficies de humectación con agua. Otros aditivos que pueden ser útiles en el proceso de la presente invención incluyen agentes modificadores de la viscosidad y suspensores de partículas finas, pero cualesquiera otros aditivos que sean reconocidos como proveedores de un beneficio al tratamiento por aquellos expertos en la técnica, pueden ser también

utilizados. Tales aditivos o agentes químicos pueden ser introducidos delante del fluido de tratamiento, incorporados dentro del fluido de tratamiento, o utilizados después del fluido de tratamiento, siempre y cuando éstos sean compatibles con el proceso de consolidación.

En un aspecto preferido de la presente invención, el fluido de tratamiento comprende además uno o más componentes adicionales, tales como un agente de humectación con agua, un inhibidor del hinchamiento de la arcilla, un material de nucleación o un agente de retardo.

Los consolidantes que son particularmente útilmente depositados utilizando el proceso de la presente invención, incluyen carbonatos del tipo que están típicamente ya presentes como materiales de cementación en formaciones de piedra arenisca (por ejemplo, carbonato de calcio o carbonato de magnesio y calcio). Tales minerales son de baja solubilidad y se disolverán partir de la formación a una velocidad despreciable o aceptablemente baja durante las operaciones de inyección o producción.

En otra modalidad más de la presente invención, una enzima o cualquier otro catalizador capaz de acelerar la deposición del carbonato a partir del fluido de tratamiento es también incluida en el fluido de tratamiento. Una ventaja de la incorporación de una enzima u otro catalizador dentro del fluido de tratamiento de esta manera, es que el proceso de la invención puede ser llevado a cabo sin la necesidad de un incremento en la temperatura en el fluido de tratamiento, una vez que éste está en la formación subterránea. Esta modalidad de la invención es por lo tanto particularmente útil en aplicaciones donde la formación subterránea no está a una temperatura significativamente más alta que la temperatura ambiental fuera del pozo de sondeo, y/o donde es conveniente o de otro modo indeseable calentar el fluido de tratamiento cuando éste ha sido introducido dentro de la formación. Una aplicación específica en la cual esta modalidad de la invención puede ser útil en aplicaciones de enlechado en

túneles, conducidas a temperatura ambiente.

En un aspecto preferido de la presente invención, el catalizador es una sal de cobre, por ejemplo una sal de cobre (II), por ejemplo, cloruro de cobre dihidratado. En otro aspecto preferido de la presente invención, el catalizador es una enzima.

En una modalidad adicional, los fluidos de tratamiento de la presente invención pueden contener opcionalmente un agente oxidante si su presencia incrementará la velocidad de deposición del carbonato. Los agentes oxidantes adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, peróxido de hidrógeno, peróxido de urea-hidrógeno, perborato de sodio, hipoclorito de sodio, bromato de sodio, ozono o un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de ter-butilo.

Por ejemplo un ácido alfa-oxocarboxílico puede ser producido *in situ* vía la oxidación de un ácido alfa-hidroxicarboxílico, es decir, la oxidación del ácido glicólico a ácido glioxílico y la oxidación del ácido láctico a ácido pirúvico. La oxidación puede ser lograda ya sea con un agente oxidante adecuado o una enzima oxidasa.

En un aspecto adicional de la invención como se describió anteriormente, el fluido de tratamiento puede opcionalmente ser utilizado como un fluido de perforación (o lodo de perforación o fluido de perforación) que puede lograr la consolidación durante o después de la perforación. En tal modalidad, es necesario que el fluido de tratamiento cumpla también los requerimientos de un fluido de perforación.

Las funciones requeridas de un fluido de perforación incluyen: control de la presión de la formación; lubricación de la cadena de perforación; enfriamiento de la barrena de perforación; suspensión de los sólidos bajo condiciones estáticas y dinámicas, y la eliminación de los recortes de perforación desde el pozo. El término perforación debe ser tomado para incluir las operaciones de ensanchamiento del fondo y similares.

En esta modalidad adicional de la presente invención, los componentes (i) y (ii) del fluido de tratamiento entrarán a la formación durante la perforación como parte de

la pérdida del chorro del fluido que ocurre conforme una torta de filtro prensa es depositada sobre la parte interna del pozo de sondeo. Un fluido de perforación es normalmente formulado para reducir al mínimo la pérdida de fluido hacia la formación, mediante la incorporación de materiales en partículas dentro del fluido las cuales, en combinación con las partículas finas generadas durante el proceso de perforación y los polímeros viscosificantes (si están presentes) contribuyen a la constitución de una torta de filtro prensa. La pérdida del chorro del fluido es la pérdida del fluido hacia la formación, que tiene lugar conforme se constituye la torta de filtro prensa.

No obstante, en el caso de la presente invención es en general ventajoso formular el fluido de tratamiento utilizado como un fluido de perforación para dar una mayor pérdida de chorro que la que es normalmente obtenida y por lo tanto para obtener la consolidación alrededor del pozo de sondeo a una mayor profundidad que lo que sería de otro modo el caso. En consecuencia, sería en general deseable no incorporar materiales en partículas dentro de los fluidos de tratamiento utilizados como fluidos de perforación en la presente invención, o alternativamente, utilizar únicamente bajas concentraciones de materiales en partículas o partículas de tal tamaño que ocurra una mayor pérdida de chorro que lo que es en general el caso para los fluidos de perforación estándares.

Las altas cargas de materiales en partículas están destinadas a reducir la pérdida de chorro y las cargas bajas o cero incrementarán la pérdida de chorro. Se estima que el filtrado penetra dentro de la formación a profundidades de 30 a 60 cm incluso en el caso de lodos de perforación normalmente formulados, aunque la penetración de las partículas es en general mucho menos que esto. Con los fluidos de perforación formulados para dar altas pérdidas de chorro, la penetración más profunda ocurrirá en general. Después de la deposición de la torta de filtro prensa, algo de la pérdida de fluido adicional hacia la formación puede ocurrir, pero es probable que ésta sea limitada.

El fluido de tratamiento utilizado como un fluido de perforación será preparado en la superficie, en general en excavaciones con lodo, mediante cualquier método que pudiera ser conocido por aquellos en la técnica. Si la velocidad de deposición de carbonato es suficientemente lenta, los componentes (I) y (II), (III), (IV), (V), (VI) o (VII) pueden ser incorporados directamente dentro del fluido de tratamiento utilizado como un fluido de perforación. Alternativamente, si la velocidad de deposición de mineral de carbonato es lo suficientemente rápida para dar como resultado niveles inaceptables del material de consolidación que es depositado en el fluido de perforación a granel, una o más de estas sustancias pueden ser introducidas y mezcladas dentro del fluido de perforación más abajo del montaje de perforación, de modo que más del material de consolidación es producido en la formación después de que ha tenido lugar la pérdida de chorro. La introducción y el mezclado dentro del fluido de perforación más abajo del montaje de perforación, puede ser logrado mediante cualquier método que sea conocido por aquellos expertos en la técnica. Puede ser también preferible en esta modalidad hacer uso de un componente que es generado *in situ* en el fluido de tratamiento a partir de otra sustancia (por ejemplo, el uso como componente (II) de una sustancia capaz de generar un aminoácido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico desprotonado *in situ*) y/o un fluido de tratamiento que únicamente se vuelve alcalino *in situ*, ya que éstos también en general retardarán el inicio de la consolidación.

Durante la perforación, el uso de fluido de tratamientos formulado como fluidos de perforación de acuerdo al proceso de la presente invención, en general será deseable para monitorizar la composición del fluido de tratamiento, para medir las concentraciones de la o de las sustancias químicas (I)-(VII) (por ejemplo, (I) y (II)) y cualquier material o materiales de nucleación o sustancias de retraso incorporadas dentro del fluido de tratamiento. Después de la formulación de un fluido de tratamiento como un fluido de perforación y durante la perforación, algo del consolidante puede ser

depositado dentro del fluido de perforación. Cualesquiera materiales sólidos producidos dentro del fluido de tratamiento a granel durante la perforación permanecerán como parte del fluido de perforación o serán depositados como parte de la torta de filtro prensa. La deposición de consolidante en el fluido de tratamiento reducirá la concentración de aquellos agentes químicos formadores de consolidante, dentro del fluido de tratamiento a granel y por lo tanto su concentración en la pérdida de chorro de fluido. El monitoreo de los agentes químicos individuales en el fluido de tratamiento a granel indicará que los agentes químicos pueden necesitar tener su concentración incrementada (o donde el pH es importante para lograr la consolidación, cuál ajuste del pH pueda ser necesario), con el fin de mantener la efectividad del fluido de tratamiento que depositará la cantidad requerida del consolidante en la formación. Los métodos de monitoreo y reemplazo de agentes químicos consumidos en la reacción serán tales métodos como son en general bien conocidos por aquellos expertos en la técnica.

Para evitar dudas, se enfatiza que el fluido de tratamiento de la presente invención es como se define en relación al proceso de la presente invención. Por lo tanto, las características preferidas de los fluidos de tratamiento como se hace referencia en relación al proceso de la presente invención (por ejemplo, en relación a la identidad de los componentes (I)-(VII), las características alcalinas del fluido, el o los solventes y también los componentes opcionales del fluido) aplicarán igualmente a los fluidos de tratamiento de la presente invención. Además, típicamente en el uso de la presente invención, el fluido de tratamiento es como se describe con respecto al proceso de la presente invención. Por lo tanto, las características preferidas del fluido de tratamiento como se hace referencia con relación al proceso de la presente invención aplicarán igualmente al fluido de tratamiento en el uso de la presente invención.

La persona experta podría apreciar que el proceso para consolidar una formación subterránea de la presente invención puede ser también aplicado en otras

aplicaciones donde la deposición del material de carbonato a partir de un fluido puede ser deseable. Por ejemplo, los objetos de recubrimiento o impregnación tales como cantera para edificios y estatuas con material de carbonato puede algunas veces ser deseable para fines de preservación y/o de reforzamiento. La presente invención se extiende por lo tanto a un proceso para depositar material de carbonato desde un fluido. Típicamente, la deposición ocurre sobre una superficie que está en contacto con el fluido de tratamiento. Por ejemplo, un objeto que tiene la superficie que va a ser modificada puede ser sumergido en el fluido de tratamiento. El fluido de tratamiento mismo es como se define en el contexto del proceso para consolidar una formación subterránea. El proceso de deposición también procede de una manera directamente análoga a aquella en el proceso para consolidar una formación subterránea.

La presente invención tiene numerosas ventajas. Ésta proporciona nuevos procesos basados en general en componentes fácilmente disponibles, de bajo costo, que son fáciles de almacenar, de transportar y de mezclar, y son en general de bajo peligro, de baja toxicidad y ambientalmente aceptables. Los procesos son también fáciles de aplicar y pueden ser aplicados a los nuevos pozos o a pozos que han sido ya producidos, con el fin de reforzar la formación o los paquetes de fracturación, los paquetes de grava, las fracturas consolidadas o similares, y reducir o prevenir la producción de arena o partículas finas.

Los procesos pueden ser también utilizados para tratamientos de remedio de paquetes de grava o consolidante previamente consolidados, donde la consolidación fue incompleta o ha fallado. En algunas modalidades, el proceso puede ser utilizado para reforzar la formación durante o después de la perforación, a través del uso del fluido de tratamiento como un fluido de perforación. El proceso puede ser fácilmente aplicado a intervalos de formación prolongados. Los procesos pueden ser utilizados en pozos revestidos y perforados o en pozos sin entubar. El proceso puede lograr la consolidación

efectiva mientras que se conservan los niveles útiles de permeabilidad.

En otras modalidades, la invención puede ser utilizada para reducir sustancialmente la permeabilidad, incluso al punto de apagar la producción o la inyección. El proceso puede ser también utilizado para otras aplicaciones subterráneas tales como enlechado de túneles. Otras aplicaciones que serán aparentes por aquellos expertos en la técnica incluyen; consolidación de tierra en áreas de pobre consolidación del suelo; reforzamiento de terraplenes, diques, presas o islas artificiales; consolidación de líneas costeras o caras de riscos para combatir la erosión de las costas; reforzamiento de, y/o relleno de grietas en trabajo con ladrillos, emplastos, cimientos de edificios, superficies de concreto o de carreteras; ajuste de moldes de fundición; selladura de fracturas en tuberías; restauración y/o conservación de monumentos de piedra, arte, estatuas u objetos de piedra; incremento de la velocidad a la cual se endurece el concreto, la enlechada y/o el emplasto; o la incorporación mineral de carbonato dentro de materiales compuestos. Otras aplicaciones potenciales incluyen la deposición de una capa protectora de $CaCO_3$ sobre superficies de arcilla o de esquisto para actuar como inhibidores del hinchamiento de la arcilla o del esquisto o la deposición de superficies protectoras sobre tubos internos.

Otra ventaja más de la presente invención es que los consolidantes de carbonato pueden ser fácilmente retirados simplemente mediante la acidificación si se requiere (ya sea parcial o completamente) si por ejemplo la reducción de la permeabilidad es más que considerada deseable. Esto está en contraste marcado a la situación donde las resinas han sido utilizadas para la consolidación ya que éstas son en general muy difíciles de eliminar.

La invención es además ilustrada en los siguientes ejemplos. Los ejemplos 1 al 12 se refieren a los procesos basados en (I) y (II). Las Tablas 1 y 2 se refieren a los procesos basados en (I) y (II), (III), (IV), (V), (VI) o (VII).

Ejemplo 1. Deposición de carbonato de calcio.

Un fluido de tratamiento que comprende agua desionizada que comprende 10% p/v de glicinato de sodio (sal sódica de glicina hidratada) y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado, fue preparada y colocada en tubos a ebullición pyrex, taponados. El pH inicial, medido a temperatura ambiente fue de 10.54. Después del calentamiento a 60°C, se depositó lentamente un precipitado blanco sobre la superficie interna del tubo de vidrio (aquella parte del tubo en contacto con el fluido de tratamiento) en un periodo de 3 días. El precipitado se recolectó, se lavó y se identificó como carbonato de calcio utilizando análisis de FT-IR. La adición de ácido clorhídrico 4M al precipitado blanco dio como resultado el desprendimiento de gas. El mismo fluido de tratamiento mantenido a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) también depositó carbonato de calcio pero a una velocidad mucho más baja (al menos 10 días).

Ejemplo 2. Deposición de carbonato de calcio.

Un fluido de tratamiento que comprende agua desionizada que contiene 10% p/v de L-histidina con una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado, fue preparado y colocado en tubos de ebullición pyrex taponados. Después del calentamiento a 60°C, se depositó lentamente un precipitado blanco sobre la superficie interna del tubo de vidrio (aquella parte del tubo en contacto con el fluido de tratamiento) en un periodo de 3 días. El precipitado fue recolectado, lavado e identificado como carbonato de calcio utilizando análisis FT-IR. La adición de ácido clorhídrico 4M al precipitado blanco dio como resultado el desprendimiento de gas.

Ejemplo 3. Deposición de carbonato de calcio.

Un fluido de tratamiento que comprende agua desionizada que contiene 10% p/v de β-alanina con una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado, fue preparado y colocado en tubos de ebullición pyrex taponados. Después del calentamiento a 60°C, se depositó lentamente un precipitado

blanco sobre la superficie interna del tubo de vidrio (aquella parte del tubo en contacto con el fluido de tratamiento) en un periodo de 3 días. El precipitado fue recolectado, lavado e identificado como carbonato de calcio utilizando análisis FT-IR. La adición de ácido clorhídrico 4M al precipitado blanco dio como resultado el desprendimiento de gas.

Ejemplo 4. Deposición de carbonato de calcio.

Un fluido de tratamiento que comprende agua desionizada que contiene 10% p/v de L-alanina con una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado fue preparado y colocado en tubos de ebullición pyrex taponados. Después del calentamiento a 60 °C, se depositó lentamente un precipitado blanco sobre la superficie interna del tubo de vidrio (aquella parte del tubo en contacto con el fluido de tratamiento) en un periodo de 3 días. El precipitado fue recolectado, lavado e identificado como carbonato de calcio utilizando análisis FT-IR. La adición de ácido clorhídrico 4M al precipitado blanco dio como resultado el desprendimiento de gas.

Ejemplo 5. Deposición de carbonato de calcio.

Un fluido de tratamiento que comprende agua desionizada que contiene 10% p/v de DL-serina con una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado fue preparado y colocado en tubos de ebullición pyrex taponados. Después del calentamiento a 60°C, se depositó lentamente un precipitado blanco sobre la superficie interna del tubo de vidrio (aquella parte del tubo en contacto con el fluido de tratamiento) en un periodo de 3 días. El precipitado fue recolectado, lavado e identificado como carbonato de calcio utilizando análisis FT-IR. La adición de ácido clorhídrico 4M al precipitado blanco dio como resultado el desprendimiento de gas.

Ejemplo 6. Deposición de carbonato de calcio.

Un fluido de tratamiento que comprende agua desionizada que contiene 10% p/v de ácido L-glutámico con una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio (2 equivalentes) y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado fue preparado y colocado en

tubos de ebullición pyrex taponados. Después del calentamiento a 60°C, se depositó lentamente un precipitado blanco sobre la superficie interna del tubo de vidrio (aquella parte del tubo en contacto con el fluido de tratamiento) en un periodo de 3 días. El precipitado fue recolectado, lavado e identificado como carbonato de calcio utilizando análisis FT-IR. La adición de ácido clorhídrico 4M al precipitado blanco dio como resultado el desprendimiento de gas.

Ejemplo 7. Deposición de carbonato de calcio.

Un fluido de tratamiento que comprende agua desionizada que contiene 10% p/v de ácido L-aspártico con una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio (2 equivalentes) y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado fue preparado y colocado en tubos de ebullición pyrex taponados. Después del calentamiento a 80°C, se depositó lentamente un precipitado blanco sobre la superficie interna del tubo de vidrio (aquella parte del tubo en contacto con el fluido de tratamiento) en un periodo de 100 horas. El precipitado fue recolectado, lavado e identificado como carbonato de calcio utilizando análisis FT-IR. La adición de ácido clorhídrico 4M al precipitado blanco dio como resultado el desprendimiento de gas.

Ejemplo 8. Consolidación de esferas de vidrio

Un fluido de tratamiento no coloreado, claro y transparente que comprende agua desionizada que contiene 10% p/v de glicinato de sodio (sal de sodio de la glicina, hidratada) y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado fue preparado e introducido dentro un montaje de celda HPHT de doble extremo, Ofite (Cat No. 170-46) que contiene un disco de cerámica (de 6.35 cm x 6.35 mm (2.5 x 0.25 pulgadas), de 10 micrómetros, permeabilidad Darcy 2) y un volumen de lecho de 60 ml de esferas de vidrio de diámetro de 200 a 300 micrómetros, de modo que las esferas fueran sumergidas en aproximadamente 90 ml del fluido de tratamiento. El pH inicial, medido a temperatura ambiente fue de 10.54. Las esferas y el fluido de tratamiento fueron

agitados para eliminar cualesquiera burbujas de aire. Antes de agregar las esferas y el fluido de tratamiento dentro de una celda Ofite HPHT ésta fue revestida con un recubrimiento delgado de grasa de silicona, luego una lámina delgada de PTFE, para prevenir que las esferas de vidrio se adhirieran a la superficie interna de acero inoxidable de la celda y permitieran la recuperación de cualquier material consolidado. La parte superior fue colocada sobre la celda HPHT. La válvula inferior, inicialmente cerrada, fue abierta para permitir que 20 ml del fluido de tratamiento pasaran a través de la válvula de fondo gota a gota. Las válvulas superior e inferior fueron ambas cerradas y la celda de HPHT calentadas a 60°C. Después de 11 días, ambas válvulas sobre la celda de HPHT fueron abiertas y claras, el fluido de tratamiento gastado libremente drenado de la celda, indicando que la permeabilidad fue conservada dentro de las esferas y el disco de cerámica. Ambos extremos fueron retirados. El disco de cerámica fue también retirado. Se encontró que el lecho de esferas de vidrio había sido efectivamente consolidado. Las esferas consolidadas fueron retiradas de la celda de HPHT como un bloque cilíndrico grande, simple, utilizando un émbolo comprendido de un tubo de acero y un disco de plástico. La adición de ácido clorhídrico 4M a las esferas consolidadas dio como resultado desprendimiento de gas y las esferas se desintegraron.

Ejemplo 9. Consolidación de esferas de vidrio

Un fluido de tratamiento no coloreado, claro y transparente que comprende agua desionizada que contiene 10% p/v de glicina más una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado fue preparado e introducido dentro un montaje de celda HPHT de doble extremo, Ofite (Cat No. 170-46) que contiene un disco de cerámica (de 6.35 cm x 6.35 mm (2.5 x 0.25 pulgadas), de 10 micrómetros, permeabilidad Darcy 2) y un volumen de lecho de 60 ml de esferas de vidrio de diámetro de 200 a 300 micrómetros, de modo que las esferas fueran sumergidas en aproximadamente 90 ml del fluido de tratamiento. Las esferas y el fluido

de tratamiento fueron agitados para eliminar cualesquiera burbujas de aire. Antes de agregar las esferas y el fluido de tratamiento dentro de una celda Ofite HPHT ésta fue revestida con un recubrimiento delgado de grasa de silicona, luego una lámina delgada de PTFE, para prevenir que las esferas de vidrio se adhirieran a la superficie interna de acero inoxidable de la celda y permitieran la recuperación de cualquier material consolidado. La parte superior fue colocada sobre la celda HPHT. La válvula inferior, inicialmente cerrada, fue abierta para permitir que 20 ml del fluido de tratamiento pasaran a través de la válvula de fondo gota a gota. Las válvulas superior e inferior fueron ambas cerradas y la celda de HPHT calentadas a 60°C. Después de 14 días, ambas válvulas sobre la celda de HPHT fueron abiertas y claras, el fluido de tratamiento gastado libremente drenado de la celda, indicando que la permeabilidad fue conservada dentro de las esferas y el disco de cerámica. Ambos extremos fueron retirados. El disco de cerámica fue también retirado. Se encontró que el lecho de esferas de vidrio había sido efectivamente consolidado. Las esferas consolidadas fueron retiradas de la celda de HPHT como un bloque cilíndrico grande, simple, utilizando un émbolo comprendido de un tubo de acero y un disco de plástico. La adición de ácido clorhídrico 4M a las esferas consolidadas dio como resultado desprendimiento de gas y las esferas se desintegraron.

Ejemplo 10. Consolidación de esferas de vidrio

Un fluido de tratamiento no coloreado, claro y transparente que comprende agua desionizada que contiene 5% p/v de glicina más una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio y 10% p/v de cloruro de calcio dihidratado fue preparado e introducido dentro de un montaje de celda HPHT de doble extremo, Ofite (Cat No. 170-46) que contiene un disco de cerámica (de 6.35 cm x 6.35 mm (2.5 x 0.25 pulgadas), de 10 micrómetros, permeabilidad Darcy 2) y un volumen de lecho de 60 ml de esferas de vidrio de diámetro de 200 a 300 micrómetros, de modo que las esferas fueran sumergidas en aproximadamente 90 ml del fluido de tratamiento. El pH inicial, medido a

temperatura ambiente fue de 10.54. Las esferas y el fluido de tratamiento fueron agitados para eliminar cualesquiera burbujas de aire. Antes de agregar las esferas y el fluido de tratamiento dentro de una celda Ofite HPHT ésta fue revestida con un recubrimiento delgado de grasa de silicona, luego una lámina delgada de PTFE, para prevenir que las esferas de vidrio se adhirieran a la superficie interna de acero inoxidable de la celda y permitieran la recuperación de cualquier material consolidado. La parte superior fue colocada sobre la celda HPHT. La válvula inferior, inicialmente cerrada, fue abierta para permitir que 20 ml del fluido de tratamiento pasaran a través de la válvula de fondo gota a gota. Las válvulas superior e inferior fueron ambas cerradas y la celda de HPHT calentadas a 60°C. Después de 14 días, ambas válvulas sobre la celda de HPHT fueron abiertas y claras, el fluido de tratamiento gastado libremente drenado de la celda, indicando que la permeabilidad fue conservada dentro de las esferas y el disco de cerámica. Ambos extremos fueron retirados. El disco de cerámica fue también retirado. Se encontró que el lecho de esferas de vidrio había sido efectivamente consolidado. Las esferas consolidadas fueron retiradas de la celda de HPHT como un bloque cilíndrico grande, simple, utilizando un émbolo comprendido de un tubo de acero y un disco de plástico. La adición de ácido clorhídrico 4M a las esferas consolidadas dio como resultado desprendimiento de gas y las esferas se desintegraron.

Ejemplo 11. Rendimiento del consolidante

El rendimiento en peso seco del consolidante fue estimado utilizando tubos de ebullición pyrex, taponados, grandes, que contenían mezclas de reacción incubadas ya sea a 60^0 C o a 80°C por hasta 528 horas (22 días). El rendimiento a las 528 horas fue como sigue.

Formulación	**Temperatura °C**	**Rendimiento g/l a las 538 horas**
5% p/v $CaCl_2.2H_2O$ + 5% p/v de sal de	60	1.75

sodio de glicina, hidratada		
5% p/v $CaCl_2.2H_2O$ + 5% p/v de sal de sodio de glicina, hidratada	80	3.65
5% p/v $CaCl_2.2H_2O$ + 10% p/v de sal de sodio de glicina, hidratada	60	2.6
5% p/v $CaCl_2.2H_2O$ + 10% p/v de sal de sodio de glicina, hidratada	80	4.5

Se debe notar que en el punto en que se terminó el experimento (528 horas), los incrementos en el rendimiento estaban siendo todavía observados, es decir, la reacción no había llegado hasta la terminación.

Ejemplo 12. Efecto del cloruro de cobre sobre el rendimiento del consolidante

Se investigó el efecto de incluir el cloruro de cobre (II) ($CuCl_2$) a 51.5 mM en una formulación de 5% p/v de $CaCl_2.2H_2O$ + 10%) p/v de sal de sodio de la glicina, hidratada. El rendimiento después de 66 horas a 60°C fue de 4.10 g, contra 1.55 g en un control sin cobre.

Los ejemplos anteriores son para ilustración únicamente y no son para fines de limitar el alcance de la presente invención. Podrá ser entendido por aquellos expertos en la técnica que otras sales, otras concentraciones, otros periodos de cierre temporal y otras temperaturas pueden también dar como resultado niveles útiles de consolidación.

Tabla 1. Resumen de las combinaciones de reactivos que se observan dan como resultado la deposición de carbonato de calcio.

Reactivo 1	**Reactivo 2**
Ácido 3-aminobutírico	N/A
2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol	GLYX, EAA, MAA
Ácido 2-oxobutírico	N/A
Oxima de la acetona	GLYX
Amoniaco	GLYX
Beta-alanina	N/AM GLYX, EAA, MAA
Bis(2-hidroxipropil)amina	GLYX, EAA
Monohidrato de creatina	EAA
Dietanolamina	GLYX
Dietilentriamina	GLYX, EAA
Diglicina	N/A
DL-metionina	N/A
DL-serina	N/A, EAA, MCPTL
DL-valina	N/A, EAA, MCPTL
Etanolamina	N/A, GLYX, EAA*, MAA*, PC*

Acetato de formamidina	GLYX, EAA
Ácido gamma-aminobutírico	N/A
Glicina	N/A, PYRV, GLYX, 4-HBA, PDA, MAA*, EAA*, SDIA, GL, FR, RB, ML, DX, MCPTL, HA, 1,3-DHAD, PC*, EC*, BC*, GC*, HP, UHP, PYRVLD, IVALD
Anhídrido de glicina	N/A
Clorhidrato de guanidina	GLYX
Ácido iminodiacético	N/A, GLYX, SDIA, PC, EAA
L-alanina	N/A, EAA, GLYX
L-arginina	N/A, GLYX, EAA, MCPTL
Ácido L-aspártico	N/A
Ácido L-glutámico	N/A, GLYX, EAA
L-histidina	N/A
L-lisina	N/A, GLYX, MCPTL, EAA
L-treonina	N/A, GLYX, MCPTL, EAA
N-metiletanolamina	EAA, MAA, GL, FR
Polietilenimina	GC, GLYX, MCPTL, GL, SDIA, EAA, MAA
Sal de sodio del ácido polietilenimino-acético	GLYX
Formiato de potasio	EAA, MAA
Ácido pirúvico	N/A
Sarcosina	N/A, GLYX, PC, EAA, MAA, MCPTL, SDIA
Acetato de sodio	GC, PC, EAA, MAA
Taurina	N/A, GLYOX, EAA
Triglicina	N/A
Urea	GLYX, GC, EAA, MAA, N/A

La tabla anterior muestra las combinaciones de reactivos que se observa dan como resultado la deposición de carbonato de calcio. Todas las reacciones son realizadas en presencia de suficiente NaOH para desprotonar completamente los reactivos. Todas las mezclas contenían 5% p/v de $CaCl_2.2H_2O$ y fueron calentadas a 60°C en recipientes cerrados. Se realizaron observaciones en periodos de hasta 14 días. Las concentraciones del reactivo 1 y Reactivo 2 fueron utilizados en los experimentos reportados en la Tabla 1 estuvieron en el intervalo entre 0.2% p/v a 10% p/v. Cuando cualquiera de los productos químicos listados abajo el reactivo 2 son marcados con un asterisco * esto significa que se observó también que la reacción precipitaba el $CaCO_3$ a temperatura ambiente.

Siempre que se liste N/A bajo el reactivo 2, esto significa que se observó que el uso del reactivo 1 sin un segundo reactivo, da como resultado la deposición de carbonato de calcio.

Lista de abreviaturas del reactivo 2 para la Tabla 1:

Abreviatura	Nombre químico
1,3-DHAD	Dímero de 1,3-dihidroxiacetona
4-HBA	4-hidroxibenzaldehído
BC	Carbonato de butileno
DX	Dextrina
EAA	Acetoacetato de etilo
EC	Carbonato de etileno
FR	D-(-)-fructosa
GC	Carbonato de glicina
GL	D-(+)-glucosa
GLYX	Ácido glioxílico
HA	Hidroxiacetona
HP	Peróxido de hidrógeno
IVALD	Isovaleraldehído
MAA	Acetoacetato de metilo
MCPTL	Metil-ciclopentanolona
ML	D-(+)-Maltosa
PC	Carbonato de propileno
PDA	Ftaldialdehído
PYRV	Ácido pirúvico
PYRVLD	Piruvaldehído
RB	D-(-)-ribosa
SDIA	D-isoascorbato de sodio
UHP	Peróxido ácido de urea

La Tabla 2 siguiente proporciona un resumen de las reacciones seleccionadas mostradas para depositar el carbonato de calcio. La tabla en particular proporciona una evaluación cualitativa de la velocidad y el grado de deposición del carbonato y la incrustación, y la habilidad de la incrustación para consolidar las esferas de vidrio y la arena. Todas las reacciones en la Tabla 2 fueron realizadas en presencia de 5 g de $CaCl_2.2H_2O$ y aforadas hasta un total de 100 ml en agua desionizada. Todas las reacciones fueron subsecuentemente cerradas en recipientes cerrados a 60°C por hasta 14 días.

Tabla 2

No	Tipo de reacción genérica	Ejemplo específico	Formulación empleada	A	B	C	D	E
1	Aminoácido	glicina	10 g de glicina + 71.6 ml de sol. de NaOH 2M	1	1	2	4-5	3-4
2	Aminoácido	Lisina	10 g de monoclorhidrato de L-lisina + 57.49 ml de sol de NaOH 2M	1	1	2	5	4

3	Aminoácido	Ácido glutámico	10 g de ácido L-glutámico + 71.37 ml de sol. de NaOH 2M	1	1	2	4-5	3-4
4	Ácido N-alquilamino	Sarcosina	10 de sarcosina + 60.33 ml de sol. de NaOH 2M	1	1	2	4-5	3-4
5	Ácido aminoalquil-sulfónico	Taurina	10 g de taurina + 42.95 ml de sol. de NaOH 2M	1	1	2	4-5	n/a
6	Aminoácido + sal de cobre	Glicina – cloruro de cobre dihidratado	10 g de glicina + 71.6 ml de sol. de NaOH 2M + 0.2 g de $CuCl_2.2H_2O$	2	2	2	n/a	n/a
7	Alquilamina secundaria + ácido alfa-oxocarboxílico	Dietanolamina + ácido glioxílico	6 g de clorhidrato de dietanolamina + 4.48 ml de ácido glioxílico al 50% en peso en solución + 41.44 ml de sol. de NaOH 2M	2	3	4	n/a	2
8	Aminoácido + alfa-dicetona	Glicina + metil-ciclopentenolona	2 g de glicina + 14.32 ml de sol. de NaOH 2M + 2 g de ciclopentanolona de metilo	2	3	3	1	n/a
9	Precursor de amoniaco + ácido alfa-oxocarboxílico	Urea + ácido glioxílico	2 g de urea + 2.99 ml de ácido glioxílico al 50% en peso en solución + 51.10 ml de sol. de NaOH 2M	2	3	3	1	n/a
10	Alquilamina primaria + ácido alfa-oxocarboxílico	Monoetanolamina + ácido glioxílico	6 g de clorhidrato de monoetanolamina + 4.48 ml de ácido glioxílico al 50% en peso en solución + 51.10 ml de sol. de NaOH 2M	2-3	3	4	2	2-3
11	Ácido N-aquilamino + ácido alfa-oxocarboxílico	Sarcosina + ácido glioxílico	4 g de sarcosina + 2.99 ml de ácido glioxílico al 50% en peso en solución + 37.64 ml de sol. de NaOH 2M	2-3	3	4	3-4	2
12	beta-amino-ácido + ácido alfa-oxocarboxílico	Beta-alanina + ácido glioxílico	2 g de beta-alanina + 2.99 ml de ácido glioxílico al 50% en peso en solución + 24.73 ml de sol. de NaOH 2M	2-3	3	4	2	n/a

13	Aminoácido + éster del ácido beta-oxocarboxílico	Glicina +acetoacetato de etilo	2 g de glicina + 14.32 ml de sol. de NaOH 2M + 1.94 ml de acetoacetato de etilo	2-3	3	5	2	n/a
14	Ácido alfa-cetocarboxílico	Ácido pirúvico	7.89 ml de ácido pirúvico + 56.78 ml de sol. de NaOH 2M	2-3	5	3	n/a	n/a
15	Aminoácido + hemicacetal	Glicina + glucosa	2 g de glicina + 14.22 ml de sol. de NaOH 2M + 2 g de D-(+)-glucosa	2-3	3	3	2	n/a
16	Aminoácido + aldehído	Glicina 4-hidroxi-benzaldehído	2 g de glicina + 14.32 ml de sol. de NaOH 2M + 2 g de 4-hidroxibenzaldehído	2-3	3	3	n/a	n/a
17	Aminoácido + isoascorbato	Glicina + D-isoascorbato de sodio	2 g de glicina + 14.32 ml de sol. de NaOH 2M + 2 g de D-isoascorbato de sodio	3	3	3	2	n/a
18	Alquilamina primaria + éster del ácido beta-oxocarboxílico	Etanolamina Acetoacetato de etilo	2 g de clorhidrato de monoetanolamina + 10.25 ml de sol. de NaOH 2M + 1.94 ml de acetoacetato de etilo	3-4	3	1	n/a	n/a
19	Aminoácido + ácido alfa-oxocarboxílico	Glicina + ácido glioxílico	2 g de glicina – 2.88 ml de ácido glioxílico al 50% en peso en solución + 27.82 ml de sol. de NaOH 2M	3-4	4	3	2	n/a
20	Aminoácido + agente oxidante	glicina + peróxido de hidrógeno	2 g de glicina + 14.32 ml de sol. de NaOH 2M + 1.77 ml de H_2O_2 al 35% en peso de solución	3-4	5	1	1	n/a
21	N-alquil-amino-ácido + carbonato de alquileno	Sarcosina + carbonato de propileno	2 g de sarcosina + 14.32 ml de sol. de NaOH 2M + 1.6 ml de carbonato de propileno	3-4	4	2	n/a	2
22	Alquilamina primaria + carbonato de alquileno	Etanolamina + carbonato de propileno	2 g de clorhidrato de monoetanolamina + 10.25 ml de sol. de NaOH 2M + 1.6 ml de carbonato de propileno	4	4	1	n/a	n/a
23	Aminoácido +	Glicina +	2 g de glicina + 14.32	5	5	1	n/a	n/a

	carbonato de alquileno	carbonato de propileno	ml de sol. de NaOH 2M + 1.6 ml de carbonato de propileno					

Clave para la Tabla 2:
n/a = No ha sido realizada la observación

	Criterio calificado	**Intervalo de la calificación más baja a la más alta**	
Columna A	Velocidad relativa de precipitación de $CaCO_3$	1 = velocidad relativa más lenta de precipitación de $CaCO_3$	5 = velocidad relativa más rápida de precipitación de $CaCO_3$
Columna B	Rendimiento relativo de precipitado de $CaCO_3$	1 = rendimiento relativo más bajo de $CaCO_3$	5 = rendimiento relativo más alto de $CaCO_3$
Columna C	Habilidad relativa para crear una capa de incrustación de $CaCO_3$ sobre diversas superficies incluyendo vidrio y plástico (con base en la consistencia y el espesor de la incrustación)	1 = peor habilidad de incrustación relativa	5 = mejor habilidad de incrustación relativa
Columna D	Habilidad relativa para consolidar partículas de vidrio esféricas de 200 a 300 µm de diámetro (con base en la resistencia a la compresión no confinada, relativa de la masa consolidada resultante)	1 = peor grado relativo de consolidación	5 = mejor grado relativo de consolidación
Columna E	Habilidad relativa para consolidar diversos tipos de arena natural y artificial (con base en la resistencia a	1 = peor grado relativo de consolidación	5 = mejor grado relativo de consolidación

	la compresión, no confinada, relativa, de la masa consolidada resultante		

Podrá ser entendido por aquellos expertos en la técnica que los ejemplos dados en la Tabla 1 y en la Tabla 2 no limitan el alcance de la presente invención. Existen muchas otras combinaciones potenciales de agentes químicos como son definidos en las reivindicaciones. Mientras que se sabe que todos los ejemplos son capaces de depositar un mineral de carbonato (en estos ejemplos, carbonato de calcio) como se muestra en la Tabla 2, existe en general una relación inversa entre la velocidad de deposición y la calidad de la consolidación obtenida, es decir, la mejor consolidación puede ser lograda por sistemas que se incrustan de manera relativamente lente y depositan cantidades relativamente bajas de mineral de carbonato.

En la Tabla 2, en los ejemplos 1-5 dan buena consolidación en un periodo de 2 semanas a 60°C, mientras que el ejemplo 23 depositó cantidades significativas de carbonato dentro de un periodo de 10 minutos a temperatura ambiente (22°C). A 60°C, los ejemplos 1-5 son adecuados para la consolidación. Los ejemplos 18-23 pueden ser más adecuados para aplicaciones de obturación.

Podrá ser entendido por aquellos expertos en la técnica que estos ejemplos indican la situación prevaleciente a la temperatura de prueba de 60°C. Los resultados obtenidos a las otras temperaturas o (por ejemplo) utilizando diferentes concentraciones de reactivos, pueden diferir. Los factores que influyen la velocidad de deposición del carbonato, la cantidad del carbonato depositado, la calidad de la incrustación de las superficies, y el grado de consolidación de las esferas de vidrio y la arena, pueden incluir la concentración de los reactivos individuales, la proporción entre los reactivos, el tipo de base utilizado para desprotonar los reactivos ácidos, el tipo de sal metálica (por ejemplo, calcio), la temperatura, el periodo de tratamiento, el tipo de sustrato que es tratado, y la presencia de cualesquiera componentes adicionales tales como tensioactivos, solventes, solventes mutuos, etc.

Podrá ser entendido por aquellos expertos en la técnica que la cantidad de cada reactivo utilizado y la proporción entre los reactivos en cada una de las reacciones mencionadas en la tabla anterior, no necesariamente representa la formulación óptima

para lograr el mejor grado posible de consolidación o incrustación, la más alta velocidad de precipitación o el mayor rendimiento del precipitado. Los ejemplos son indicativos de las combinaciones preferidas de los reactivos que se ha observado que precipitan $CaCO_3$ a un intervalo de diferentes velocidades. Otros criterios para seleccionar los reactivos preferidos incluyen el precio, la disponibilidad, la estabilidad, la toxicidad y los requerimientos de almacenamiento, transporte y manejo. La mayoría de los sistemas de depósito de carbonato, relativamente lentos muestran un retraso antes de que comience la deposición, lo cual es ventajoso cuando se colocan los fluidos de tratamiento de la presente invención dentro de la formación subterránea.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere los procesos para consolidar una formación subterránea con un mineral de consolidación. El material de consolidación es un carbonato y es producido a partir de un fluido de tratamiento alcalino que contiene, en al menos algunas modalidades, componentes ambientalmente amigables y baratos. En una modalidad, el proceso puede ser aplicado a la consolidación de una formación subterránea durante o después de la perforación. La presente invención también proporciona un fluido de tratamiento adecuado para el uso tales procesos.

CBA\CBA\ID-443080\WPC21053