



(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C09K 8/04 (2006.01) C09K 8/68 (2006.01)
C09K 8/10 (2006.01) E21B 21/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/IB2015/059685

(22) Fecha de presentación internacional:

16 de diciembre de 2015 (16.12.2015)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

20150100952 30 de marzo de 2015 (30.03.2015) AR

(71) Solicitante: SOTRO FINANCIAL, INC. [CR/CR];
Parque Empresarial Forum 1, edificio A piso 2, Santa Ana,
San José de Costa Rica (CR).

(72) Inventor: GERMAN BORGOGNO, Fabio; Encarnación
Ezcurra 365 Piso 4º "C", Buenos Aires, C1107CLA (AR).

(74) Mandatario: CONSORTIUM LACLE & GUTIERREZ;
Ana Catalina Monge Rodríguez, Escazú, Trejos
Montealegre, Edificio del Banco General, Sixth floor, San
José, (CR).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

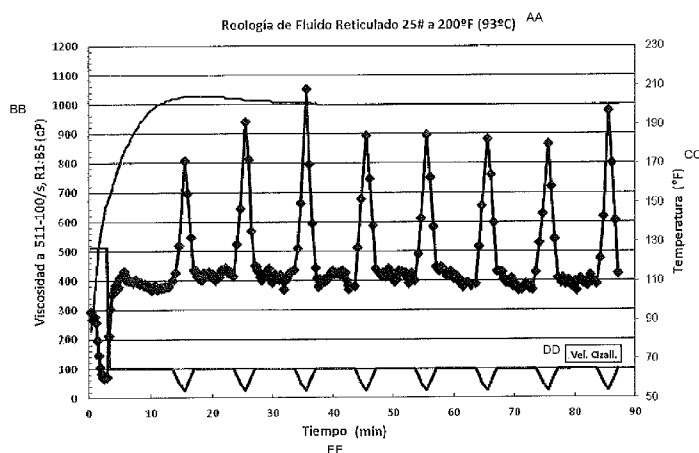
— sobre el derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.1 7(iii))

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CROSSLINKED FLUID TREATMENT AND METHODS FOR FRACTURING UNDERGROUND FORMATIONS BASED ON FLOWBACK, PRODUCTION WATER, SEAWATER, FRESH WATER, AND MIXTURES OF SAME

(54) Título : FLUIDO DE TRATAMIENTO ENTRECruzADO Y MÉTODOS DE FRACTURACIÓN DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS BASADOS EN AGUA DE RETORNO, AGUA DE PRODUCCIÓN, AGUA DE MAR, AGUA DULCE Y MEZCLAS DE LAS MISMAS

FIGURA 1



AA Rheology of reticulated fluid 25# at 200°F (93°C)
BB Viscosity at 511-100/s, R1 B5 (cP)
CC Temperature (°F)
DD Shear rate
EE Time (min)

(57) Abstract: The present invention provides crosslinked fracturing fluids that allow flowback to be reused untreated, thereby minimising the environmental effect of same and reducing to very low levels the use of fresh water to stimulate new wellbores or re-stimulate previously stimulated wellbores. Methods for preparing and using said fluids in underground fracturing formations penetrated by wellbores, based on flowback, production water, seawater, freshwater, and mixtures of same, are provided. The fluids are basically composed of: flowback, production water, seawater, fresh water or mixtures of same in a sufficient quantity to hydrate a gelling agent and to form a gelled aqueous fluid; the gelling agent; an iron control agent; an alkaline buffer; a delayed crosslinker; and a breaker system for "breaking" the fluid and improving the cleaning of the fracture.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

La presente invención proporciona fluidos de fracturación entrecruzados que permiten la reutilización de agua de retorno sin ningún tratamiento, minimizando el impacto ambiental de la misma y reduciendo a niveles muy bajos el uso de agua dulce para estimular nuevos pozos o re-estimular pozos estimulados en el pasado. Se proveen métodos de preparación y uso de dichos fluidos en formaciones subterráneas de fracturación penetradas por pozos, basados en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce y mezclas de las mismas. Los fluidos se componen básicamente de: agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas presentes en una cantidad suficiente para hidratar el agente gelificante y para formar un fluido acuoso gelificado; un agente gelificante; un agente de control de hierro; un buffer alcalino; un agente de entrecruza miento retardado, y un sistema de ruptura para "romper" el fluido y mejorar la limpieza de la fractura.

FLUIDO DE TRATAMIENTO ENTRECruzADO Y MÉTODOS DE FRACTURACIÓN
DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS BASADOS EN AGUA DE RETORNO, AGUA DE
PRODUCCIÓN, AGUA DE MAR, AGUA DULCE Y MEZCLAS DE LAS MISMAS

5

ESTADO DEL ARTE DE LA INVENCION

Campo de la Invención

10 La presente invención se refiere a fluidos de fracturación entrecruzados y retardados, basados en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce y mezclas de las mismas, y métodos de uso de los fluidos de fracturación de formaciones subterráneas penetradas por pozos de producción.

15

Descripción del arte previo

Los pozos de petróleo y gas a menudo se someten a operaciones de fracturación hidráulica para aumentar el flujo de petróleo y gas natural de formaciones subterráneas. La fracturación hidráulica se consigue inyectando un fluido de fracturación viscoso a
20 través de la cañería del pozo en una formación subterránea a fracturar, y la aplicación de presión de fluido suficiente en la formación para causar la producción de una o más fracturas en la misma. El fluido de fracturación se puede preparar utilizando agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, para hidratar un agente gelificante y formar un fluido acuoso viscoso. Para promover la
25 viscosidad adecuada para profundidades de pozos creciente, pueden incorporarse en los

fluidos de fracturación buffers y agentes de entrecruzamiento tales como compuestos con capacidad de liberación de iones boratos.

Los fluidos de fracturación entrecruzados con boratos basados en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas se desempeñan satisfactoriamente en aplicaciones de fracturación de temperatura baja a media, hasta un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F). A estas temperaturas, el pH requerido para formar un gel suficientemente entrecruzado se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5. En general, un gel suficientemente entrecruzado se puede definir teniendo una viscosidad de referencia de unos 100 centipoises o más a una velocidad de cizallamiento de 100/seg. Con el fin de formar un gel suficientemente entrecruzado para su uso a temperaturas de formación en exceso de un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F), el pH inicial de un fluido de fracturación entrecruzado por borato debe estar en un rango mayor que 8,5 a 9,5. La elevación del pH del fluido de fracturación a un nivel en exceso de 9,5, plantea sin embargo algunos problemas operativos. Por ejemplo, el agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas contiene iones multivalentes tales como iones de calcio y magnesio, que forman precipitados insolubles a un pH mayor a un rango de 9,5 a 10,0, si no se utilizan agentes quelantes o secuestrantes que inhiben los iones multivalentes. La presencia de precipitados sólidos reduce la conductividad efectiva del paquete de agente de sostén dentro de la fractura, y en última instancia, afecta así la productividad de la operación de fracturación.

Con el fin de llevar a cabo operaciones de fracturación a mayores profundidades, es deseable retardar el entrecruzamiento del fluido de fracturación. En particular, un entrecruzamiento retardado es ventajoso en la fracturación de formaciones cuando estas operaciones se realizan generalmente a velocidades de inyección inferiores a causa de las limitaciones del equipo de bombeo. La reducción de las velocidades de inyección, típicamente de unos 1589,9 L/minuto (10 barriles/minuto) o menos, conducen a un

aumento de los tiempos de tránsito. El tiempo de tránsito se refiere al tiempo requerido por el fluido de fracturación para transitar desde los equipos de bombeo en superficie hasta la formación a ser fracturada. En general, es deseable que el entrecruzamiento ocurra cerca del final del tiempo de tránsito a medida que el fluido se aproxima a la formación a ser fracturada. Si el entrecruzamiento se produce demasiado pronto, el aumento de la viscosidad del fluido de fracturación aumentará la pérdida por fricción en cañerías y producirá incremento en las presiones de bombeo. Para superar estos problemas, el entrecruzamiento del fluido de fracturación se retrasa hasta que el fluido se aproxima a una ubicación cercana a la formación a ser fracturada. Por otra parte, el mismo análisis se puede aplicar a este tipo de operaciones de fracturación de formaciones cuando estas operaciones se realizan generalmente a velocidades de inyección más altas. Las velocidades de inyección más altas, típicamente de 7949,4-11924 L/minuto (50-75 barriles/minuto) o más, conducen a un aumento de la fricción en cañería.

Por estas y otras razones comprendidas por aquellos con experiencia en la técnica, hay una necesidad por un fluido de fracturación basado en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, que evita la formación de precipitados y forma fluidos retardados en operaciones de fracturación a baja, media y alta temperatura.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La Figura 1 representa los resultados de ensayos llevados a cabo para verificar el comportamiento reológico con un gel entrecruzado.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención proporciona fluidos de fracturación entrecruzados y métodos de uso de los fluidos para fracturar formaciones subterráneas que satisfacen las necesidades descritas anteriormente y superan las deficiencias de la técnica anterior. Los fluidos de fracturación y métodos inventivos son particularmente útiles para su uso en campos de petróleo y gas donde la gestión de agua de retorno y de producción han involucrado diferentes complicaciones como en aquellos campos en los que no hay pozos inyectores o en los que se excedió el caudal de producción de agua por sobre los caudales de inyección. A pesar de que los fluidos están basados en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de los mismos, el entrecruzamiento puede ser retardado y controlado con el fin de facilitar la inyección del fluido y controlar otros aspectos de la operación de fracturación.

En las realizaciones generales, la composición de la invención es un fluido de fracturación entrecruzado retardado de alta temperatura, que comprende:

- agua de retomo, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, presente en al menos una cantidad suficiente para hidratar el agente gelificante, formando de este modo un fluido acuoso gelificado;
- un agente gelificante;
- un agente de control de hierro capaz de controlar la presencia de Hierro y otros metales como Manganeso, Cobalto, Cobre, Molibdeno, Estaño, etc.;
- un agente de control de boro capaz de mantener el control de la concentración de boro en el agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, para evitar cualquier acción potenciada de las mismas sobre la reacción de entrecruzamiento;
- un buffer alcalino capaz de aumentar el pH, incluso a bajas concentraciones en condiciones de alta salinidad y dureza;

-- un agente de entrecruzamiento, capaz de causar un entrecruzamiento retardado del agente gelificante a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5, por lo que el retardo en el entrecruzamiento es de aproximadamente 1 minuto o más; y

-- un sistema de ruptura para "romper" el fluido y mejorar la limpieza de la
5 fractura;

-- el sistema puede incluir muchos otros aditivos como ampliamente utilizados en la técnica: biocidas, estabilizadores de arcilla, agentes tensioactivos, surfactantes, no-emulsionantes, mejoradores de retorno, estabilizadores de temperatura, reductores de fricción, inhibidores de hidratos de gas, aditivos de control de retorno de agentes de
10 sostén, aditivos de control de pérdida de fluido, agentes espumantes, agentes de acoplamiento, aditivos de suspensión de agentes de sostén, disolventes, solventes mutuales, aditivos de control de parafinas/asfaltenos, modificadores de permeabilidad relativa, activadores de resina, inhibidores de incrustaciones, y cualquier otro aditivo que puede ser útil para el diseño de trabajo de estimulación específico.

15 En una realización, el método de la invención para fracturar una formación subterránea penetrada por un pozo y que tiene una temperatura hasta un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F), básicamente comprende las siguientes etapas:

(a) preparar un fluido de fracturación entrecruzado y retardado basado en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas que
20 comprende un agente gelificante; agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas presente en al menos una cantidad suficiente para hidratar el agente gelificante, formando de este modo un fluido acuoso gelificado; un agente de control de hierro capaz de controlar la presencia de hierro y otros metales; un agente de control de boro capaz de mantener el control de la concentración de boro en el
25 agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas; un buffer alcalino capaz de aumentar el pH, incluso a bajas concentraciones en

condiciones de alta salinidad y dureza; un agente de entrecruzamiento, capaz de causar un entrecruzamiento retardado del agente gelificante a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5, por lo que el retraso en la entrecruzamiento es de aproximadamente 1 minuto o más; y un sistema de ruptura para romper el líquido y mejorar la limpieza de la
5 fractura; y

(b) introducir dicho fluido de fracturación en una formación subterránea a una velocidad y presión con la cual se forman las fracturas en la formación subterránea.

Además de fracturar formaciones subterráneas, los fluidos de fracturación de la invención también son útiles en relación con otras operaciones. Por ejemplo, los fluidos
10 pueden utilizarse en operaciones combinadas de fracturación/engravado.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Una ventaja principal de los fluidos de fracturación entrecruzados de la presente
15 invención es que los fluidos se pueden preparar con agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas bombeada desde cualquier fuente (pozos inyectores, pozos de eliminación, océanos, mares, ríos, etc.) hacia el sitio de la operación de fracturación, sin importar donde se realice el trabajo. Como resultado, las presentes composiciones son económicas y fáciles de preparar, utilizando ya sea
20 procedimientos de mezcla por lotes o sobre en bombeo continuo.

Otra ventaja principal es que los fluidos de fracturación entrecruzados de la presente invención son estables a temperaturas hasta un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F) y a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5. Debido al pH más bajo, los fluidos son compatibles con agentes de ruptura enzimáticos, y las sales de calcio y
25 magnesio permanecen en solución. Incluso cuando el agente gelificante se ha hidratado con agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las

5 mismas, el fluido de fracturación proporciona un retardo en la entrecruzamiento, propicio para fracturar formaciones subterráneas a mayores profundidades y/o con caudales de bombeo inferiores. Así, el fluido de fracturación tiene una viscosidad inicial que es lo suficientemente alta para el transporte del agente de sostén, pero no es tan alta como para dificultar el bombeo.

En general, los fluidos de fracturación entrecruzados de la presente invención comprenden un agente gelificante; agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, presente en al menos una cantidad suficiente para hidratar el agente gelificante, formando de este modo un fluido acuoso gelificado; un
10 agente de control de hierro capaz de controlar la presencia de hierro y otros metales; un agente de control de boro capaz de mantener el control de la concentración de boro en el agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas; un buffer alcalino capaz de aumentar el pH, incluso a bajas concentraciones en condiciones de alta salinidad y dureza; un agente de entrecruzamiento, capaz de causar
15 una entrecruzamiento retardada del agente gelificante a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5, por lo que el retardo en la entrecruzamiento es de aproximadamente 1 minuto o más; y un sistema de ruptura para romper el líquido y mejorar la limpieza de la fractura.

Los agentes gelificantes adecuados incluyen gomas tipo galactomananos, gomas
20 tipo galactomananos modificadas o derivadas y derivados de celulosa. Los ejemplos adicionales de agentes gelificantes que se pueden utilizar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a goma guar, hidroxipropilguar, carboximetilhidroxipropilguar, carboximetilguar, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, y mezclas de los mismos. Los agentes gelificantes preferidos incluyen goma guar e hidroxipropilguar.
25 También se pueden utilizar otros polímeros naturales o sintéticos que son conocidos en la técnica, pero que no se mencionan específicamente en la presente.

El agente gelificante está presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango de 25,75 a 103,02 Kg/m³ (15 a 60 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, preferiblemente de 34,34 a 77,27 Kg/m³ (20 a 45 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de
5 producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, y lo más preferiblemente de 42,92 a 61 Kg/m³ (25 a 35 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas.

El agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, está presente en al menos una cantidad suficiente para hidratar el agente
10 gelificante, formando de este modo un fluido acuoso gelificado.

Los fluidos de fracturación de la presente invención comprenden un agente de control de hierro capaz de controlar la presencia de Hierro y otros metales como el Manganeso, Cobalto, Cobre, Moliibdeno, Estaño, etc. Los agentes de control de hierro o quejantes adecuados incluyen, pero no se limitan a compuestos de agentes quelantes
15 tales como, por ejemplo, tiourea; ácido etilendiaminotetraacético (EDTA); ácido propilendiaminotetraacético (PDTA); ácido nitrilotriacético (NTA); ácido N-(2-hidroxietil)etilendiaminotriacético (HEDTA); ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA); ácido hidroxietiliminodiacético (HEIDA); ácido ciclohexilendiaminotetraacético (CDTA); ácido difenilaminosulfónico (DPAS); ácido etilendiamino-di(o-hidroxifenilacético) (EDDHA);
20 ácido saicílico; ácido sulfosalicílico; ácido glucoheptanoico; ácido glucónico; ácido ascórbico; ácido eritórbico; ácido fumárico; ácido cítrico; ácido sulfámico; ácido maléico; ácido fórmico; ácido láctico; ácido itálico; ácido tartárico; ácido tiociánico; ácido metilglicino diacético (MGDA); ácido 3-alanindiacético (3-ADA); ácido etilendiaminodisuccínico; ácido S,S-etilendiaminodisuccínico (EDDS); ácido
25 iminodisuccfnico (IDS); ácido hidroxiiiminodisuccínico (HIDS); ácidos poliaminodisuccínicos; N-bis[2-(1,2-dicarboxietoxi) etil]glicina (BCA6); ácido N-bis [2- (1,2-

dicarboxietoxi)etil]aspártico (BCA5); N-bis[2-(1,2-dicarboxietoxi)etil]metilglicina (MCBAS);
 N-tris[(1,2-dicarboxietoxi)etil]amina (TCA6); ácido N-metiliminodiacético (MIDA); ácido
 iminodiacético (IDA); ácido N-(2-acetamido)iminodiacético (ADA); ácido Hidroximetil-
 iminodiacético; ácido 2-(2-carboxietilamino)succínico (CEAA); ácido 2- (2-
 5 carboximetilamino)succínico (CMAA); ácido dietilentriamino-N,N"-disuccínico; ácido
 trietilentetramino-N,N"-disuccínico; ácido 1,6-hexametilendiamina-N,N'-disuccínico; ácido
 tetraetilenpentamino-N,N"-disuccínico; ácido 2-hidroxipropileno-1,3-diamino-N,N'-
 disuccínico; ácido 1,2-propilendiamino-N,N'-disuccínico; ácido 1,3-propilendiamino-N,N'-
 disuccínico; ácido cis-ciclohexanodiamino-N,N'-disuccínico; ácido trans-
 10 ciclonexanodiamino-N,N'-disuccínico; ácido Etileno-bis(oxietilenonitrilo)-N,N'-disuccínico;
 ácido cistético-N,N'-ácido diacético; ácido cistético-N-ácido monoacético; alanina-N-ácido
 monoacético; ácido N-(3-hidroxisuccinilo)aspártico; N- [2- (3-hidroxisuccinilo)]-L-serina;
 ácido aspártico-N,N'-ácido diacético; ácido aspártico-N-ácido monoacético; composiciones
 de ditiocarbamatos; cualquier sal de los mismos, cualquier derivado de los mismos,
 15 cualquier mezcla de los mismos y similares.

Se ha descubierto que los ácidos alquilendifosfónicos, cualquier sal de los mismos,
 cualquier derivado de los mismos, cualquier mezcla de los mismos y similares, son
 eficaces para esta invención como agentes inhibidores para hierro y sustancias similares.
 Los compuestos ilustrativos de ácidos alquilendifosfónicos incluyen, pero no se limitan a,
 20 ácido metilendifosfónico; ácido etilendifosfónico; ácido isopropilidendifosfónico; ácido 1-
 hidroxietilidenedifosfónico; ácido hexametilendifosfónico; ácido trimetilendifosfónico; ácido
 decametilendifosfónico; ácido 1-hidroxipropilidendifosfónico; ácido 1,6-dihidroxipropilidendifosfónico;
 dimetil, hexametilendifosfónico; ácido 1,4-dihidroxipropilidendifosfónico; ácido 1,4-dietilidendifosfónico; ácido
 1,3-dihidroxipropilidendifosfónico; ácido 1,4-dibutilidendifosfónico; ácido 1,4-dibutilidendifosfónico;
 25 ácido dihidroxipropilidendifosfónico; ácido tetrabutilidendifosfónico; ácido 4-hidroxipropilidendifosfónico;

6-eti], Hexametilendifosfónico. Los agentes de control de hierro preferidos son el ácido fórmico, ácido sulfámico, ácido glucónico y ácido tiociánico.

El agente de control de hierro está generalmente presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango de 0 a 85,85 Kg/m³ (0 a 50 libras cada 1000 galones), preferiblemente en el rango de 1,72 a 42,93 Kg/m³ (1 a 25 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, y más preferiblemente en el rango de 4,29 a 25,76 Kg/m³ (2,5 a 15 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas.

Los fluidos de fracturación de la presente invención comprenden un agente de control de boro capaz de mantener el control de la concentración de boro en el agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, para evitar cualquier acción potencial de las mismas sobre la reacción de entrecruzamiento. Dicho agente de control de boro se puede seleccionar del grupo que consiste de "alcoholes polihídricos" o "polioles".

Tal como se utiliza en esta memoria, por los términos "alcoholes polihídricos" o "polioles" se entiende un compuesto orgánico que tiene grupos hidroxilo adyacentes en una orientación cis, es decir, cis-hidroxilos. Por lo tanto, el poliol puede comprender materiales tales como sacáridos, que incluyen, pero no se limitan a, monosacáridos, oligosacáridos que tienen un peso molecular de hasta aproximadamente 2000, y polisacáridos que incluyen gomas naturales y sintéticas. También se incluyen en el término "polioles" el ácido, sal de ácido, éster, derivados de hidrogenación y amina del poliol siempre que el poliol tenga y siga teniendo al menos un conjunto de grupos cis-hidroxilo. Por ejemplo, la glucosa es un monosacárido. Los monosacáridos son cualquiera de los diversos azúcares simples que tienen la fórmula C₆H₁₂O₆. El ácido glucónico es el ácido derivado de la glucosa. Un gluconato, por ejemplo gluconato de sodio, es la sal del

ácido glucónico. Por consiguiente, un gluconato es la sal de un ácido derivado de un sacárido. El manitol y el sorbitol son ambos alcoholes de hexahidroxilo con un grupo hidroxilo por átomo de carbono, y ambos son derivados de hidrogenación de glucosa, que es un monosacárido o, genéricamente, un sacárido.

5 Los polímeros adecuados son los que proporcionan la interacción adecuada con el boro en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, y estabilizan el fluido de fracturación en las condiciones de uso final del proceso de fractura. Los polímeros adecuados son preferiblemente aquellos que tienen una constante de equilibrio del complejo en el mismo rango que los derivados de guar o goma guar (K_{eq} al menos 10³, preferiblemente al menos 10⁴). Los ejemplos de tales polímeros
10 adecuados incluyen fructosa, sorbitol, ácido glucónico y sus sales, por ejemplo, gluconato de sodio, ácido glucoheptanoico y sus sales, por ejemplo, glucoheptanoato de sodio, manitol, ribosa, arabinosa, y xilosa. Los polímeros que han demostrado no ser adecuados para los derivados de guar o goma guar, pero pueden ser útiles para otros polímeros, incluyen glucosa, etilenglicol, glicerol, manosa, ramnosa, galactosa, ácido tartárico, ácido
15 cítrico, EDTA.

El agente de control de boro está presente generalmente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango de 0 a 17,17 Kg/m³ (0 a 10 libras cada 1000 galones), preferiblemente en el rango de 0,086 a 8,58 Kg/m³ (0,05 a 5 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, y más preferiblemente en el rango de 0,17 a 4,29 Kg/m³ (0,1 a 2,5 libras
20 cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas.

Los fluidos de fracturación de la presente invención comprenden un buffer alcalino
25 capaz de aumentar el pH, incluso a bajas concentraciones en condiciones de alta salinidad y dureza, dicho buffer alcalino se selecciona del grupo que consiste en mono-,

di-, tri- y/o poliaminas, mono-, di-, tri- y/o poli-sustituidas y/o mezclas de los mismos. Los buffers alcalinos adecuados incluyen, pero no se limitan a, metilamina; dimetilamina; trimetilamína; etilamina; dietilamina; trietilamina; n-butilamina; n-decilamina; dodecilamina (DDA); monoetanolamina (MEA); dietanolamina (DEA); trietanolamina (TEA);
5 diisopropilamina; tetrametilendiamina (TMDA); hexametilendiamina (HMD); 1,6-hexanodiamina; dietilentriamina (DETA); trietilentetramina (TETA); hexametilén-tetramina (HMTA); tetraetilenpentamina (TEPA); pentaetilenhexamina (PEHA); y sus mezclas. De estos, se prefieren monoetanolamina (MEA); dietanolamina (DEA); trietanolamina (TEA); hexametilendiamina (HMD); dietilentriamina (DETA), y/o mezclas de los mismos.

10 El buffer alcalino está generalmente presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango de 0 a 34,34 Kg/m³ (0 a 20 libras cada 1000 galones), preferiblemente en el rango de 0,86 a 25,75 Kg/m³ (0,5 a 15 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, y más preferiblemente en el rango de 1,71 a 17,17 Kg/m³ a (1 a 10 libras cada 1000
15 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas.

El agente de entrecruzamiento utilizado en la presente invención es capaz de causar un retraso en el entrecruzamiento del agente geifificante a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5 para los tiempos de tránsito de tubería mayores que 5 minutos.

20 Por lo tanto, el retardo en el entrecruzamiento exhibido por las composiciones de la presente invención es de aproximadamente 5 minutos o más. Los agentes de entrecruzamiento adecuados incluyen, pero no se limitan a óxido de boro, ácido bórico, ácidos borónicos, sales de metaborato, sales de octaborato, sales de tetraborato, Colemanita, Frolovita, Ginorita, Gowerita, Hidroboracita, Inderborita, inderita, Inyoita,
25 Kaliborita (Heintzita), Kurnakovita, Meyerhofferita, Nobleita, Paternoita, Pinnoita, Preobrazhenskita, Priceita, Probertita, Tertschita, Ulexita, Veatchita, y mezclas de los

mismos. De estos, se prefieren Ulexita, Hidroboracita, ácido bórico, sales de metaborato, sales de octaborato, sales de tetraborato, y/o mezclas de los mismos. El agente de entrecruzamiento utilizado consiste en una suspensión concentrada que tiene una concentración equivalente de 15 a 18% de B_2O_3 . El agente de entrecruzamiento retardado
5 generalmente se combinan con el fluido acuoso geificado en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de boro en el rango de 0,01 a 0,1 por ciento en peso de dicho agente gelificante.

También se pueden añadir agentes de sostén a los fluidos de fracturación de la presente invención para mantener las fracturas abiertas después de que el fluido de fracturación fluya de nuevo dentro del pozo. En general, los agentes de sostén deben tener suficiente resistencia a la compresión para resistir el aplastamiento, pero también deben ser lo suficientemente no abrasivos y no angulares para impedir el corte e incrustación en la formación. Los ejemplos de agentes de sostén adecuados incluyen, pero no se limitan a arenas, gravas graduadas, perlas de vidrio, bauxitas sinterizadas,
10 bauxitas sinterizadas resinadas, arenas resinas, cerámicas, y cerámicas resinadas. Los agentes de sostén pueden estar presentes en la composición de la invención en una cantidad en el rango de 0 a 2,99 kg/L (0 a 25 libras cada galón), preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,012 a 2,16 kg/L (0,1 a 18 libras cada galón), y lo más preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,03 a 1,44 kg/L (0,25 a 12 libras cada
15 galón).
20 galón).

Los fluidos de fracturación de la presente invención comprenden también un ruptor de gel que "rompe" o disminuye la viscosidad del fluido de fracturación de modo que se recupere más fácilmente de la fractura durante la limpieza. Los ejemplos de ruptores adecuados para uso con los fluidos de fracturación de la invención incluyen agentes
25 oxidantes, enzimas, ácidos y ésteres. Siendo la más preferida una combinación de agentes oxidantes y ésteres. La aplicación de ruptores basados en ésteres también

proporciona otra ventaja al fluido de la presente invención: los ásteres se descomponen a los ácidos carboxílicos después de ser expuestos a las condiciones del fondo del pozo. La presencia de un ácido en el fluido reducirá el pH para desestabilizar el fluido y mejorar la disminución de viscosidad, pero al mismo tiempo ayudará a reducir la posibilidad de formación de incrustaciones. El ruptor de gel oxidativo está generalmente presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango de 0 a 34,34 Kg/m³ (0 a 20 libras cada 1000 galones), preferiblemente en el rango de 8,58 a 25,76 Kg/m³ (5 a 15 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, y más preferiblemente en el rango de 8,58 a 17,17 Kg/m³ (5 a 10 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas. El ruptor de gel tipo éster está presente generalmente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango de 0 a 17,17 Kg/m³ (0 a 10 libras cada 1000 galones), preferiblemente en el rango de 0,43 a 8,58 Kg/m³ (0,25 a 5 libras por 1000 galones) de agua de retorno, el agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, y más preferiblemente en el rango de 0,43 a 4,29 Kg/m³ (0,25 a 2,5 libras cada 1000 galones) de agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas.

El fluido de fracturación puede incluir una variedad de otros aditivos convencionales, tales como biocidas, estabilizadores de arcilla, agentes tensioactivos, surfactantes, no-emulsionantes, mejoradores de retorno, estabilizadores de temperatura, reductores de fricción, inhibidores de hidratos de gas, aditivos de control de retorno de agentes de sostén, aditivos de control de pérdida de fluido, agentes espumantes, agentes de acoplamiento, aditivos de suspensión de agentes de sostén, solventes, solventes mutuales, aditivos de control de parafinas/asfaltenos, modificadores de permeabilidad relativa, activadores de resina, inhibidores de incrustación, y similares que pueden ser útiles para el diseño de trabajo específico de estimulación, que no reaccionan

desfavorablemente con los fluidos de fracturación o no afectan sus propiedades de una forma indeseada.

Todos los componentes de la presente invención pueden ser fabricados y manipulados en presentaciones sólidas, disoluciones acuosas, suspensiones acuosas, disoluciones no acuosas, suspensiones no acuosas. Al mismo tiempo, se pueden añadir uno o más aditivos detallados por sí mismos o mezclados con uno o más aditivos para reducir la cantidad de productos a dosificar durante las operaciones.

Los fluidos de fracturación entrecruzados de la presente invención se pueden preparar mediante la disolución de un agente gelificante en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas para formar un fluido acuoso gelificado, y por la combinación con el fluido acuoso gelificado de un agente de entrecruzamiento retrasado, capaz de causar un retraso en la entrecruzamiento del agente gelificante a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5. El agente gelificante se añade a agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, ya sea como un sólido o un concentrado de gel líquido en una forma pre-hidratada o en suspensión usando procesos de mezcla y equipos de bombeo convencionales. A partir de entonces, la composición de entrecruzamiento retardada se combina con el fluido acuoso gelificado. Como comprenden aquellos con experiencia en la técnica, el entrecruzante se puede bombear y dosificar en el fluido acuoso gelificado a medida que el fluido acuoso gelificado se bombea al pozo.

La presente invención también proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un pozo y que tiene una temperatura hasta un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F), que básicamente comprende las siguientes etapas: (a) preparar un fluido de fracturación entrecruzado y retardado basado en agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezcla de las mismas que comprende un agente gelificante; agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o

mezclas de las mismas presente en al menos una cantidad suficiente para hidratar el agente gelificante, formando de este modo un fluido acuoso gelificado; un agente de control de hierro capaz de controlar la presencia de hierro y otros metales; un agente de control de boro capaz de mantener el control de la concentración de boro en el agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas; un buffer alcalino capaz de aumentar el pH, incluso a bajas concentraciones en condiciones de alta salinidad y dureza; un agente de entrecruzamiento, capaz de causar una entrecruzamiento retardada del agente gelificante a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5, por lo que el retardo en el entrecruzamiento es de aproximadamente 1 minuto o más; y un sistema de ruptura para romper el líquido y mejorar la limpieza de la fractura; y (b) introducir dicho fluido de fracturación en una formación subterránea a un caudal y presión mediante la cual se forman las fracturas en la formación subterránea.

Con el fin de ilustrar adicionalmente las composiciones y métodos de la presente invención, se dan los siguientes ejemplos,

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Ejemplo 1 – Agua de Base

El agua de base se preparó por la mezcla de 50% v/v de agua de retorno colectada en una batería de separación, sin ningún tratamiento, y 50% de agua dulce de río (agua de estimulación regular), en el instante antes de llevar a cabo los siguientes ejemplos.

A continuación se presenta la Tabla 1, donde se detalla el análisis de agua para el agua de retorno y el análisis para el agua dulce de río:

Tabla 1

Análisis	Unidad	Método	Muestras de Agua	
			Agua de Retorno	Agua Dulce de Río
pH	----	S.M.4500 H-B	5,84	7,7
Temperatura - In Situ	°C	S.M.4500 H-B	15	17,8
Densidad a 25,5 ° C	gr/cm ³	ASTM D-1429-86	1085	1
Conductividad a 25 °C	mS/cm	S.M.2510-B	147200	272
Resistividad a 25 °C	W/m	Estequiométrico	0,06793	36,76470
SH2 - In Situ	ppm	S.M. 4500 S-E	0,8	<0,5
CO2 - In Situ	ppm	S.M. 4500 CO2	123,2	4,4
Cloruros	ppm	S.M. 4500 Cl-B	75000	38
Sulfatos	ppm	S.M. 4500 SO4 - E	160	40
Carbonatos	ppm	S.M. 2320 B	0	0
Bicarbonatos	ppm	S.M. 2320 B	325,3	97
Calcio	ppm	S.M. 3500 Ca - D	18036	45,69
Magnesio	ppm	S.M. 3500-Mg -E	2431,2	13,12
Sodio	ppm	Stoichiometric	20419,94	0246
Hierro Total - In Situ	ppm	S.M. 3500 Fe -D	176	0,34
Hierro (II) - In Situ	ppm	S.M. 3500 Fe -D	132,6	0,22
Hierro (III) - In Situ	ppm	S.M. 3500 Fe -D	43	0,12
Bario	ppm	S.M. 3500 Ba-C	0	0
Potasio	ppm	S.M. 3500 K -B	2245	4,45
Sólidos Disueltos Totales	ppm	Estequiométrico	108538,87	238,85
Sólidos Suspendidos Totales	ppm	S.M. 2540-D	80	28
Dureza total (CaCO ₃)	ppm	S.M. 2340 -C	49000	168
Dureza de Calcio (CaCO ₃)	ppm	Estequiométrico	45090	114,23
Dureza de Magnesio (CaCO ₃)	ppm	Estequiométrico	3985,94	53792
Alcalinidad a pH 4,5	ppm	Estequiométrico	266746	79,54
Hidrocarburos Totales	ppm	EPA 418.1	21,25	0
Sólidos Sedimentables en 10 minutos	ml/L	Cono Himhoff	<0,05	1
Sólidos Sedimentables en 2 horas	ml/L	Cono Himhoff	<0,05	1
Plomo	ppm	S.M. 4500 C	<0003	<0003
Cadmio	ppm	S.M.3500 Cd -D	<0003	<0003

Análisis	Unidad	Método	Muestras de Agua	
			Agua de Retorno	Agua Dulce de Río
Cromo Total	ppm	S.M. 3500 Cr-D	<0002	<0002
Mercurio	ppm	S.M. 3500 Hg -C	<0001	<0001
Arsénico	ppm	S.M. 3500 Como -D	<0005	<0005
Boro	ppm	S.M. 4500 C	84,2	0,2
Manganeso	ppm	S.M. 3500 Mn-D	35, 49	0

Ejemplo 2 - Gei Lineal

El gel lineal se mezcló según las siguientes etapas:

- 5 a) Se añadieron 250 ml de agua mezclada del Ejemplo 1 a la jarra de una licuadora.
- b) La jarra se colocó en la licuadora, y la agitación se inició a las rpm suficientes para evitar la entrada de aire en el fluido.
- c) Se añadieron 0,05 gal/Mgal de un biocida (GTM BIOX L 01).
- 10 d) Se añadieron 2 gal/Mgal de un Estabilizador de Arcilla (GTM CLAC L 02).
- e) Se añadieron 2 gal/Mgal de un No-Emulsionante (GTM SURF NE 02).
- f) Se añadieron 0,5 gal/Mgal de Agente de Control de Boro (ExtremeBoron 01).
- g) Se añadieron 6,6 libras/Mgal de Agente de Control de Hierro (Extremelron 02).
- 15 h) Se comprobó el pH de la mezcla para asegurar la hidratación del polímero (el pH era de 6,6).
- i) Se añadieron 25 libras/Mgal de Goma Guar de Hidratación Rápida (GTM GA 01).

j) La agitación fue constante durante 5 minutos, y el gel se hidrató completamente y estaba listo para la reacción de entrecruzamiento.

5 Durante las pruebas de presente invención se descubrió que el polímero debe ser hidratado sólo por el tiempo necesario, en condiciones equivalentes a operaciones de bombeo en continuo, en el instante antes de ejecutar la prueba de reología para geles entrecruzados. Un exceso en el tiempo, mostrará un menor rendimiento durante las pruebas, incluso almacenando el gel lineal en el refrigerador.

10 **Ejemplo 3 - Gel Entrecruzado**

El gel entrecruzado se mezcló a través de los siguientes pasos, después de completar el Paso (j) del Ejemplo 2 anterior:

a) Se añadieron 6,5 gal/Mgal de un agente de entrecruzamiento retrasado
15 (ExíremeLink 01).

b) Se añadieron 5gal/Mgal de un buffer alcalino (ExtremeBuffer 01).

c) La agitación se mantuvo para observar el tiempo de cierre del vórtice, esto es en un rango de 35 a 55 segundos.

d) La agitación se mantuvo para observar el tiempo de formación de la
20 corona, esto es en un rango de 45 a 65 segundos.

e) La agitación se detuvo y el gel entrecruzado se agitó por movimiento "copa a copa" para observar el tiempo de formación de lengua, esto es en un rango de 50 a 75 segundos o menos.

f) El pH del gel entrecruzado se comprobó para asegurar el buen valor para
25 evitar cualquier formación de incrustaciones (pH 9,4).

Ejemplo 4 - Prueba de Gel Entrecruzado

El gel entrecruzado del Ejemplo 3 se evaluó a través de los siguientes pasos:

- a) Una alícuota de 52 ml de gel entrecruzado se transfirió al rotor (R1) de un reómetro Grace Instruments Modelo M5600,
- b) El rotor que contenía la muestra de fluido se adjuntó al viscosímetro equipado con un bob B5.
- c) La muestra de fluido se presurizó a 27,58 Bar (400 psi) y el baño precalentado en el reómetro se colocó en la posición de prueba.
- d) El rotor se puso en marcha a 601 rpm proporcionando una velocidad de cizallamiento de 511/s durante 3 minutos, y después se redujo a 118 rpm proporcionando una velocidad de cizallamiento de 100/s hasta el final de la prueba. El reómetro se programó para mantener una velocidad de cizallamiento constante de 100/s sobre la muestra de fluido, excepto cuando se realice la rampa de la velocidad de cizallamiento.
- e) Se programó que se produzca un barrido de velocidad de cizallamiento de 100, 75, 50, 25, 50, 75, y 100/s cada 10 minutos después de que la muestra de fluido alcanzara una temperatura hasta un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F). Los resultados de viscosidad aparente de las pruebas se muestran en la Figura 1.
- f) Se registró la tensión de cizallamiento en cada velocidad de cizallamiento.
- g) Se registraron los índices de perfiles de potencia, n' y K' , desde el software del reómetro. Estos índices se definen en la publicación RP39 de la American Petroleum Institute (API), 3ª edición, Sección 6. Los resultados de estos cálculos y la viscosidad aparente de la prueba en cada velocidad de cizallamiento se muestran en la Tabla 2.

En general, se presume que los fluidos con una viscosidad superior a 100 centipoises a 100/s son adecuados para las operaciones de fracturación. La estabilidad de un fluido de fracturación se define en términos de su capacidad para mantener una

viscosidad adecuada durante un período prolongado de tiempo a una temperatura dada. Haciendo referencia a la Tabla 2, los datos muestran que el fluido basado en la mezcla de agua de retorno sin tratamiento y agua dulce formulada por los ejemplos tiene una viscosidad mayor que 350 centipoises a 100/s después de 90 minutos a una temperatura hasta un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F). Por lo tanto, los datos ilustran que los fluidos de fracturación entrecruzados a base de agua de retorno de la presente invención son estables durante períodos prolongados de tiempo a temperaturas superiores a 93°C (200°F).

10

Tabla 2

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	N'	Coef Detn. (R ²)	Ranura K' (lbf.s ⁿ /100ft ²)	Visc a 40/s (cP)	Visc a 100/s (cP)	Visc a 170/s (cP)
17	93	0,486727	0,8009	9,856105	789,19	485,93	358,09
27	93	0,419027	0,9015	14,923544	838,06	492,13	361,57
37,1	93	0,362242	0,9449	19,387187	882,96	492,21	350,9
47,1	93	0,422955	0,8877	14,31432	815,58	480,66	353,88
57,1	93	0,451181	0,8856	12,577644	795,27	480,97	359,45
67,2	93	0,435852	0,8715	13,539879	809,04	482,47	357,66
77,2	93	0,47026	0,9335	11,498147	780,02	480,07	362,43
87,2	93	0,357802	0,8778	18,771047	841,01	466,92	332,09

15

REIVINDICACIONES

5

Habiendo así especialmente descrito y determinado la naturaleza de la presente invención y la forma como la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo:

1. Un fluido de fracturación entrecruzado retardado que permite la reutilización de
10 agua de retorno sin ningún tratamiento, siendo dicho fluido estable hasta una temperatura hasta un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F) y a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5, caracterizado porque comprende:

a) agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, presente en al menos una cantidad suficiente para hidratar el agente gelificante;

15 b) un agente gelificante seleccionado del grupo que consiste en guar, hidroxipropilguar, carboximetilhidroxipropilguar, carboximetilguar, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, y mezclas de los mismos, en una cantidad en el rango de 25,76 a 103,02 Kg/m³ (15 a 60 libras cada 1000 galones) de dicha agua de retorno;

c) un agente de control de hierro seleccionado del grupo que consiste en ácido
20 etilendiaminotetraacético (EDTA); ácido nitrilotriacético (NTA); ácido salicílico; ácido sulfosalicílico; ácido glucoheptanoico; ácido glucónico; ácido ascórbico; ácido eritórbito; ácido fumárico; ácido cítrico; ácido sulfámico; ácido maléico; ácido fórmico; ácido láctico; ácido itálico; ácido tartárico; ácido tiocianico; cualquier sal de los mismos, cualquier derivado de los mismos, cualquier mezcla de los mismos, en una cantidad en el rango de
25 4,29 a 25,75 Kg/m³ (2,5 a 15 libras cada 1000 galones) de dicha agua de retorno;

d) un agente de control de boro seleccionado del grupo que consiste en alcoholes polihídricos o polioles, que son seleccionados de compuestos orgánicos teniendo grupos hidroxilos adyacentes en una orientación cis, seleccionados entre sacáridos, ácidos, sales de ácidos, ésteres, y derivados de hidrogenación y de amina del poliol. Los polioles son
5 seleccionados entre fructosa, sorbitol, ácido glucónico, y sales de los mismos, gluconato de sodio, ácido glucoheptanóico y sus sales, glucoheptanoato sódico, manitol, ribosa, arabinosa y xílosa, y mezclas de los mismos, en una cantidad en el rango de 0,17 a 4,29 Kg/m³ (0,1 a 2,5 libras cada 1000 galones de dicha agua utilizada;

e) un buffer alcalino seleccionado del grupo que consiste en metilamina;
10 dimetilamina; trimetilamina; etilamina; dietilamina; trietilamina; n-butilamina; n-decilamina; dodecilamina (DDA); monoetanolamina (MEA); dietanolamina (DEA); trietanolamina (TEA); diisopropilamina; tetrametilendiamina (TMDA); hexametilendiamina (HMD); 1,6-hexanodiamina; dietilentriamina (DETA); trietilentetramina (TETA); hexametilentetramina (HMTA); tetraetilenpentamina (TEPA); pentaetilenhexamina (PEHA); y mezclas de los
15 mismos. De estos, se prefieren monoetanolamina (MEA); Dietanolamina (DEA); Trietanolamina (TEA); Hexametilendiamina (HMD); Dietilentriamina (DETA), y/o mezclas de los mismos, en una cantidad en el rango de 1,71 a 17,17 Kg/m³ (1 a 10 libras cada 1000 galones) de dicha agua de retomo;

f) un agente de entrecruzamiento seleccionado del grupo que consiste en óxido de
20 boro, ácido bórico, ácidos borónicos, sales de metaborato, sales de octaborato, sales de tetraborato, Coémanita, Frojovita, Ginoríta, Gowerita, Hidroboracita, Inderborita, Inderita, Inyoita, Kaliborita (Heintzita), Kurnakovita, Meyerhofferita, Nobleita, Paternoita, Pinnoita, Preobrazhenskita, Priceita, Probertita, Tertschita, Ulexita, Veatchita, y mezclas de los
25 mismos, en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de boro en el rango de 0,01 a 0,1 por ciento en peso de dicho agente gelificante; y

g) un sistema de ruptura seleccionado del grupo que consiste en agentes oxidantes, enzimas, ácidos y ésteres.

2. El fluido de fracturación de la reivindicación 1, caracterizado porque también
5 comprende otros aditivos seleccionados del grupo consistente en agentes de sostén, biocidas, estabilizadores de arcilla, agentes tensioactivos, surfactantes, no-emulsionantes, mejoradores de retorno, estabilizadores de temperatura, reductores de fricción, inhibidores de hidratos de gas, aditivos de control de retorno de agentes de sostén, aditivos de control de pérdida de fluido, agentes espumantes, agentes de acoplamiento,
10 aditivos de suspensión de agentes de sostén, disolventes, solventes mutuales, aditivos de control de parafinas/asfaltenos, modificadores de permeabilidad relativa, activadores de resina, inhibidores de incrustaciones, y cualquier otro aditivo útil para el diseño de trabajo de estimulación específico.

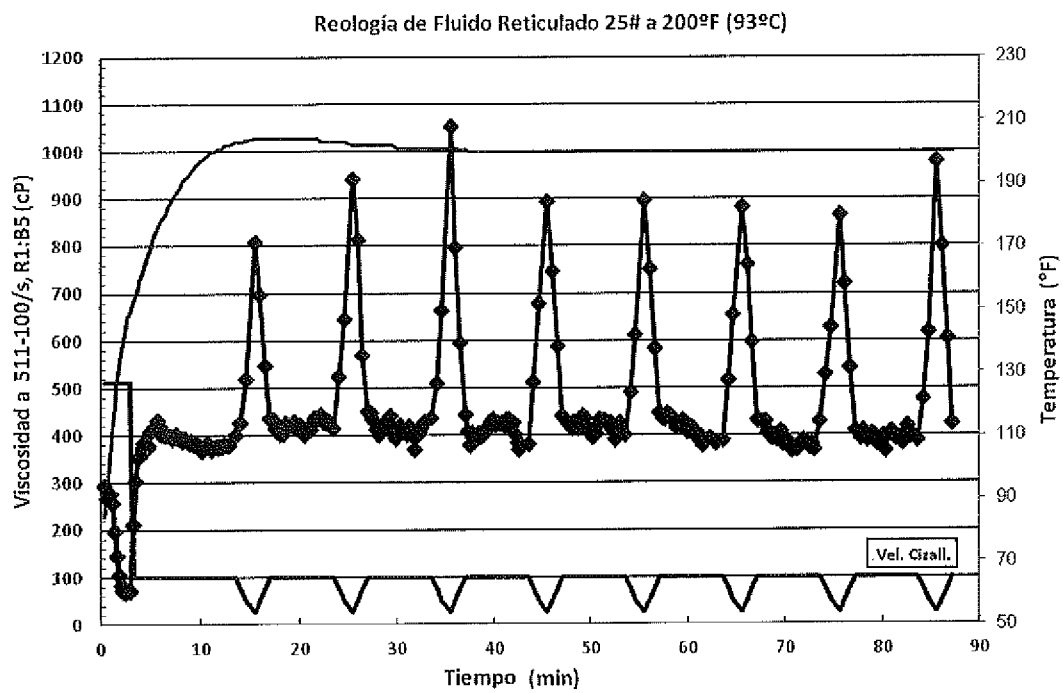
15 3. Un método para fracturar una formación subterránea penetrada por una boca de perforación y que tiene una temperatura hasta un rango de 90 a 120°C (200 a 250°F) utilizando el fluido de fracturación entrecruzado de la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:

(a) preparar un fluido de fracturación entrecruzado de retardo basado en agua de
20 retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas, que comprende un agente gelificante; agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas presente en al menos una cantidad suficiente para hidratar el agente gelificante, formando así un fluido acuoso gelificado; un agente de control de hierro capaz de controlar la presencia de hierro y otros metales; un agente de
25 control de boro capaz de mantener el control de la concentración de boro en el agua de retorno, agua de producción, agua de mar, agua dulce o mezclas de las mismas; un buffer

alcalino capaz de aumentar el pH, incluso a bajas concentraciones en condiciones de alta salinidad y dureza; un agente de entrecruzamiento, capaz de causar un entrecruzamiento retardado del agente gelificante a un pH que se encuentra en un rango de 8,5 a 9,5, por lo que el retraso en el entrecruzamiento es de aproximadamente 1
5 minuto o más; y un sistema de ruptura para romper el líquido y mejorar la limpieza de la fractura; y

(b) introducir dicho fluido de fracturación en una formación subterránea a un caudal y presión mediante la cual se forman las fracturas en dicha formación subterránea.

FIGURA 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2015/059685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K, E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MX 2013009561 A (SCHLUMBERGER TECHNOLOGY BV) 06/09/2013, page 9, lines 17 - 28; page 17, lines 4 - 25; claims 1-15.	1-3
X	US 2013261032 A1 (LADVA HEMANT K J ET AL.) 03/10/2013, paragraphs [72] - [96], [108].	1-3
X	MX 2014010101 A (TUCC TECHNOLOGY LLC) 16/09/2014, page 19, line 20 - page 20, line 20; page 21, lines 15 - 23; page 22, line 6 - page 23, line 15; page 25, lines 1 - 10; page 28, lines 5 - 21; page 30, lines 4 - 22.	1-3
X	US 2006027364 A1 (KELLY PATRICK A ET AL.) 09/02/2006, paragraphs[16] - [31]; examples 1-3.	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

EE1 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07/04/2016

Date of mailing of the international search report
(21/04/2016)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2015/059685

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K8/04 (2006.01)

C09K8/10 (2006.01)

C09K8/68 (2006.01)

E21B21/00 (2006.01)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2015/059685

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
MX2013009561 A	06.09.2013	CA2828230 A1 GB2501049 A WO20121 16269 A2 WO20121 16269 A3 US20 12220503 A1	30.08.2012 09.10.2013 30.08.2012 10.01.2013 30.08.2012
----- US2013261032 A1 -----	----- 03.10.2013 -----	----- WO2013149122 A1 -----	----- 03.10.2013 -----
MX2014010101 A	16.09.2014	EA201491567 A1 CA2864584 A1 CO7071120 A2 AU20 13222374 A1 AU2013222374B B2 EP2817383 A1 EP28 17383 A4 WO201 3126639 A1 US2013213657 A1	30.01.2015 29.08.2013 30.09.2014 18.09.2014 05.11.2015 31.12.2014 06.04.2016 29.08.2013 22.08.2013
----- US2006027364 A1 -----	----- 09.02.2006 -----	----- WO20060 17623 A1 US7195065 B2 NO20071185 A GB2431680 A GB2431 680 B EP1778814 A1 CN101027376 A CN101027376B B CA2576157 A1 CA2576157 C AU2005271429 A1 AU2005271429B B2	----- 16.02.2006 27.03.2007 30.04.2007 02.05.2007 05.08.2009 02.05.2007 29.08.2007 27.06.2012 16.02.2006 16.03.2010 16.02.2006 26.05.2011
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/IB2015/059685

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C09K, E21B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	MX 2013009561 A (SCHLUMBERGER TECHNOLOGY BV) 06/09/2013, página 9, líneas 17 - 28; página 17, líneas 4 - 25; reivindicaciones 1-15.	1-3
X	US 2013261032 A1 (LADVA HEMANT K J ET AL.) 03/10/2013, párrafos [72] -[96], [108].	1-3
X	MX 2014010101 A (TUCC TECHNOLOGY LLC) 16/09/2014, página 19, línea 20 - página 20, línea 20; página 21, líneas 15 - 23; página 22, línea 6 - página 23, línea 15; página 25, líneas 1 - 10; página 28, líneas 5 - 21; página 30, líneas 4 - 22.	1-3
X	US 2006027364 A1 (KELLY PATRICK A ET AL.) 09/02/2006, párrafos[16] - [31]; ejemplos 1-3.	1-3

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos IHI Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"Zfe"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
07/04/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
21 de abril de 2016 (21/04/2016)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
N° de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

N° de teléfono 91 3493048

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C09K8/04 (2006.01)

C09K8/10 (2006.01)

C09K8/68 (2006.01)

E21B21/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/IB2015/059685

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
MX2013009561 A	06.09.2013	CA2828230 A1 GB2501049 A WO20121 16269 A2 WO20121 16269 A3 US20 12220503 A1	30.08.2012 09.10.2013 30.08.2012 10.01.2013 30.08.2012
----- US2013261032 A1 -----	03.10.2013	WO2013149122 A1	03.10.2013
MX2014010101 A	16.09.2014	EA201491567 A1 CA2864584 A1 CO7071120 A2 AU20 13222374 A1 AU2013222374B B2 EP2817383 A1 EP28 17383 A4 WO201 3126639 A1 US2013213657 A1	30.01.2015 29.08.2013 30.09.2014 18.09.2014 05.11.2015 31.12.2014 06.04.2016 29.08.2013 22.08.2013
----- US2006027364 A1 -----	09.02.2006	WO20060 17623 A1 US7195065 B2 NO20071185 A GB2431680 A GB2431 680 B EP1778814 A1 CN101027376 A CN101027376B B CA2576157 A1 CA2576157 C AU2005271429 A1 AU2005271429B B2	16.02.2006 27.03.2007 30.04.2007 02.05.2007 05.08.2009 02.05.2007 29.08.2007 27.06.2012 16.02.2006 16.03.2010 16.02.2006 26.05.2011
-----	-----	-----	-----