

334192



# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: Midland, Michigan - EE.UU.

ENUNCIADO: " UN METODO DE MEJORAR EL FLUJO DE

AGUA Y SOLUCIONES ACUOSAS A TRAVES DE UN

ESTRATO ARCILLOSO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 577.186 del 6-9-1966



1 - Este invento se refiere a un método para mejorar el flujo de agua y soluciones acuosas a través de un estrato arcilloso.

5 El invento es útil para el tratamiento de formaciones terrenas, incluidas las expuestas en la superficie, por ejemplo cimientos de carreteras y laderas y formaciones subterráneas comprendidas las que se encuentran inmediatamente debajo o próximas a la superficie en las que descansan los cimientos, fundamentos o paredes de estructuras y las asociadas con la  
10 obtención de minerales fluidos valiosos, por ejemplo petróleo, gas o salmueras o un mineral fluidificable tal como sal.

El material arcilloso como arcillas o esquistos, sufre alteración cuando se pone en contacto con agua y en menor grado, pero también pronunciado, cuando se pone en contacto  
15 con la mayor parte de las salmueras comúnmente encontradas en las formaciones subterráneas, por ejemplo, salmuera de NaCl. Este contacto hace que los espacios comunicantes intersticiales del material arcilloso sean estrangulados o obstruidos, reduciendo con ello grandemente la permeabilidad de la  
20 arcilla o esquisto al paso de fluidos a su través.

Cuando los fundamentos o cimientos de un edificio descansan en una tierra arcillosa, con frecuencia se producen daños o por lo menos grandes molestias a causa de la incapacidad del terreno para eliminar el agua debido a la naturaleza impermeable de este terreno cuando está mojado.  
25

En la producción de fluidos procedentes del suelo a través de una perforación que penetra en este último, es evidente que es intolerable una condición en la cual una formación en producción sufra una gran reducción de su permeabilidad si hay que pasar un fluido almacenado hasta la perforación  
30



1 -ción y extraerlo a la superficie de la tierra para uso indus-  
trial o doméstico.

5 El material arcilloso en suelos superficiales y subsue-  
los relativamente próximos a la superficie, donde surgen mo-  
lestos problemas, puede ser ilustrado por los cimientos de  
arcilla de carreteras donde algunas veces se acumula el  
agua durante prolongados períodos de tiempo y produce el  
ablandamiento del cemento; cuando las aguas residuales co-  
mo las que existen en el caso de fosas sépticas y similares  
10 no pueden ser disipadas debido al contenido en arcilla del  
terreno que las rodea; cuando el agua subterránea que fluye  
a través de un estrato permeable entre estratos relativamen-  
te impermeables de arcilla o esquisto es atrapada contra la  
pared de un cimiento, debido a la naturaleza impermeable del  
15 material terreno situado encima y debajo del agua, ésta crea  
una elevada presión contra la pared que con frecuencia produ-  
ce filtraciones a través de la misma y algunas veces daños.

20 El material arcilloso en estratos subterráneos se en-  
cuentra con frecuencia en contacto con agua o salmuera. Este  
contacto es estimulado o aumentado frecuentemente a causa de  
haberse producido perturbaciones en las fuerzas naturales en  
su interior. Aunque los fluidos hidrocarbonados se encuentran  
generalmente en piedra caliza o arenisca, son bastantes co-  
munes las estriaciones arcillosas en ellas o se encuentran  
25 en la trayectoria del fluido que se pretende producir estra-  
tos arcillosos. Las operaciones de perforación y producción  
de petróleo o gas o la introducción directa de agua o sal-  
muera en los tratamientos de una formación que contiene flui-  
dos, por ejemplo acidificación, fracturación o extracción  
30 de fluidos (cualquiera de los cuales puede consistir en in-



1 yectar agua o una solución acuosa a través de la perforación  
e introducirla a presión en la formación) con frecuencia au-  
mentan los problemas de permeabilidad en arcillas o esquis-  
tos. El daño resultante para la formación cuando la arcilla  
5 o esquisto se pone en contacto con agua o una solución acuo-  
sa de sales tales como NaCl, es a veces tan grande que se in-  
terrumpe prácticamente la afluencia de fluido a la perfora-  
ción.

10 Hace tiempo que se han reconocido los problemas asocia-  
dos con la obturación de las arcillas o esquistos por contac-  
to con el agua o salmuera, pero nunca se han resuelto satis-  
factoriamente.

15 Los trabajos dirigidos a resolver el problema incluyen  
intentos para acondicionar el terreno arcilloso con una solu-  
ción acuosa de  $\text{CaCl}_2$ , KCl,  $\text{MgCl}_2$  o de ciertos compuestos or-  
gánicos. No obstante, en el mejor de los casos, con el uso  
de estos materiales se obtiene un beneficio solamente tempo-  
ral, revertiendo la arcilla o esquisto a su condición origi-  
nal poco después del tratamiento.

20 Por consiguiente es necesario un método eficaz y perma-  
nente de disminuir la reducción de la permeabilidad en forma-  
ciones terrenas como resultado de haber entrado en contacto  
con agua o con ciertas soluciones acuosas salinas.

25 De acuerdo con el presente invento, ahora es posible  
someter el estrato arcilloso a un tratamiento que lo protege  
de la dispersión por desmenuzamiento y del hinchamiento al  
entrar en contacto con agua y ciertas salmueras. Como carac-  
terística esencial, por lo menos una porción del estrato ar-  
cilloso es sometido a un tratamiento de contacto con una so-  
30 lución que contiene una o más sales metálicas formadoras de



1 - óxidos hidratados. La solución acuosa puede contener desde  
solamente 0,01 % hasta 20 % en peso de la sal metálica. Se  
obtienen buenos resultados cuando la sal metálica formadora  
de óxido hidratado empleada está seleccionada entre haluros,  
5 oxihaluros, sulfatos, sulfitos, nitratos, nitritos, fosfatos,  
fosfitos, haloacetatos, citratos o formiatos de aluminio, co-  
balto, cromo, cobre, hierro, galio, hafnio, mercurio, indio,  
lantano, níquel, plomo, escandio, estaño, torio, talio, itrio  
cinc o circonio. Preferiblemente, la sal metálica formadora  
10 de óxido hidratado se disuelve en agua, una solución salina  
que contiene una o más sales solubles en agua, un disolvente  
orgánico polar o una combinación de éstos.

En general las sales que deben emplearse son las de un  
metal o combinación de metales capaces de precipitar el óxi-  
15 do hidratado del catión o metal cuando una solución de aqué-  
llas se mezcla con una solución acuosa de un hidróxido de me-  
tal alcalino y cuyo óxido hidratado así precipitado, cuando  
se lava a continuación con agua y se dispersa en agua desti-  
lada, da un pH inferior a 7, es decir es por lo menos lige-  
20 ramente ácido.

En general, las sales útiles en la invención son aqué-  
llas cuyo catión es un metal seleccionado entre la clase cons-  
tituida por el Grupo III-B (a saber, Sc e Y) y los lantánidos;  
un metal del Grupo III-A excepto boro (a saber, Al, Ga, In y  
25 Tl); un metal del Grupo IV-A (por ejemplo, Pb y Sn) y un me-  
tal del Grupo IV-B (a saber, Ti, Zr, Hf y Th).

En la solución salina empleada en la invención pueden  
encontrarse presentes otras sales, por ejemplo sales de meta-  
les alcalinos o alcalinotérreos siempre que se obtengan los  
30 cationes hidratados polinucleares y el pH ácido requerido en



1 las condiciones descritas anteriormente.

Los disolventes orgánicos polares que pueden emplearse son acetona, ácido acético, incluido el ácido acético glacial y acetatos de alquilo inferior, por ejemplo acetato de etilo. Se prefieren mezclas de agua y líquidos orgánicos polares, particularmente mezclas de agua y alcoholes alquílicos inferiores, a saber, metanol, etanol, alcohol isopropílico y alcohol n-propílico. Algunas de las sales formadoras de óxidos hidratados descritas anteriormente, por ejemplo los haluros, se convierten fácilmente en la forma oxi, por ejemplo oxihaluro, al ser expuestas a la acción de la humedad o al contacto con agua. Tales oxihaluros son bastante aceptables para la práctica de la invención. Los oxihaluros de circonio, usualmente empleados en forma de hidratos, por ejemplo  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , poseen al parecer ciertas propiedades que los hacen particularmente adaptados para la práctica de la invención.

No se conoce con exactitud la teoría que explica la protección de las partículas arcillosas contra la obstrucción, conseguida cuando se ponen en contacto con una solución salina seleccionada, de acuerdo con la invención. Aunque esta última en forma alguna está limitada por ninguna teoría sobre su forma de actuar, parece que es debida a la formación de una funda protectora firmemente unida a las superficies expuestas de las partículas arcillosas. La funda está unida al parecer de forma prácticamente inextricable a las partículas y por lo tanto es muy resistente a la separación de éstas.

La cantidad de sal metálica a emplear no es un factor crítico. Numerosos factores influyen en la decisión de la



1 cantidad a emplear para un trabajo de tratamiento dado. En-  
tre tales factores se encuentra la cantidad de arcilla o es-  
quisto que se calcula que está presente en el estrato o estra-  
tos tratados; el grado en que tal arcilla o esquisto están  
5 expuestos a la composición de tratamiento; y si la formación  
es o no una formación particularmente compacta, es decir de  
permeabilidad muy baja, o sólo moderadamente compacta. Los lí-  
mites sugeridos para la concentración de sal a emplear se en-  
cuentran entre 0,01 % y 20 % en peso de la sal, sobre el pe-  
10 so de agua o de solución orgánica líquida empleada para el  
tratamiento. Generalmente, para tratar una formación, es sa-  
tisfactoria una cantidad de sal comprendida entre el 0,1 % y  
el 6,0 % aproximadamente del peso de la solución salina. El  
uso de una concentración apreciablemente superior al 20 %  
15 del peso de la solución no se traduce generalmente en una me-  
jora suficiente sobre una concentración menor como para jus-  
tificar su uso.

La solución salina requerida para la práctica de la in-  
vención puede ser aplicada o inyectada por cualquiera de los  
20 medios conocidos que incluyen el equipo de bombeo habitual  
utilizado en el tratamiento de pozos.

Una realización de la invención, cuando se tratan for-  
maciones arcillosas subterráneas, consiste en un tratamiento  
previo utilizando un disolvente orgánico, particularmente un  
25 disolvente inmiscible con agua, como queroseno o tolueno, pa-  
ra limpiar bien el pozo y preferiblemente también incluye un  
tratamiento posterior empleando el mismo disolvente u otro  
disolvente orgánico, preferiblemente también inmiscible con  
el agua.

30 La práctica de la invención podrá entenderse mejor con



1 -los siguientes ejemplos y experimentos comparativos. En éstos se emplearon núcleos de arenisca de Berea, que contienen material arcilloso en cantidades variables.

El procedimiento seguido es el indicado a continuación:

5 1. Un pequeño núcleo de un tamaño dado se seca en estufa a 230°F (110°C) durante 4 horas por lo menos y se toman medidas de la permeabilidad al aire siguiendo el método de Klinkenberg para determinar la permeabilidad natural del núcleo a los fluidos no reactivos.

10 2. Se hace pasar a través del núcleo una solución de  $\text{CaCl}_2$  al 3 % a presión constante, hasta que se obtiene un caudal constante a través del mismo.

15 3. Se hace pasar suficiente agua destilada a través del núcleo para asegurar la eliminación de la solución de  $\text{CaCl}_2$  al 3 % y establecer un caudal constante a la presión de ensayo. Esta permeabilidad en milidarcys se designa por  $K_0$ .

20 4. Se hace pasar por el núcleo un volumen medido de solución acuosa o en un líquido orgánico polar que contiene la sal inorgánica con objeto de tratar la porción arcillosa del núcleo.

5. De nuevo se introduce a presión agua destilada a través del núcleo hasta que se obtiene un caudal constante.

6. A continuación se introduce a través del núcleo una salmuera de  $\text{NaCl}$ .

25 7. De nuevo se introduce a presión agua destilada a través del núcleo hasta que se obtiene una permeabilidad constante en milidarcys. Este valor se designa por  $K_f$ .

30 La relación de  $K_f$  a  $K_0$  es una medida de cualquier cambio adverso o perjuicio de la permeabilidad del núcleo. Como se ha indicado más arriba,  $K_0$  es el valor obtenido en la



1 - Etapa 3;  $K_f$  es el valor obtenido en la Etapa 7. Un valor de  
la relación aritmética de 1,00 indica la ausencia completa  
de daños a la formación. Es deseable un valor próximo a  
1,00. No obstante, un valor de 0,1 o incluso de solamente  
5 0,05 representa una mejora apreciable y es un logro interesante puesto que sin aditivo en la solución para evitar la obstrucción de la arcilla o esquisto, la permeabilidad de un núcleo puede descender fácilmente a casi 0 después de haber introducido agua a presión en el mismo.

10 Los núcleos empleados son generalmente de 2,60 a 2,65 cm de diámetro y de 2 a 3 cm de longitud. Las dimensiones exactas de cada núcleo se miden antes de su empleo en cada uno de los ensayos y en los cálculos se usan estas dimensiones. Los núcleos tienen una porosidad del 0,2 al 20 % aproximadamente del volumen total del núcleo. Los valores de la permeabilidad en milidarcys de todos los núcleos utilizados en los ejemplos y en los ensayos comparativos se obtienen mediante ensayos normalizados. El peso de las sales empleadas se refieren al peso de sal incluida el agua de cristalización cuando se emplean hidratos.

15

20

El método de la invención, cuando se aplica al tratamiento de estratos expuestos al aire que contienen arcilla o esquisto en la superficie de la tierra, tal como un camino de carretera, puede llevarse a cabo de la forma siguiente:

25

Una solución de una de las sales seleccionadas comprendida en esta descripción se mezcla con agua o un líquido orgánico polar adecuado y después se pulveriza sobre la superficie del suelo, generalmente en cantidad suficiente para penetrar en el interior de la superficie por lo menos una

30



- 5 D/R

1 - pulgada (2,5 cm) y preferiblemente de 6 pulgadas (15,2 cm)  
a un pie (30,4 cm) o más por debajo de la superficie. Des-  
pués de este tratamiento la arcilla es resistente a las obs-  
trucciones cuando se moja con aguas subterráneas o superfi-  
5 ciales y conserva su permeabilidad.

El método de la invención, cuando se aplica al trata-  
miento de estratos subterráneos que contienen arcillas o es-  
quistos, atravesados por una perforación, puede llevarse a  
la práctica, en términos amplios, de la forma siguiente:

10 Se llevan a la zona a tratar el equipo de bombeo que  
comprende bombas, tanques de mezclado y tubos de conexión  
que conducen a la perforación y se montan siguiendo los pro-  
cedimientos conocidos. Se disuelve en agua la solución de  
sal formadora de óxido hidratado seleccionada o en un di-  
15 solvente orgánico adecuado o una mezcla de éstos, se bom-  
bea dentro de la perforación hasta el nivel del estrato que  
se va a tratar y se introduce a presión en el estrato hasta  
una profundidad suficiente para ponerse en contacto con la  
superficie de las partículas que constituyen el estrato que  
20 más tarde se pondrá en contacto con agua, soluciones de sa-  
les de metales alcalinos o soluciones de sales de metales  
alcalino-térreos. A continuación pueden ponerse en contacto  
el agua o las salmueras mencionadas con los estratos así  
tratados, que resistirán a la formación de obstrucciones co-  
25 mo resultado del tratamiento.

EJEMPLO 1

Cada una de las sales inorgánicas formadoras de óxido  
hidratado indicadas en la Tabla I que se da a continuación,  
se mezcla con el agua, alcohol o salmuera indicados y se de-  
30 termina su efecto sobre la permeabilidad del núcleo de are-



1 nisca de Berea siguiendo la serie de operaciones citada. También se indican en la Tabla I la cantidad de sal y la relación  $K_F/K_0$ .

TABLA I

	Sal	Disolvente	Cantidad de sal en g/litro de volumen de poros del núcleo	$K_F/K_0$
	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	agua	76,6	0,531
	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	metanol	13,8	0,609
	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	agua	368,0	0,260
10	$HfOCl_2 \cdot 8H_2O$	agua	35,7	0,912
	$InCl_3$	agua	132,0	0,885
	$Fe(NO_3)_3$	agua	20,8	0,647
	$Fe(NO_3)_3$	metanol	28,2	0,709
	$FeCl_3$	agua	10,3	0,917
15	$HgCl_2$	agua	1095,0	0,273
	$NiCl_2$	agua	1078,0	0,104
	$Pb(CH_3COO)_2$	agua	(no medida)	0,845
	$Th(NO_3)_4$	agua	38,2	0,992
	$Th(NO_3)_4$	salmuera $API^{H}$	6,8	0,927
20	$Th(NO_3)_4$	NaCl 3 %	8,5	0,966
	$Th(NO_3)_4$	$CaCl_2$ 3 %	14,4	0,952
	$Th(NO_3)_4$	HCl sol. ac. 1 %	10,3	0,893
	$Th(NO_3)_4$	metanol	71,7	0,923
	$SnCl_2$	agua	2069,0	0,944
25	$TiCl_3$	agua	17,1	0,937
	$TiCl_3$	salmuera $CaCl_2$ 3 %	46,7	0,919
	$ZnCl_2$	agua	38,8	0,104
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	agua	20,3	0,914
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	metanol	16,8	0,854
30	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	$CaCl_2$ 30 %	14,3	0,776



1

TABLA I (continuación)

<u>Sal</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Cantidad de sal en g/litro de volumen de poros del núcleo</u>	<u>K<sub>f</sub>/K<sub>o</sub></u>
ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	NaCl 3 %	26,7	0,838

5

\*Salmuera sintética constituida esencialmente por el 8 % de CaCl<sub>2</sub> y 2,5 % de NaCl en peso.

10

La Tabla I demuestra que es posible conseguir una marca da mejora en la retención de permeabilidad original o natural de los núcleos rocosos por tratamiento de los mismos con una solución conteniendo una sal formadora de óxido hidratado de acuerdo con la invención.

Serie comparativa

Estos ensayos se llevaron a cabo para demostrar que las sales no abarcadas por la invención no son satisfactorias.

15

El procedimiento seguido es el indicado anteriormente y seguido en la Serie Uno.

En la Tabla II se indican las sales y cantidades de las mismas y el disolvente empleado en esta Serie y la relación K<sub>f</sub>/K<sub>o</sub>.

20

TABLA II

<u>Sal</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Cantidad de sal en g/litro de volumen de poros del núcleo</u>	<u>K<sub>f</sub>/K<sub>o</sub></u>
SrCl <sub>2</sub>	agua	3222,8	0,001816
BaCl <sub>2</sub>	agua	298,9	0,002101
---	metanol	---	0,004860
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	metanol	157,0	0,001190
NaCl	agua	3,0	0,001010
KCl	agua	10,0	0,009000

30

Se realizaron ensayos similares empleando soluciones acuosas de cloruros o nitratos de Cs, Rb, Li, NH<sub>4</sub>, Cd, Mg,



1 - Mn, Ag y U. Ninguna de las sales así disueltas en agua pro-  
 tege el contenido de arcilla o esquisto de los núcleos con-  
 tra la subsiguiente obstrucción cuando se ponen en contacto  
 con agua. Algunas de las sales reducen considerablemente la  
 5 permeabilidad; en particular, resultan perjudiciales las sa-  
 les de K, Na y NH<sub>4</sub>, ya que la permeabilidad medida en la  
 Etapa 5 es sustancialmente menor que la medida en las Eta-  
 pas 1 a 4.

10 Los ensayos de la Tabla II demuestran que las sales de  
 metales alcalinos y alcalino-térreos y las otras sales indi-  
 cadas, incluso empleadas en cantidades muy grandes, no son  
 satisfactorias para la práctica de la invención.

EJEMPLO 2

15 Se repite en parte la serie del Ejemplo 1, excepto que  
 entre las Etapas 3 y 4 se hace pasar a través de los núcleos  
 el disolvente que se emplea a continuación para disolver la  
 sal utilizada de acuerdo con la invención y los datos se in-  
 dican en la Tabla III.

TABLA III

Sal	Disolvente	Cantidad de sal en g/litro de volumen de poros del núcleo	K <sub>f</sub> /K <sub>0</sub>
ZrCl <sub>4</sub>	metanol	77,1	0,806
ZrCl <sub>4</sub>	acetona	70,5	0,246
ZrCl <sub>4</sub>	ácido acético glacial	71,6	0,886
25 ZrCl <sub>4</sub>	alcohol isopropílico	70,2	0,597
ZrCl <sub>4</sub>	alcohol etílico	70,8	0,879
ZrCl <sub>4</sub>	acetato de etilo	70,2	0,516

30 La Tabla III demuestra que pueden obtenerse resultados  
 satisfactorios de acuerdo con la práctica de la invención  
 empleando para la sal disolventes orgánicos polares.



EJEMPLO 3

El objeto de este ejemplo es demostrar la eficacia de las soluciones de oxiclорuro de circonio.

En la Tabla IV se da un resumen de los datos obtenidos en una serie de ensayos realizados sobre núcleos de Berea del mismo tipo y tamaño, siguiendo el procedimiento descrito excepto que la solución de ensayo está constituida por 2,0 g de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  disueltos en 1000 ml de agua destilada.

TABLA IV

10	<u>Ml de solución de tratamiento</u>	<u>Gramos de <math>ZrOCl_2 \cdot 8H_2O</math> por litro de volumen de poros del núcleo</u>	<u><math>K_f/K_o</math></u>
	1,00	0,609	0,038
	2,00	1,231	0,241
	5,00	3,115	0,636
	7,00	4,438	0,703
15	10,00	6,576	0,798
	12,00	7,621	0,867
	20,00	15,320	0,882
	40,00	28,010	0,890

La Tabla IV demuestra que el oxiclорuro de circonio empleado de acuerdo con la invención da lugar a una elevada relación  $K_f/K_o$  y por consiguiente ofrece una excelente protección contra la obstrucción debida al contacto del material arcilloso en los núcleos con agua o soluciones acuosas de sales de metales alcalinos. Una serie de ensayos, como la indicada en la Tabla IV, es útil para determinar la cantidad óptima de producto químico a utilizar en el tratamiento de un cuerpo dado de formación terrena arcillosa. En este ejemplo, la cantidad óptima de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  a usar parece ser de unos 10 gramos por litro de volumen de poros del núcleo. El tratamiento con cantidades mayores de



1  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  produce solamente un ligero aumento de la relación  $K_f/K_0$ .

5 Se realiza una nueva serie de ensayos con las siguientes variaciones: las cantidades de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  empleadas y las soluciones en las que se disuelven son: 1,6 gramos por litro de salmuera de  $CaCl_2$  al 3 % en peso; 1 gramo por litro de salmuera de  $NaCl$  al 3 % en peso; 1,6 gramos por litro de salmuera API (es decir una salmuera al 8 % de  $CaCl_2$  y 2,5 % de  $NaCl$ ); y 2 gramos por litro de una salmuera de  $CaCl_2$  al 10 30 % en peso. En la Tabla V se indican los mililitros de las respectivas salmueras, que contienen el  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  disuelto, que pasan a través de los núcleos de ensayo, el número de gramos de sal por litro de volumen de poros de los núcleos empleado y la relación de permeabilidad  $K_f/K_0$ .

15

TABLA V

	<u>ml de solución de 1,6 g de <math>ZrOCl_2 \cdot 8H_2O</math> por litro de salmuera de <math>CaCl_2</math> al 3% que pasan a través del núcleo</u>	<u>Gramos de sal por litro de volumen de poros del núcleo</u>	<u><math>K_f/K_0</math></u>
	10,00	5,573	0,538
	15,00	8,653	0,739
20	20,00	12,038	0,784
	25,00	13,051	0,897
	30,00	17,787	0,976

ml de solución de 1,0 g de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  por litro de salmuera de  $NaCl$  al 3% que pasan a través del núcleo

25

	10,00	5,626	0,186
	15,00	7,896	0,724
	20,00	11,862	0,650
	25,00	14,240	0,828
	30,00	17,955	0,918

30



1	MI de solución de 1,6 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ por litro de salmuera API que pasan a través del núcleo	Gramos de sal por litro de volumen de poros del núcleo	$K_F/K_0$
	10,00	5,999	0,748
	15,00	8,939	0,887
5	20,00	11,489	0,897
	30,00	16,992	0,839

MI de solución de 1,6 g de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  por litro de salmuera de  $CaCl_2$  al 30% que pasan a través del núcleo

	1,00	0,7344	0,00080
10	2,00	1,4796	0,00148
	3,00	2,3550	0,01778
	4,00	2,9211	0,03220
	5,00	3,7461	0,08522
	7,00	5,4842	0,16044
15	10,00	7,5633	0,57143
	12,00	9,0950	0,58235
	15,00	11,5550	0,74658
	20,00	14,2890	0,77543
	30,00	22,4760	0,74638
20	50,00	36,9290	0,78071

La Tabla V demuestra que la sal formadora de óxido hidratado puede ser utilizada eficazmente en la práctica de la invención en presencia de sales comunes de metales alcalinos o alcalino-térreos.

25

EJEMPLO 4

De forma semejante al Ejemplo 3 se realizan ensayos con acetato de plomo y cloruro estannoso utilizando agua como disolvente. En la Tabla VI se indican las cantidades y resultados.

30



1

TABLA VI

<u>Ml de solución de tratamiento</u>	<u>Gramos de sal por litro de solución</u>	<u>Gramos de sal por litro de volumen de poros del núcleo</u>	<u>K<sub>f</sub>/K<sub>0</sub></u>
200	30 de Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2069,2	0,854
200	30 de SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2069,2	0,952

5

Puede observarse que se obtienen resultados muy satisfactorios con el uso de la sal de plomo o estaño de acuerdo con la invención .

10

EJEMPLO 5

Esta serie de ensayos se realiza en núcleos de arenisca de Berea del mismo tamaño y porosidad que los anteriores, siguiendo las etapas indicadas más arriba pero empleando una solución de CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O como composición de tratamiento de acuerdo con la invención.

15

Los resultados de esta serie de ensayos se presentan en la Tabla VII. La solución de ensayo está constituida por 1,0 g de CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en 1000 ml de agua destilada.

TABLA VII

20

<u>Ml de solución de ensayo</u>	<u>Gramos de CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O por litro de volumen de poros del núcleo</u>	<u>K<sub>f</sub>/K<sub>0</sub></u>
5,04	1,706	0,011
7,04	2,401	0,080
10,02	3,367	0,689
12,00	4,154	0,536
15,06	5,044	0,788
20,02	6,753	0,856

25

La Tabla VII indica que tan pronto como se ha puesto en contacto con los componentes del núcleo una cantidad suficiente de la sal utilizada, no se produce pérdida importante de la permeabilidad.

30



1

EJEMPLO 6

Esta serie se realiza para demostrar la eficacia de las sales de torio en la práctica de la invención. Se disuelve  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 1000 ml de agua destilada en cantidad suficiente para proporcionar 2 g de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Los núcleos de ensayo empleados son de arenisca de Berea del tipo, tamaño y porosidad empleados en los ejemplos anteriores.

5

TABLA VIII

<u>Ml de solución</u>	<u>Solución salina utilizada</u>	<u>Gramos de sal por litro de volumen de poros del núcleo</u>	<u><math>K_f/K_o</math></u>
1,00	2 g de	0,7314	0,02129
2,00	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,4574	0,02889
5,00	llevados a	3,5987	0,65556
7,00	1000 ml con	4,7022	0,82028
10,00	$\text{H}_2\text{O}$ destilada	7,4196	0,83704
12,00		8,1444	0,88571
15,00		10,9550	0,93421
20,00		13,8620	0,96154
50,00		34,6140	0,93651

10

15

20

Los resultados indicados en la Tabla VIII llevan a la conclusión de que el torio es eficaz en la práctica de la invención cuando se utiliza una cantidad suficiente de una solución adecuada, por ejemplo una solución al 0,2 % aproximadamente.

EJEMPLO 7

25

Un pozo que atraviesa la formación de Olmos en Medina County, Texas, que contiene un estrato productor de petróleo de 17 pies (5,18 m) de espesor que contiene material arcilloso objetable, iba a ser utilizado para inyectar vapor. El petróleo producido era de bajo peso específico API. Debido a la presencia del material arcilloso, se consideró muy con-

30

#5



1 -veniente acondicionar este estrato contra la obstrucción me-  
diante los efectos del vapor y del agua resultante. Esta for-  
mación atravesada por otros pozos había fallado hasta enton-  
ces para aceptar más de unos 2 a 5 barriles (0,32 a 0,8 m<sup>3</sup>)  
5 de agua antes de que llegara a resultar imposible continuar  
inyectando sin fracturar la formación. No era conveniente  
fracturar la formación teniendo que inyectar vapor.

Se transportaron a la zona los siguientes productos en  
las siguientes cantidades:

10 1680 galones (6,36 m<sup>3</sup>) de tolueno, 3400 galones (12,87  
m<sup>3</sup>) de metanol mezclados con 800 libras (362 kg) de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  
1600 galones (6,05 m<sup>3</sup>) de queroseno filtrado y 1600  
galones (6,05 m<sup>3</sup>) de agua corriente.

15 Después de instalar adecuadamente las bombas y conduc-  
tos para la inyección de fluido en el interior del pozo, és-  
te se trató de la forma siguiente: Los 1680 galones (6,36  
m<sup>3</sup>) de tolueno se bombearon dentro del pozo con objeto de  
limpiar la pared ya que había estado produciendo un petróleo  
crudo viscoso de bajo peso específico API. A continuación  
20 se inyectó en metanol, que contenía el  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  disuelto,  
seguido de la inyección de los 1600 galones (6,05 m<sup>3</sup>) de  
queroseno que desplazaron la solución salina al interior de  
la formación. Con esto concluyó el tratamiento. Todas las  
presiones de inyección fueron menores que la presión de frac-  
25 tura de la formación. La velocidad de inyección a lo largo  
del tratamiento fue de unos 10 galones (37,8 litros) por  
minuto.

Después del tratamiento se bombearon dentro del pozo  
38 barriles (1596 galones, 6,03 m<sup>3</sup>) de agua y se introduje-  
30 ron a presión en la formación, a una presión inferior a la



1 de fractura, demostrando con ello el efecto altamente satisfactorio del tratamiento de la invención para inhibir las obstrucciones cuando la formación se pone en contacto con agua a continuación.

5 El ejemplo anterior es solamente ilustrativo de una práctica de la invención que implica un pozo produciendo crudos de bajo peso específico API. La inclusión de un tratamiento previo con tolueno y/o un tratamiento posterior con queroseno son prácticas preferidas de la invención en las  
10 condiciones encontradas allí.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

= 5 DIC



1

REIVINDICACIONES

5

1. Un método de mejorar el flujo de agua y soluciones acuosas a través de un estrato arcilloso que consiste en poner en contacto por lo menos una porción del estrato con una solución que contiene una o más sales metálicas formadoras de óxidos hidratados.

10

2. Un método según la Reivindicación 1 en el cual el estrato se pone en contacto con una solución que contiene del 0,01 al 20 % en peso de la sal de un metal formador de óxido hidratado.

15

3. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2 en el cual la sal metálica formadora de óxidos hidratados empleada está seleccionada entre los haluros, óxihaluros, sulfatos, sulfitos, nitratos, nitritos, fosfatos, fosfitos, haloacetatos, acetatos, citratos o formiatos de aluminio, cobalto, cromo, cobre, hierro, galio, hafnio, mercurio, indio, lantano, níquel, plomo, escandio, estaño, torio, talio, itrio, cinc o circonio.

20

4. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 en el cual la sal del metal formador de óxido hidratado se disuelve en agua, una solución de salmuera que contiene una o más sales solubles en agua, un disolvente orgánico polar o una combinación de éstos.

25

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



1

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO DE MEJORAR EL FLUJO DE AGUA Y SOLUCIONES ACUOSAS A TRAVES DE UN ESTRATO ARCILLOSO"

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintidos páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 5 de diciembre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30