

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	20 AT
	21	473.959	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		4-10-78	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y de acuerdo con el contenido de la memoria adjunta.

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
840.083	6-10-77	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E21B	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE SILICE.

71 SOLICITANTE (ES)
HALLIBURTON COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Drawer 1431 - Duncan, Oklahoma 73533 - ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES)
JOSEPH ROBERT MURPHY

73 TITULAR (ES)

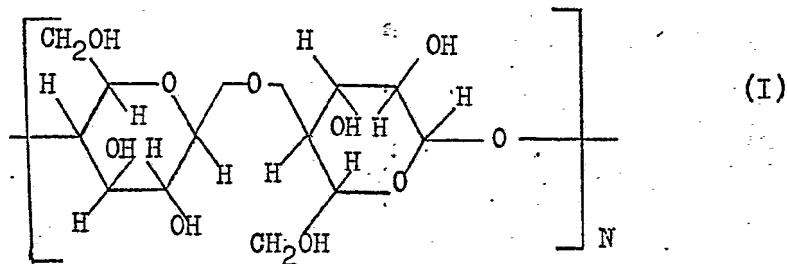
74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

js.

1 agua gelificada, que después se utiliza para transportar
y colocar la arena recubierta en el lugar deseado y mante-
ner la arena recubierta en su lugar mientras la resina se
5 vuelve pegajosa y se consolida en un muro consolidado per-
meable y poroso, de gran resistencia. La solidificación de
la composición de resina epoxi puede ser controlada median-
te acelerantes o retardantes, para lograr el tiempo de tra-
bajo y consolidación deseado. Preferiblemente, el gel acuo-
10 so se rompe después de colocar la arena recubierta en el
lugar deseado o lo más pronto posible. En algunos casos,
esto puede hacerse inmediatamente antes de la colocación de
la arena. Esto garantiza un íntimo contacto de las partícu-
las de arena recubiertas y permite que el fluido acuoso se
15 separe de la arena y entre en la formación o retorne a la
superficie a través del pozo, a voluntad.

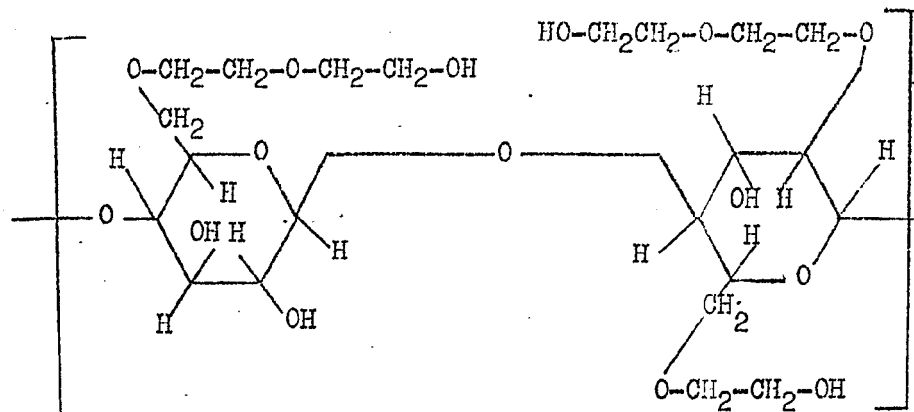
Los geles acuosos utilizados con el método y las com-
posiciones de esta invención son geles de agua dulce, sal-
muera o agua de mar, que utilizan como agente gelificante
un polímero polisacárido neutro o no iónico, con un peso
20 molecular comprendido aproximadamente entre 100.000 y
2.000.000, que es por lo menos parcialmente soluble en agua.
El polímero es preferiblemente un derivado de celulosa o
de goma guar, con sustituyentes como óxido de etileno,
para comunicar la solubilidad necesaria en agua y caracte-
25 rísticas de gelificación para producir un gel acuoso trans-
parente con una viscosidad de unos 30 centipoises como mí-
nimo. Los polímeros preferidos son la hidroxialquilcelulosa
sustituída, como hidroxietilcelulosa (HEC) con una propor-
ción del sustituyente óxido de etileno de 1,0 a 3,0 aproxi-
30 madamente.

1 Una clase preferida de viscosificadores para el fluído
de gran viscosidad de esta invención son los polisacáridos
solubles en agua y especialmente los polímeros celulósicos
5 no iónicos sustituidos, tales como hidroxialquilcelulosa
o éteres celulósicos en los que los grupos alquilo contienen
dos o tres átomos de carbono. Puede haber presentes
otros sustituyentes que producen una celulosa soluble en
agua que no reacciona adversamente en el sistema fluído de gran
10 densidad. La celulosa sustituida debe ser hidratable en el
fluído de gran densidad. La clase de celulosa preferida puede
ser representada como una serie de unidades de anhidroglucosa
indicadas a continuación:



15 La porción entre corchetes está constituida por dos
unidades de anhidroglucosa, cada una de ellas con tres grupos
hidroxilo reactivos. N es un número entero que da la
20 longitud deseada de la molécula polimérica y preferiblemente
una viscosidad acuosa de unas 105-130 unidades de consistencia
a 72°F (22,2°C) (aproximadamente igual a centipoises
[cp]) en un viscosímetro V.G. a 300 rpm, con una solución
25 al 1 % en agua dulce.

30 Cuando el polímero de celulosa se trata con hidróxido
sódico y se hace reaccionar con óxido de etileno, se produce
una celulosa sustituida con éter tal como hidroxietil-éter-
o hidroxietil-celulosa, representada a continuación:



(II)

La hidroxietilcelulosa o HEC mostrada contiene 3 de los 6 grupos hidroxilo sustituidos con óxido de etileno; por lo tanto, el grado de sustitución (o G.S.) es 3 de 6 o 1,5 por unidad de anhidroglucosa. El G.S. preferido para los viscosificadores poliméricos celulósicos de esta invención es alrededor de 1,0-3,0.

La fórmula anterior también indica que dos de los grupos hidroxilo sustituidos contienen 2 moles de óxido de etileno y uno contiene un mol de óxido de etileno; por lo tanto, la relación de moles de óxido de etileno a unidad de anhidroglucosa (o M.S.) es de 5 moles para 2 unidades de 2,5. La relación M.S. preferida para los viscosificadores poliméricos de HEC de esta invención es de 1,5-3,0.

Por lo tanto, la clase preferida de polímeros de éteres celulósicos puede presentar diversas longitudes del polímero, varios grados de sustitución y diversas longitudes de las cadenas laterales. Como estos factores están relacionados entre sí, los polímeros preferidos pueden ser fácilmente definidos por su viscosidad en las soluciones acuosas.

La medida de la viscosidad y la preparación de las muestras deben ser cuidadosamente controladas. La medida de la viscosidad debe ser normalizada porque la lectura de la viscosidad depende del grado de cizallamiento, de la tempe-

1 ratura, del grado de agitación antes de la medida y del tiempo
po transcurrido entre la agitación y la medida. La muestra
debe estar completamente disuelta y se incluye una corrección
5 por la humedad. Las muestras se secan calentando en una estufa correctora a una temperatura constante de aproximadamente $105 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, durante 3 horas. Las muestras se enfrían en un desecador y se pesan a la temperatura ambiente. Los ciclos de calentamiento durante unos 45 minutos y enfriamiento se repiten hasta que las pesadas repetidas se encuentran dentro de aproximadamente 5 mg por cada 5 g de muestra. La cantidad de humedad en las muestras se utiliza para calcular la concentración en solución de las porciones restantes del polímero celulósico. La solución de polímero y las muestras para la determinación de la humedad deben ser preparadas al mismo tiempo para garantizar la correspondencia entre la corrección por humedad y las muestras utilizadas para la preparación de la solución. La cantidad estimada de polímero para preparar la concentración deseada y la cantidad de solución de polímero deben ser pesadas y almacenadas en un recipiente hermético a la humedad. Después de que se ha aplicado el factor de corrección de la humedad y se ha determinado la cantidad exacta de agua requerida, el agua y el polímero deben ser cuidadosamente mezclados con lenta agitación. Cuando parece que el polímero está completamente disuelto, la solución debe ser fuertemente agitada durante 10-15 minutos. Para medir la viscosidad, la solución debe encontrarse a una temperatura constante de $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos como mínimo pero la viscosidad debe ser medida dentro de las 2 horas siguientes a la intensa agitación o bien la solución debe ser agitada de nuevo fuertemente du-

5

10

15

20

25

30

1 rante 10 minutos y mantenida a una temperatura constante
de 25°C durante 30 minutos antes de la medida.

5 Como los polímeros polisacáridos neutros utilizados
para gelificar el medio acuoso para las composiciones de
esta invención compiten con las composiciones de resina epoxi
en la absorción sobre la arena o sobre las superficies
de la materia en partículas de la arena de relleno o de la
formación, es necesario controlar las características tenso-
activas de la composición de resina epoxi y de los diversos
10 aditivos utilizados en las composiciones de esta invención.
En otras palabras, las diversas intensidades de absorción e
intensidades de recubrimiento del polímero gelificante y
de la composición de resina epoxi deben ser equilibradas y
controladas para producir la absorción deseada de la compo-
15 sición de resina sobre la arena y el recubrimiento deseado
de la arena en presencia del gel acuoso y los otros aditi-
vos necesarios para producir el muro consolidado permeable
y poroso.

20 El polímero gelificado no solo compite con la compo-
sición de resina en la adsorción sobre las superficies de
la arena sino que también forman una capa protectora alrede-
dor de las partículas de arena recubiertas de resina. Así,
es conveniente romper el gel acuoso antes de consolidar las
partículas recubiertas de resina para permitir una asocia-
25 ción más íntima de las partículas recubiertas de resina antes
de la consolidación, formando con ello un muro consolidado
de mayor resistencia. El gel acuoso debe mantener su carác-
ter de gel o viscosidad hasta que la resina dispersada o
las partículas de arena recubiertas de resina se encuentran
30 en el lugar de su consolidación o cerca del mismo. Para ello,

1 el gel acuoso se rompe mediante un mecanismo retardado. Esto
se consigue utilizando un sistema rompedor latente y opcio-
5 nalmente aumentando el tiempo de trabajo de la resina utili-
zando un ácido o un material generador de ácido tal como
ácido acético durante tiempos de trabajo más prolongados o
en aplicaciones a alta temperatura. Para aplicaciones a baja
temperatura, puede utilizarse un acelerante oxidante tal co-
mo una sal orgánica o inorgánica soluble en agua, capaz de
10 suministrar ion cúprico, en combinación con una amina ten-
soactiva. Para la ruptura latente del gel acuoso, los rompe-
dores preferidos son los peróxidos o hidroperóxidos de ba-
jo peso molecular, solubles en agua, o rompedores enzimáti-
cos que oxidan a los enlaces polisacáridos. Los materiales
15 generadores de ácido utilizados como rompedores generalmen-
te actúan mejor en condiciones de pH inferior a 6 aproxima-
damente y de preferencia inferior a 4 aproximadamente. Los
rompedores enzimáticos preferidos son sensibles al pH y pre-
sentan un límite superior de temperatura de unos 140°F (60°C).
20 No pueden utilizarse los rompedores convencionales para los
polisacáridos, tales como peróxidos inorgánicos entre los
que se encuentran el persulfato sódico (SP) y el persulfato
amónico (AP), ya que los persulfatos e hidróxidos son incompati-
bles con los agentes amínicos fraguadores de la resina pre-
25 feridos y otros aditivos que pueden ser utilizados en el gel
acuoso tales como ion bromuro y algunas aminas aromáticas
utilizadas como agentes portadores o agentes tensoactivos.
Los rompedores preferidos, a la temperatura ambiente o ele-
vadas, son los hidroperácidos orgánicos tales como hidroper-
30 óxido de ter-butilo (TBH) y otros hidroperóxidos de alquilo
de bajo peso molecular, solubles en agua. Los geles propia-

1 mente dichos también son bastante sensibles a las variaciones de pH y sus características antes de la rotura dependen del pH. Por lo tanto, debe adoptarse alguna precaución para
5 controlar el pH dentro de unos límites comprendidos aproximadamente entre 3 y 8 y preferiblemente alrededor de 5-7,5.

Así, mediante esta invención, se proporcionan métodos y composiciones para recubrir arena o material en partículas en presencia de un gel acuoso, con una composición de resina epoxi sin fraguar. Este recubrimiento puede realizarse
10 in situ en la formación o suspendiendo la resina o la arena en el gel acuoso y simplemente mezclando los componentes particulares de la composición antes de colocar la arena recubierta de resina en el lugar y en las cantidades deseados, utilizando el gel acuoso como fluido portador y consolidando
15 in situ la arena recubierta de resina. La composición de resina epoxi dispersada en el gel acuoso puede ser utilizada para tratar las formaciones, formando un tapón impermeable o consolidando la formación en una zona permeable porosa dentro de aquélla. Como se ha indicado anteriormente, un problema común a ambos conceptos es el recubrimiento y la incompatibilidad de los rompedores oxidantes o ácidos convencionales de los geles con los endurecedores convencionales de la resina epoxi (habitualmente aminas). Los agentes oxidantes en tales casos son habitualmente agotados o consumidos
20 en la oxidación de los endurecedores amínicos en lugar de en la oxidación de los polímeros polisacáridos que forman el gel acuoso. Los agentes ácidos son normalmente suficientemente ácidos para producir el desplazamiento salino o la solubilización en agua de los endurecedores amínicos y de otros
25 aditivos comúnmente utilizados con las composiciones de resi-
30

1 na epoxi.

5 Así, se ha encontrado que el uso de sistemas rompe-
dores particulares que emplea un hidroperóxido orgánico,
una amina tensoactiva y una sal cúprica, proporciona un me-
canismo rompedor que es compatible con las composiciones de
resinas particulares y los agentes de recubrimiento requeri-
dos para recubrir la resina sobre las partículas de arena
10 en presencia del gel acuoso. En otras palabras, el sistema
rompedor preferido puede oxidar al azúcar reducible o a los
polímeros gelificados polisacáridos reducibles en presencia
de la resina epoxi, de los endurecedores epoxi y de los
otros aditivos, a temperaturas ambiente y bajas, sin oxidar
apreciablemente los endurecedores amínicos requeridos para
15 fraguar la composición de resina epoxi. Además, las composi-
ciones preferidas para el fraguado de resina epoxi, de tipo
de amina, pueden ser retardadas a temperaturas de unos 150-
180°F (65,5-82,2°C) para producir unos tiempos adecuados
de trabajo y colocación para el mezclado y bombeo de la com-
posición al lugar deseado. Así, mediante esta invención,
20 se proporciona una composición de resina epoxi para formar
una masa particulada consolidada, permeable y porosa, cuya
composición se caracteriza como un gel acuoso con un polí-
mero polisacárido neutro que produce una viscosidad de por
lo menos unos 30 centipoises, que contiene una mezcla de
25 agentes tensoactivos constituida por lo menos por un agen-
te tensoactivo catiónico con una solubilidad limitada en
agua y por lo menos un agente tensoactivo no catiónico mis-
cible con agua, cuya mezcla hace que la composición de re-
sina epoxi sea absorbida sobre las superficies del material
30 en partículas, recubriéndolas, en presencia del gel polimé-

1 rico polisacárido acuoso. La composición de resina epoxi pre-
ferida comprende un epóxido polimerizable, un diluyente orgá-
nico opcional y un agente de fraguado del tipo amínico. La
composición de resina epoxi también contiene preferiblemente
5 un agente tensoactivo catiónico de tipo amínico que provoca
la adsorción de la resina sobre la superficie y contribuye
al fraguado de la resina epoxi. La composición de resina epoxi
también puede contener opcionalmente un retardante y/o un
agente copulante del tipo de silano. El gel acuoso que con-
10 tiene la composición de resina dispersada o la arena recubier-
ta de resina dispersada también debe contener preferiblemente
un sistema rompedor del gel tal como una enzima oxidante de
glucósidos, un hidroperóxido orgánico de alquilo terciario
C₂-C₈ y opcionalmente una sal soluble en agua capaz de pro-
15 ducir un ion cúprico acelerante. La sal cúprica puede ser
cualquier sal inorgánica soluble en agua o un compuesto hi-
drocarbonado orgánico de bajo peso molecular (v.g. C₁-C₈)
capaz de suministrar el ion cúprico.

20 Un procedimiento preferido de esta invención consis-
te en mezclar un polímero polisacárido neutro, tal como celu-
losa sustituida o goma guar (v.g. alrededor de 1 % en peso
de un polímero no reticulado o menos con un polímero reticu-
lado) con un fluido acuoso que puede ser agua dulce, salmue-
ra o agua salada, para gelificar el fluido acuoso y con ello
25 aumentar la viscosidad por lo menos hasta unos 30 centipoises
y preferiblemente hasta una viscosidad comprendida aproxima-
damente entre 60 y 160 centipoises (es decir, leída en el
viscosímetro V.G. a 300 rpm). A esta mezcla de fluido acuoso
y polímero neutro se agrega una mezcla de agentes tensoacti-
30 vos. Esta mezcla de agentes tensoactivos está constituida por

1 lo menos por un agente tensoactivo catiónico con una solu-
bibilidad limitada en agua y por lo menos un agente tensoacti-
vo miscible con agua que no es catiónico. El agente tenso-
activo no catiónico puede ser no iónico, aniónico o una mez-
5 cla de los mismos. Puede ser una sal débilmente ionizada
del agente tensoactivo catiónico o un ácido orgánico débil
tal que la sal no se hidrolize en el fluido portador, v.g.
ácido salicílico, oxálico, maleico y cítrico. El agente ten-
soactivo no catiónico debe encontrarse en una proporción de
10 alrededor del 10 % de la mezcla tensoactiva, como mínimo.
Los agentes tensoactivos catiónico, no iónico y aniónico
son compuestos naturales o sintéticos, normalmente líquidos,
que pueden contener radicales alquilo, arilo, hetero e insa-
turados o grupos que contienen alrededor de 8 a 18 átomos
15 de carbono por radical. Además, estos agentes tensoactivos
pueden contener grupos sustituyentes como hidroxilo, carbo-
xilo, sulfonilo, amino y otros sustituyentes, para controlar
el balance hidrófilo-hidrófobo del agente tensoactivo den-
tro de unos límites de 3 a 8. El balance HLB está definido
20 en la obra Emulsions, Theory and Practice, por Paul Becher,
Reinhold Publishing Corp., 1957, págs. 233-253, que se incor-
pora aquí por referencia. Después de haber agregado la mez-
cla de agentes tensoactivos al fluido acuoso que contiene el
polímero neutro, bien la materia en partículas que ha de ser
25 recubierta o bien la composición de resina epoxi pueden dis-
persarse consecutivamente en el fluido acuoso. Para las con-
solidaciones in situ u obturaciones de la formación, solo se
dispersará en el fluido acuoso la composición de resina epoxi.
Sin embargo, para los muros de grava, el material en partícu-
30 las debe ser agregado primero y mezclado bien con el fluido

1 acuoso que debe tener una viscosidad suficiente para suspen-
der las partículas pero al mismo tiempo permitir una buena
mezcla del fluido. La gama preferida de tamaños de partícula
5 de la arena graduada para los muros de grava es alrededor
de 4-80 mallas (Serie de Tamices de las Normas de Estados
Unidos) en la que la arena más pequeña tiene un tamaño de ma-
lla no inferior a un tercio del tamaño de malla de la más
grande (v.g. 4-12, 10-30, 40-80, etc). Después de que la
10 arena se ha dispersado bien en el fluido acuoso, se mezcla
uniformemente la composición de resina epoxi con el fluido
acuoso y se recubre uniformemente sobre las partículas de
arena suspendidas en el fluido acuoso gelificado mediante
mezcla en presencia de la mezcla de agentes tensoactivos.
15 Como se ha indicado aquí, la composición de resina epoxi
también contiene la mezcla de agentes tensoactivos que pro-
vocan la adsorción uniforme y el recubrimiento de las super-
ficies de sílice de las partículas de arena en suspensión.
Esta será habitualmente la misma mezcla de agentes tensoacti-
vos. En un procedimiento preferido de esta invención, el po-
20 límero neutro es un polisacárido con un peso molecular com-
prendido aproximadamente entre 100.000 y 2.000.000 y preferi-
blemente entre 500.000 y 1.200.000. En este procedimiento
preferido, el pH del fluido acuoso es controlado para permi-
tir un mezclado uniforme y sencillo del polímero en el flui-
do acuoso. La viscosidad aumenta gradualmente para provocar
25 el mezclado uniforme pero al mismo tiempo conseguir la vis-
cosidad necesaria para suspender las partículas de sílice
y las composiciones de resina epoxi a medida que son agregadas.

30 Después de que las partículas de arena y la composi-
ción de resina epoxi se han mezclado bien con el fluido acuo-

1 so gelificado, se agrega una composición rompedora. La mez-
cla total se bombea al lugar deseado ya sea detrás de las
perforaciones o en una cavidad o espacio vacío adyacentes
al pozo y a la formación que ha de ser consolidada. Los me-
5 canismos de rotura del gel deben ser cronometrados de acuer-
do con los tiempos de trabajo y requisitos de temperatura,
de manera que el gel acuoso se rompa inmediatamente después
de llegar al lugar deseado donde ha de ser depositada la
arena recubierta de resina. Esta rotura del gel acuoso inme-
10 diatamente después de la colocación facilita la separación
del fluido acuoso de la arena recubierta de resina, permi-
tiendo con ello la fácil expulsión del fluido acuoso a tra-
vés o alrededor de los tubos del pozo o forzando el fluido
acuoso a la formación. La rotura del gel acuoso inmediata-
15 mente después de la colocación también permite que las par-
tículas de arena recubiertas de resina se empaquen en estre-
cha proximidad y fuertemente unas contra otras en la forma-
ción, formando un muro poroso permeable más resistente. El
fraguado de la composición de resina epoxi también debe ser
20 cronometrado de manera que la resina epoxi se vuelva pegajo-
sa después de que las partículas de grava o arena se han co-
locado en el lugar deseado y se han obligado a juntarse en
un apretado paquete de manera que los granos de arena recu-
biertos hayan establecido el máximo contacto cuando la re-
25 sina se vuelve pegajosa y comienza a fraguar, produciendo
con ello un muro poroso permeable más resistente.

Un factor de la máxima importancia en el procedimien-
to y composiciones de esta invención es la capacidad de apli-
car a las partículas de arena suspendidas o in situ una com-
30 posición de resina epoxi en presencia de un fluido acuoso

1 gelificado que contiene un agente gelificante polimérico
neutro, tal como un polisacárido, como el ilustrado por un
polímero de hidroxietilcelulosa sustituida o un polímero de
5 goma guar sustituida. Esto se consigue mediante la composi-
ción particular que equilibra las características de adsor-
ción y recubrimiento de la composición de resina epoxi en
comparación con la del agente gelificante polimérico. Esto
es especialmente significativo ya que puede utilizarse agua
10 dulce, salmuera o agua de mar como fase acuosa. Aunque el
pH debe ser ajustado entre 4 y 7 aproximadamente, de acuerdo
con los agentes tensoactivos, los agentes de fraguado de la
resina epoxi y los sistemas rompedores utilizados, que tam-
bién depende de la temperatura, el procedimiento y las compo-
15 siciones son generalmente insensibles a las variaciones de
pH, temperatura y contaminantes dentro de los límites dados.
La capacidad para absorber y recubrir las partículas de are-
na con resina epoxi en presencia de los geles poliméricos
también hace posible proporcionar el tiempo de trabajo ne-
cesario y colocar las partículas recubiertas de resina en
20 el mismo fluido en el que son recubiertas las partículas
de arena. También son posibles otras ventajas adicionales
debidas al control del tiempo de rotura del gel acuoso y
al tiempo de fraguado de la composición de resina epoxi. El
control de estos factores permite formar la zona anular con-
25 solidada o muro de grava en un tiempo muy corto y fraguar
la resina dentro de un periodo de tiempo inferior a 24 horas,
requiriendo con ello un tiempo de cierre del pozo muy corto.
La resina epoxi adquiere una gran resistencia rápidamente,
30 dentro de un periodo de menos de 12 horas aproximadamente y
alrededor del 80 % de su resistencia de consolidación dentro

1 de unas 24 horas, proporcionando con ello un método, una
composición y una técnica de consolidación por grava sencill-
llos pero rápidos y eficaces. Con las composiciones y proce-
5 dimientos de esta invención, pueden utilizarse los aditivos
más convencionales y las etapas de proceso convencionales.
Como se ha señalado anteriormente, deben evitarse las emulsio-
nes de la composición de resina epoxi y el fluido acuoso ge-
lificado ya que esto impide el eficaz recubrimiento y colo-
cación de la composición de resina epoxi o de las partículas
10 de arena recubiertas con epoxi en el fluido acuoso gelifica-
do. Puede ser conveniente utilizar un prelavado para acondi-
cionar la formación para la consolidación in situ o para acondi-
cionar la formación adyacente al muro de grava para impe-
dir la contaminación, mantener una permeabilidad máxima o
15 tratar las partículas de la formación de manera que cualquier
acceso de resina lavada a través de la formación o bien no
se absorba o se absorba hasta el grado deseado para producir
la permeabilidad deseada. Análogamente, pueden utilizarse
lavados posteriores para garantizar una colocación uniforme,
20 consolidación uniforme y máxima permeabilidad del muro y de
la formación en tratamiento.

Los polímeros neutros o agentes gelificantes preferi-
dos para los fluidos acuosos de esta invención son polímeros
25 polisacáridos neutros con un peso molecular comprendido apro-
ximadamente entre 100.000 y 2.000.000 y preferiblemente alre-
dedor de 500.000 a 1.200.000. Estos agentes gelificantes de-
ben presentar un grado de sustitución adecuado para produ-
cir la solubilidad en agua deseada y ejercer el efecto geli-
ficante adecuado para producir un fluido acuoso gelificado
30 con una viscosidad de 30 cps como mínimo y preferiblemente de

1 unos 60 a 180 cps. Los agentes gelificantes adecuados han
sido descritos en la técnica anterior citada e incorporada
aquí por referencia y estos agentes gelificantes pueden ser
5 seleccionados y utilizados a la vista de la presente des-
cripción. Son agentes gelificantes especialmente preferidos
las clases de polímeros hidroxietilcelulósicos sustituidos
con óxido de etileno, que presentan un grado de sustitución
del orden de 1,5 a 3,5 aproximadamente. Un polímero debe
10 ser soluble en la fase acuosa hasta cierto punto para produ-
cir el efecto gelificante deseado. La cantidad de polímero,
el grado de sustitución y el polímero particular seleccio-
nado variarán con el fluido acuoso, los parámetros de apli-
cación y los otros aditivos seleccionados.

15 Análogamente, la mezcla óptima de agentes tensoacti-
vos para la adsorción y recubrimiento de la resina epoxi
sobre las superficies de sílice variará con los parámetros
de aplicación tales como pH, temperatura y otros componentes
presentes. Sin embargo, los agentes tensoactivos preferidos
20 son fundamentalmente lineales, con un peso molecular de
160 a 600 aproximadamente y conteniendo grupos de radicales
alquilo, arilo, hetero e insaturados, donde cada grupo o ra-
dical contiene alrededor de 2 a 12 átomos de carbono. Los
preferidos para la mayor parte de la mezcla tensoactiva uti-
lizada para controlar la adsorción y el recubrimiento de la
25 resina epoxi son los agentes tensoactivos catiónicos del
tipo de amina cuaternaria. El agente tensoactivo no catióni-
co también puede ser un agente tensoactivo de tipo amíni-
co pero debe ser de carácter global aniónico o no iónico.
Debe ser miscible con agua a la temperatura ambiente. Esta
30 mezcla de agente tensoactivo catiónico con una proporción

1 minoritaria de agente tensoactivo no catiónico puede ser mo-
dificada de acuerdo con el polímero gelificante y el fluido
acuoso seleccionados. El fluido acuoso puede ser selecciona-
do entre agua destilada, agua corriente, salmuera o agua de
5 mar, según las disponibilidades. Debe ser determinada la com-
patibilidad de cada uno de los componentes con todo el sis-
tema y todos los parámetros.

Para los muros de grava, las partículas de arena uti-
lizadas deben ser cuidadosamente clasificadas en cuanto al
10 tamaño, eliminándose todos los contaminantes que pudieran
interferir. El tamaño preferido debe estar comprendido apro-
ximadamente entre 10 y 60 mallas de la serie de tamices de
Estados Unidos, siendo los tamaños preferidos de 10-20, 20-
40 o 40-60, que se seleccionan para parecerse lo más posible
15 al tamaño de partículas de la formación y con una distribución
próxima a la del muro que ha de ser colocado.

La composición de resina epoxi para uso con esta
invención contiene una resina epoxi con un agente endurece-
dor. La clase preferida de resina epoxi es un tipo poliepó-
20 xido con un endurecedor de tipo amínico, como se describe
aquí. El endurecedor amínico también puede servir como agen-
te tensoactivo o incluso como agente tensoactivo catiónico
que contribuye al recubrimiento de la resina epoxi sobre las
superficies de sílice. Sin embargo, generalmente no ocurre
25 así. Los componentes opcionales son diluyentes, retardantes
o acelerantes. Los diluyentes preferidos son hidrocarburos
o hidrocarburos sustituidos en los que sea soluble la resina
epoxi y que sean por lo menos parcialmente solubles en agua.
Una clase preferida de diluyentes son los ésteres como aceta-
30 to de etilo, formiato de metilo, acetato de etilenglicol y otros

1 ésteres y éteres de bajo peso molecular, normalmente líquidos, incluidos los éteres de etilenglicol. Se prefieren los
ésteres que contienen grupos alquilo o arilo de unos 2 a
5 18 átomos de carbono por radical. Para las aplicaciones a
temperatura elevada, se prefieren los ésteres sustituidos
con puntos de ebullición más altos y velocidades de hidrólisis
más bajas. Los retardantes utilizados en la composición
epoxi de esta invención son ácidos o composiciones productoras
de ácido, algunas de las cuales también pueden servir
10 como diluyentes. Los retardantes también pueden ser por lo
menos parcialmente solubles en agua y solubles en la composición
de resina epoxi. El retardante debe seleccionarse para
producir la velocidad de hidrólisis o producción de ácido
deseadas, de acuerdo con la temperatura y los tiempos de trabajo
15 deseados. Los retardantes ácidos orgánicos de bajo peso
molecular son producidos preferiblemente por hidrólisis de
un compuesto orgánico con una constante de hidrólisis K
aproximadamente igual a 4×10^{-5} . El ácido producido por
hidrólisis debe contener por lo menos 2 átomos de carbono,
20 por ejemplo 2-5 átomos de carbono y preferiblemente 2-3 átomos
de carbono. La otra mitad del compuesto orgánico (es decir, éster o éter)
no debe interferir con el recubrimiento o fraguado de la resina y
preferiblemente actúa como diluyente de la resina. La otra mitad del
producto de hidrólisis
25 puede contener hasta 18 átomos de carbono. Los acelerantes
utilizados con la composición de esta invención son ácidos orgánicos
débiles con componentes adicionales solubles en agua. Estos compuestos
solubles en agua pueden ser sales orgánicas o inorgánicas de bajo peso
molecular, conteniendo
30 alrededor de 2 a 18 átomos de carbono, que son solubles en

1 agua y se dispersan fácilmente en el fluido acuoso gelifica-
do y son también por lo menos parcialmente solubles en la
composición de resina epoxi. Como ejemplos de diluyentes ci-
taremos el acetato de etilo, el éter monoalquílico de eti-
5 lenglicol (C_1-C_4), acetona y cetonas C_2-C_4 . Son ejemplos de
agentes endurecedores la mayoría de las aminas convenciona-
les, poliaminas, amidas y poliamidas conocidas por los exper-
tos en este campo. Como ejemplos de retardantes citaremos
los ésteres metílicos y etílicos de los ácidos alquílicos
10 de bajo peso molecular (C_2-C_3) y los ésteres de los diluyen-
tes antes citados. Son ejemplos de acelerantes los ácidos
salicílico, hidroxibenzoico, cítrico, fumárico, oxálico y
maleico.

15 Un componente esencial de la composición y procedi-
miento de esta invención es el rompedor del gel. El rompe-
dor del gel puede seleccionarse entre tres clases, de acuer-
do con la temperatura de aplicación, el tiempo de trabajo,
el pH, los límites de concentración y los contaminantes que
pudieran encontrarse. Estas tres clases son: (1) un rompedor
20 de tipo enzimático tal como celulosa para un agente gelifi-
cante celulósico sustituido, (2) un hidroperóxido orgánico
de bajo peso molecular, tal como hidroperóxido de ter-butilo
o un hidroperóxido de alquilo de unos 2 a 18 átomos de car-
bono y un agente tensoactivo que incluye aminas terciarias
25 y cuaternarias o (3) una combinación de un hidroperóxido
orgánico con una sal donadora de ion cúprico para aplicacio-
nes a baja temperatura y/o agentes tensoactivos que contie-
nen aminas terciarias y cuaternarias. Los peróxidos inorgá-
nicos convencionales no actúan con ciertas combinaciones de
30 agentes tensoactivos, agentes recubridores, endurecedores y

1 retardantes que son frecuentemente necesarios para obtener
las propiedades de recubrimiento y adsorción de las compo-
siciones y procedimientos de esta invención. Además, ciertos
contaminantes también pueden interferir con los agentes de
5 fraguado convencionales y algunos componentes que pueden
ser seleccionados para las composiciones de esta invención.
Pueden utilizarse algunos aditivos convencionales tales como
aditivos de tratamiento de arcillas como los descritos en
nuestra solicitud de patente estadounidense copendente núme-
10 ro de serie 725.068, presentada el 20 de Septiembre de 1976.

Una composición especialmente preferida de esta in-
vención utiliza un gel acuoso de HEC y una composición de
resina poliepóxida que puede ser utilizada a temperaturas
de unos 100 a 170°F (38 a 77°C) para una temperatura de
15 aplicación práctica ligeramente superior a unos 220°F (104°C).
Los geles acuosos preferidos aquí descritos se formulan para
producir un tiempo de trabajo o para romper el gel acuoso
dentro de un periodo de aproximadamente 1,5 a 2 horas. El
catalizador o endurecedor epóxido preferido para uso con la
20 resina epoxi preferida y otros aditivos es la metilendiani-
lina. También pueden utilizarse otros endurecedores, como
se indica aquí. Se prefiere un acelerante como ácido sali-
cílico con la metilendianilina, a temperaturas de 240°F
(60°C) y más bajas. También se prefieren los agentes tenso-
25 activos y silanos con función amino para promover la adsor-
ción de resina y su recubrimiento sobre la arena en presen-
cia del gel HEC. Para retardar el fraguado de la resina epo-
xi, puede utilizarse ácido acético a temperaturas más altas.
También pueden utilizarse el acetato de etilo y los ésteres
30 de punto de ebullición más alto, como el diacetato de etilen

1 glicol. Otros ésteres que pueden utilizarse son los ésteres
metílicos de los ácidos acrílico y fumárico y ácidos orgá-
nicos de fuerza similar, que presentan cierta solubilidad
5 en agua y cierta solubilidad en la composición de resina
epoxi. El diacetato de etilenglicol puede utilizarse para
prolongar el tiempo de trabajo de la resina catalizada con
metilendianilina a temperaturas de unos 170°F (77°C) y más,
ya que el diacetato tiene un punto de ebullición superior
a unos 300°F (149°C) mientras que el éster acetato de etilo
10 tiene un punto de ebullición de unos 160°F (71°C). El flui-
do acuoso preferido para dispersar la arena y la resina epo-
xi de esta invención puede contener alrededor de 2 a 10 %
y preferiblemente de 5 a 10 % de una sal alcalina o alcali-
lino-térrea, como los haluros y un haluro amónico como el
15 cloruro amónico. Además, puede utilizarse agua de mar si se
tiene cuidado de evitar la precipitación de calcio con algu-
no de los componentes del sistema. Las sales que pueden en-
contrarse en el gel acuoso son cloruro sódico, cloruro cálcico,
cloruro potásico, bromuro cálcico, cloruro amónico y
20 agentes reguladores del pH como ácido fumárico y carbonato
amónico. El gel acuoso es preferiblemente tamponado de mane-
ra que el pH esté comprendido aproximadamente entre 6 y 7
para que el tiempo de rotura del gel y el tiempo de endure-
cimiento de la resina epoxi puedan ser más fácilmente prede-
25 cibles.

Los agentes tensoactivos catiónicos y la mezcla de
agentes tensoactivos de esta invención deben encontrarse en el
fluido acuoso en una proporción de hasta aproximadamente
1-1/2 % o por lo menos en una proporción suficiente para re-
30 cubrir las superficies de sílice de las partículas de arena.

1 y saturar el gel acuoso. La cantidad mínima de agente tenso-
activo catiónico en el fluido acuoso debe ser alrededor de
5 1,8 a 2,5 g de agente tensoactivo catiónico por cada 1800 g
de arena de 40-60 mallas. Una cantidad de agente tensoactivo
catiónico insuficientes para cubrir totalmente las superficies
de sílice da lugar a una pérdida de la resistencia de conso-
lidación del muro consolidado. Análogamente, la mezcla de
agentes tensoactivos catiónicos y no catiónicos es crítica
10 en la presencia de agentes gelificantes poliméricos que
absorben o actúan como coloides en presencia de partículas
de sílice. La mezcla de agentes tensoactivos debe contener
como mínimo alrededor de 20-25 % de agente tensoactivo ca-
tiónico y hasta alrededor de 60-75 % de agente tensoactivo
15 catiónico o presentar una relación preferida de agente ten-
soactivo catiónico a no catiónico de 2 a 3 aproximadamente.
Con el agente gelificante polimérico acuoso y los agentes
tensoactivos catiónicos, ciertos agentes despumantes fos-
fóricos orgánicos y otros aditivos similares que son humec-
tantes, interfieren con la acción de recubrimiento y por
20 lo tanto no pueden ser utilizados. Puede emplearse un agen-
te despumante del tipo de silicona o de polipropilenglicol.
Los componentes, la etapas y las condiciones que pueden uti-
lizarse con las composiciones y procedimiento de esta inven-
ción a la vista de esta descripción están descritas y deta-
25 lladas en las siguientes referencias:

Patente estadounidense 2.512.338 de Klug y colabora-
dores.

Patente estadounidense 2.801.218 de Menaul

Patente estadounidense 3.100.527 de Hilton, Jr.

30 y colaboradores.

1 Patente estadounidense 3.123.137 de Young y colaboradores.

Patente estadounidense 3.167.510 de Alter

Patente estadounidense 3.199.590 de Young

5 Patente estadounidense 3.416.601 de Young y colaboradores.

Patente estadounidense 3.419.073 de Brooks, Jr.

Patente estadounidense 3.424.681 de Stanford

Patente estadounidense 3.483.121 de Jordan

10 Patente estadounidense 3.621.915 de Bruist y colaboradores.

Patente estadounidense 3.625.287 de Young

Patente estadounidense 3.719.663 de Klug

15 Patente estadounidense 3.776.311 de Carnes y colaboradores.

Patente estadounidense 3.827.898 de Podlas

Patente estadounidense 3.898.165 de Ely y colaboradores.

Patente estadounidense 4.000.781 de Knapp

20 Patente estadounidense 4.042.032 de Anderson y colaboradores.

Artículos:

25 Copeland, C.T. y McAuley, J.D.: "Sand Control by the Use of an Epoxy-Coated High-Solids Content Gravel Slurry", SPE 4553, SPE of AIME, Las Vegas, Nev., 30 de Septiembre-3 de Octubre, 1973.

Hamby, Jr., T.W. y Richardson, E.A.: "New Sand Control Process Works Well in Dirty Sands", World Oil, Junio 1968, págs. 81-84.

30 Knapp, Randolph H., Planty, Roger, y Voiland, Eugene J.:

1 "A Gravel Coating Aqueous Epoxy Emulsion System For
Water-Based Consolidation Gravel Packing: Laboratory
and Field Application", SPE 6177, SPE of AIME, New
Orleans, La. 3-6 Octubre de 1976.

5 Lee, H y Neville, N.: Handbook of Epoxy Resins, "Primary
Aromatic Amine Hardners", Capítulo 8, McGraw-Hill,
New York, N.Y., 1967.

10 Lybarger, J.H., Scheuerman, R.F. y Willard, R.O.: "Water
Base, Viscous Gravel Pack System Results in High
Productivity in Gulf Coast Completions", SPE 4774,
SPE of AIME, New Orleans, La., 7-8 Febrero 1974.

McCaughey, T.V: "Backsurging and Abrasive Perforating to
Improve Perforation Performance", J.Pet.Tech. (Octu-
bre 1972), págs. 1207-12.

15 Michaels, Alan S.: "A Low Cost Construction Material", Ind.
& Engr. Chem., vol. 52 (9), (Septiembre 1960), págs.
785-788.

20 Murphey, J.R., Bila, V.J. y Totty, K.: "Sand Consolidation
Systems Placed with Water", SPE 5031, SPE of AIME,
Houston, Texas (6-9 Octubre de 1974).

National Bureau of Standards: International Critical Tables
of Physics, Chemistry, and Technology, Vol. VII
(McGraw-Hill, 1930), pág. 130.

25 Sparlin, Derry D.: "Pressure-packing Technique Controls
Unconsolidated Sand", The Oil and Gas Journal, 18
de Octubre de 1971, págs. 57-62.

Saucier, R.J.: "Considerations in Gravel Pack Desing",
J.Pet.Tech., Febrero 1974, págs. 205-212.

30 Los artículos, patentes y otras referencias descri-
tos y citados aquí se incorporan por referencia en el grado

1 necesario.

DESCRIPCION DE LOS PRODUCTOS QUIMICOS

Resinas epoxi y endurecedores

5 Epon 828 - un producto Shell Chemical; una resina epoxi de condensado de epiclorhidrina y bisfenol A con una viscosidad de unos 150 poises. Epon 828 se utiliza cuando se desea una buena estabilidad con la temperatura y resistencia química.

10 Epon 820 - una resina Shell Chemical similar a la Epon 828 pero diluída con éter fenilglicidílico para reducir la viscosidad a unos 60 poises.

Epon 815 - una resina similar a la Epon 828 pero diluída con un éter alifático diglicidílico para reducir la viscosidad a 6 poises aproximadamente.

15 Los diluyentes empleados en Epon 820 y Epon 815 son ambos reactivos; es decir, reaccionan también con el endurecedor y conducen a un producto final de peso molecular más bajo. El diluyente utilizado en la resina 820 es además un reactivo monofuncional, por lo tanto termina una cadena de reacción cuando reacciona. Aunque el diluyente de la resina 815 es difuncional, es esencialmente alifático. En general no se cree que los epóxidos alifáticos tengan la estabilidad térmica y la resistencia química de los productos resinosos aromáticos.

25 Ciba Araldite 6010 y Celanese Epi-Rez 510 son resinas epoxi comerciales aunque muy similares al Epon 828.

30 Araldite 6005 es una resina similar al Araldite 6010 pero de peso molecular mucho más bajo, dando lugar a una viscosidad de unos 80 poises. Aparentemente no es un Araldite 6010 diluído.

1 Shell Hardener F-2 - un producto de condensación de epiclorhidrina, bisfenol A y un exceso de etilendiamina (EDA). El producto se describe como un "aducto" resinoso con grupos amino terminales.

5 Shell Hardener F-5 - un producto similar a F-2 pero de peso molecular más alto y reactividad más baja. Los tiempos de fraguado son más largos con el F-5.

10 Shell Catalyst Z - una mezcla eutéctica de aminas aromáticas primarias, metilendianilina (cl) y metafenilendiamina. En general se cree que las aminas aromáticas requieren para fraguar una temperatura más elevada de las formulaciones más "activas" pero conducen a productos con mayor estabilidad térmica que la mayoría de los epóxidos fraguados con aminas alifáticas. El Catalizador Z ha sido probado hasta 160°F (71°C).

15 Endurecedor Ciba 9130 - una mezcla de agentes poliamídicos de fraguado que es un producto de condensación de diaminas y diácidos insaturados.

20 Versamid 140 - un agente poliamídico de fraguado, producto de condensación de diaminas y diácidos grasos insaturados.

25 Endurecedores Anchor LO y Anchor LOS - productos de condensación de aminas aromáticas con ácidos grasos. El producto LO se recomienda para fraguados a temperatura ambiente, las mezclas de LO y LOS se recomiendan para temperaturas de hasta 100°C a las cuales se recomienda LOS al 100 %. El producto LO contiene algo de ácido salicílico.

MDA - metildianilina.

30 DMP-30 - tri-dimetilaminometilfenol (o,o,p) es un endurecedor epoxi con grupos funcionales amino y un hidró-

1 geno muy ácido. Habitualmente se utiliza como acelerante a
temperaturas más bajas. El DMP-30D es un éster hexanato de
etilo. DMP-30 para aplicaciones a temperatura elevada.

5 Agentes tensoactivos

I. Este agente tensoactivo catiónico permite el re-
cubrimiento de la resina epoxi sobre la arena dispersada en
gel de HEC. Es un imidazoleno u oxazolina de ácido graso
disustituído con anillos aromáticos que contiene nitrógeno
y oxígeno y 2 átomos de nitrógeno en el anillo de 5 miembros
10 Por lo menos hay un doble enlace carbono-nitrógeno.

II. Se trata de una mezcla de agentes tensoactivos
catiónicos y no iónicos, que es una poliamina compleja par-
cialmente cuaternizada mezclada con un ácido graso etoxila-
do en una solución hidroalcohólica, donde los ácidos grasos
15 contienen alrededor de 18-20 átomos de carbono. Véase la
patente estadounidense 3.424.681 de Stanford.

III. Este agente tensoactivo es una mezcla de ami-
nas parcialmente cuaternarias y una solución hidroalcohóli-
ca de cloruro de alcoxi-hidroxi-alquil-amonio de ácidos
20 $C_{12}-C_{14}$ con dos o más grupos alquilo y alcoxi de 1 a 4 átomos
de carbono.

IV. Este agente tensoactivo es una sal sódica de
un ácido graso C_{12} insaturado.

25 V. Se trata de una mezcla de agentes tensoactivos
catiónicos a base de aminas cuaternarias de sales de ácidos
alquilarilsulfónicos y grasos o aminoácidos grasos con po-
liésteres resinosos etoxilados en disolventes alcohólicos
y aromáticos.

30 VI. Agentes tensoactivos catiónicos a base de aminas
cuaternarias, obtenidos a partir de un material crudo "pesado".

1 VII. Este agente tensoactivo es una poliamina con cierto carácter cuaternario, utilizada en aplicaciones de alquitrán para carreteras, con un peso molecular de 2000 aproximadamente.

5 VIII. Este agente tensoactivo es una solución en alcohol e hidrocarburos de una mezcla de un cloruro de alquilamonio y cloruro de dialquildimetilamonio, donde los radicales alquilo son restos de ácidos grasos insaturados C₁₆-C₂₀.

10 IX. Este agente tensoactivo es una solución hidroalcohólica de cloruro de dimetildicocoamonio cuaternizado.

X. 15-N - Una solución alcohólica de alquilarilaminas cuaternarias.

15 XI. Este agente tensoactivo es una solución aromática de aminas, no iónicos, ácidos grasos y alcoholes acetilénicos que no están cuaternizados, donde el ácido graso y los grupos alquilo contienen alrededor de 8 a 20 átomos de carbono.

20 XII. Este agente tensoactivo es una polietilenamina con un peso molecular de 8000 aproximadamente.

Agentes copulantes:

Silane A-1120 - Un producto de la Unión Carbide; n-γ-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano.

Silane Y-5163 - Un producto de la Dow Corning.

25 Silane A-187 - Un producto de la Unión Carbide.

Rompedores de gel

Enzima - un rompedor de enzima oxidasa utilizado por debajo de 120°F (49°C). Empleado en solución acuosa al 1,0 % salvo indicación en contrario.

30 SP - persulfato sódico (Na₂SO₅) que puede sustituir

1 en general al persulfato amónico (AP) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5]$.

TBH - hidroperóxido de ter-butilo $[(\text{CH}_3)_3\text{-COOH}]$ es miscible con agua hasta aproximadamente el 70 % en peso.

CONDICIONES DE LOS ENSAYOS

Tiempos de rotura:

5 Los tiempos de rotura se determinaron con un gel en HEC corriente de 80 libras por 1000 galones (9,6 kg/1000 litros) (preparado empleando agua de mar sintética conteniendo 2 % en peso de NH_4Cl y calentando a las temperaturas indicadas). Estos tiempos, para la mayoría de las aplicaciones dentro del pozo, puede esperarse que sean algo más largos ya que los geles son bombeados a gran velocidad. El calentamiento de los geles desde la temperatura de la superficie a la de la formación es por lo tanto retrasado hasta después de haberlos colocado en la formación. Sin embargo, incluso en formaciones a 220°F (104°C), se ha calculado que la temperatura del gel no llega a los 170°F (77°C) en el momento en que llega a la formación. En muchos casos, las formaciones pueden haber sido enfriadas por pérdida de grandes volúmenes de fluido antes de colocar la suspensión de resina-arena-gel. La colocación de la suspensión y su composición deben ser calculadas para tener en cuenta ese tipo de variables. La acción rompedora del gel es retardada en la suspensión de resina epoxi-arena-gel en comparación con el caso de utilizarla en gel puro.

Relaciones de resina a arena:

25 Una relación recomendada de composición de resina a arena es de 3/4 galones por saco (100 libras) de arena (6,2 litros/100 kg) (límite inferior 0,4 galones/100 libras de arena (3,3 litros/100 kg) y límite superior que depende del

1 fin pretendido, v.g. obturación)..

La resina adecuada es la suficiente para recubrir la arena y producir una resistencia de consolidación adecuada. El agente de fraguado, los acelerantes y los retardantes deben ser agregados a la resina inmediatamente antes de su uso. Es necesario mezclar íntimamente la arena, la resina y el gel.

5 Ensayos de recubrimiento con la resina:

10 Para la mayoría de los ensayos, se preparó un gel de HEC de 80 libras/1000 galones (9,6 kg/1000 litros), por adición de 20 g de KCl y 9,6 g de HEC a 1 litro de agua corriente. Después se agregó al gel el agente tensoactivo evaluado, habitualmente en una proporción del 1 % en volumen. A continuación se agregó arena de Ottawa de 40-60 mallas. Para estos ensayos iniciales, se utilizaron 100 g de arena y 100 cm³ (cc) de gel (con agente tensoactivo agregado) (alrededor de 8 libras/galón). Después se añadieron 15 10 cc de la formulación de resina sometida a evaluación y se agitó bien (alrededor de 1,25 galones/saco de arena). A 20 continuación se observan los resultados y se registran. Se realizaron dos ensayos en los cuales la resina se agregó al gel antes que la arena.

Aguas adecuadas para la preparación de los geles acuosos:

25 En la preparación de los geles HEC puede utilizarse agua dulce filtrada, agua de bahía y agua de mar con sales adicionales agregadas. Se ha encontrado adecuada una proporción de 5 a 10 % de NaCl, 2 % de KCl y 2 % de NH₄Cl, especialmente cuando estas sales se agregan a una salmuera marina sintética.

1 Arenas de relleno:

5 Pueden emplearse las arenas de relleno recomendadas para otras consolidaciones, siendo preferidos los tamaños de 20-40 y 40-60 mallas. Pueden esperarse mayores resistencias a la compresión empleando las arenas de relleno más pequeñas.

10 Ensayos en el consistómetro:

15 Se desarrolló un tiempo de trabajo de unas 2 horas a la temperatura de aplicación. Esto se consiguió ensayando el tiempo de trabajo de la resina, arena y gel (en realidad se utilizó una suspensión de 12,5 libras/galón, 1,46 kg/litro) en un consistómetro de cemento.

20 El gel se preparó inicialmente mezclando agua corriente, las diversas sales y después la HEC en una mezcladora Waring. Las mezclas de sales marinas más el cloruro amónico generalmente dieron un pH de 6,8 aproximadamente, lo que permitió unos 15 minutos a la temperatura ambiente para mezclar. Así, para la mayoría de los ensayos, no fué necesario tamponar repetidas veces la solución.

25 Ensayos en el consistómetro:

30 Para la mayoría de los ensayos se realizó una formulación de gel normalizada. Estaba constituida por una solución de agua corriente al 2 % de KCl gelificada con 80 libras/1000 galones de HEC (9,6 g/litro). Las proporciones normalizadas de materiales utilizadas en los ensayos fueron de 250 cc del gel de base, 450 g de arena de Ottawa de 40-60 mallas (aproximadamente 15 libras/galón de vehículo), 45 cc de mezcla de resina-endurecedor (aproximadamente 1,25 galones de resina/saco de arena). Los componentes resinosos se pesaron en la formulación. Se prepararon soluciones de

1 reserva (1M y 0,1M) de FeCl_3 , CuCl_2 y TBH y se determinó la
concentración del gel final mediante la dilución aproxima-
da de estas soluciones en la mezcla de gel 250. El agente
tensoactivo se agregó en general en una proporción del 1 %
5 en peso a la resina y 0,4 % en volumen (1 cc en 250 cc de
gel) en el fluido portador. El volumen final de la suspen-
sión de la mezcla anterior era próximo a 650 cc, suficien-
te para llenar los vasos del consistómetro por encima de la
parte superior de las paletas.

10 El consistómetro se calentó a velocidad máxima,
aproximadamente $3^\circ\text{F}/\text{minuto}$ ($1,7^\circ\text{C}/\text{minuto}$). Así, la tempera-
tura de ensayo de 150°F ($65,5^\circ\text{C}$) utilizada para la mayoría
de los ensayos se alcanzó dentro de un periodo de 30 minutos.
El contenido del aparato se agitó continuamente durante este
15 tiempo y durante hora y media más, después se observó el
gel y se realizó la consolidación experimental empleando la
suspensión del vaso. Estas consolidaciones experimentales
se fraguaron después durante 2 días a 160°F (71°C). Los en-
sayos del tiempo de trabajo en el consistómetro a 120°F
20 (49°C) y a 180°F (82°C) se calentaron a la misma velocidad
y las consolidaciones realizadas a partir de la suspensión
resultante se fraguaron a 120°F (49°C) y 180°F (82°C) res-
pectivamente.

25 Los ensayos se dieron por terminados cuando el par
de torsión marcado por el agitador ascendió 3 unidades por
encima del mínimo registrado para el ensayo, o al cabo de
2 horas. La rotura del gel ejercía poco efecto sobre la lec-
tura de la viscosidad del vaso indicada; la pegajosidad de
la arena recubierta de resina que entraba en un fraguado de
30 "fase B" era la causa del aumento indicado del par de tor-

1
5
sión. Así, los tiempos máximos de bombeo o trabajo registra-
dos para los ensayos de menos de 2 horas son el tiempo máxi-
mo de trabajo de la resina en esas condiciones. Las varia-
ciones en las formulaciones del gel tienen poco efecto sobre
el tiempo de trabajo útil de la resina.

Formulaciones de resina:

Formula- ción de resina	Producto químico sobre el material	Partes en peso
10 A (básica o normalizada)	Resina Epon 828	112,5
	Acetato de etilo	37,5
	Metilendianilina	31,0
	Silane A-1120	1,5
	Agente tensoactivo II	1,0
15 B	Formulación de resina "A" y ácido acético glacial	10,0
	C	Formulación de resina "A" y ácido salicílico
20 D	Formulación de resina "A" y ácido salicílico	3,0
	E	Formulación de resina "A" y diacetato de etilengli- col para temperaturas superio- res a unos 160°F (71°C)
25 F-5	Epon 828	135,0
	Acetato de etilo	15,0
	Silane A-1120	1,5
	Agente tensoactivo II	1,0
	Endurecedor Shell F-5	60,0

30

1 Formulación básica del gel y relaciones de los componentes:

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Comentarios</u>
Agua	1000,0	Ajustar el pH a menos de 7 con ácido fumárico
5 HEC	9,6	Agitar hasta que se forma el gel (gel de 80 litros/1000 galones, 9,38 kg/1000 litros)
Agente tensoactivo II	4,0	
Productos químicos rompedores (para cada ejemplo)		

10 Los productos químicos rompedores no se agregan hasta que la resina y la arena se han mezclado con el gel. El sistema puede ser trabajado con la resina y la arena agregadas en cualquier orden; sin embargo, se ha preferido agregar primero la arena debido al aspecto de la suspensión resultante. Salvo indicación en contrario, se utilizó para 15 los ensayos el gel de la Formulación A. (o gel de 80 libras/1000 galones, 9,6 kg/1000 litros).

Formulaciones de gel:

20 Formulación de gel "A" - igual a la formulación básica anterior

Formulación de gel "B"

25 Se agregan 43 g de sal marina sintética al agua corriente y se agita antes de agregar la HEC en la formulación "A". El agente tensoactivo se agrega después de la formación del gel.

Formulación de gel "C"

30 Se agregan 20 g de cloruro potásico al agua corriente antes de la adición la HEC. La formulación es por lo demás similar a la "A".

1 Formulación de gel "D"

Se agregan 20 g de cloruro amónico al agua corriente así como 43 g de sal marina (Formulación "B").

5 Formulación de gel "E"

Se añaden 43 g de sal marina y 20 g de cloruro amónico a 1 litro de agua corriente. Después se añaden a la solución 0,2 g de ácido fumárico, disminuyendo el pH a 3 aproximadamente. A continuación se dispersan en la solución 9,6 g de HEC (en una mezcladora Waring) y el pH se lleva de nuevo a 7 por adición de $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$. Esta solución se gelifica después en unos 15 minutos adicionales. Se agregan a la mezcla 4 cc de agente tensoactivo II después de la gelificación.

10 Formulación de gel "P"

15 Se prepara un gel similar a la Formulación "D", es decir, se añaden agua marina y cloruro amónico al agua corriente y después se agregan HEC y agente tensoactivo II. Después de la gelificación, se añaden 20 cc de una solución tampón de fosfato a 1 litro de gel. El tampón de fosfato
20 contiene Na_2HPO_4 0,5M y NaH_2PO_4 0,5M. Esta solución da un pH del orden de 6,5 pero la precipitación de fosfatos de calcio conduce a un pH inferior al esperado.

25 Formulación de gel "HA"

Se prepara un gel similar a la Formulación "D", es decir sal marina y cloruro amónico agregados al agua corriente, seguido de HEC y agente tensoactivo II. Después de la gelificación, se agregan 20 cc de una solución tampón de acetato a 1 litro de gel. La solución tampón de acetato es una mezcla de NaOAc 0,5M y HOAc 0,5M, con un pH tamponado
30 de 4,8 aproximadamente. Esta solución se utilizó después de

1 observar las problemas de precipitación de fosfato cálcico
en algunos de los últimos ensayos.

ENSAYOS DE CONSOLIDACION

5 En todos estos ensayos, el gel se mezcló habitualmen
te en cantidades de 1 litro y después de la adición del tam
pón y del agente tensoactivo II, el gel se tomó en porciones
de 300 cc, se mezcló con 450 g de arena de Ottawa de 40-60
10 mallas, a continuación se agregaron 30 cc de resina (alre
dedor de 3,4 galones de resina por saco de arena) y se agitó
bien antes de agregar los rompedores químicos. A continua
ción se introducen unos 600 cc de esta suspensión en el va
so de un consistómetro y el resto en un frasco de 6 onzas
(177 cc) provisto de tapa. El frasco se introdujo directa
15 mente en el baño térmico y se observó la rotura del gel en
el transcurso del ensayo. El vaso del consistómetro se intro
dujo en un consistómetro a la temperatura ambiente y la tem
peratura se elevó a una velocidad de 3°F por minuto (1,7°C/
minuto) hasta la temperatura final del ensayo (también la
temperatura del baño que contenía el frasco tapado). Se
20 observó si en el consistómetro se producía algún brusco aumen
to de viscosidad durante un periodo de hasta 2 horas, en cu
yo momento se abrió el vaso, se vertió la suspensión (no em
pacada) en un tubo de consolidación y el tubo se introdujo
en el baño de agua caliente a la misma temperatura. En raras
25 ocasiones se halló que el gel se había roto en el vaso del
consistómetro no habiéndolo hecho en el frasco tapado. Esto
se atribuyó a la agitación constante en el consistómetro.

Ensayos de rotura del gel y consolidación de la arena, 100
a 120°F (38 a 49°C)

30 Para estos ensayos, se utilizó la formulación de re-

1 sina "D", después de los primeros ensayos con la formula-
ción "F-5". La formulación de gel era también la "D", a ex-
cepción de algunos casos donde se utilizaron las formulacio-
nes "P" y "HA". El pH indicado habitualmente fué el resul-
5 tado del uso del tampón. En otros casos, se agregó un exce-
so de HCl o de NaOH para ajustar el pH aparente.

Ensayos de rotura del gel y consolidación de la arena, 120
a 140°F (49 a 60°C)

10 Para estos ensayos, se utilizó la formulación de re-
sina "C". Además, se utilizó una combinación de la mejor
concentración de la enzima para 120°F (49°C) y la mejor con-
centración de CuCl_2 y TBH a 140°F (60°C). La formulación
fué comprobada durante todo el intervalo y dió roturas rá-
pidas bastante constantes. El gel ensayado era generalmente
15 el "D".

Ensayos de rotura de gel y consolidación de la arena, 140
a 150°F (60 a 65,5°C)

20 Para estos ensayos no se utilizó ningún acelerante
ni retardante en la fórmula de la resina (Fórmula "A"). Los
tiempos de rotura con el cloruro cúprico y el TBH resulta-
ron similares a 150°F y 140°F (65,5 y 60°C) y por lo tanto
se utilizó la misma concentración de los dos en varios ensa-
yos, aunque se dejó fuera la enzima utilizada a temperatu-
ras más bajas y esto probablemente dió lugar a la similitud
25 de tiempos de rotura.

Ensayos de rotura de gel y consolidación de la arena, 150
a 170°F (65,5 a 77°C)

30 Para estos ensayos, se utilizó algo de diacetato de
glicol, Formulación "E". La mayoría de estos ensayos se rea-
lizaron con la formulación de resina "A" o "B". El ensayo

1 de la formulación "B" a las temperaturas más bajas indica que aunque se amplía el tiempo de trabajo cuando se libera el ion acetato, se obtiene el producto final de una arena consolidada.

5 Ensayos de resistencia a la compresión

10 Cuando las muestras parecen estar recubriendo bien en algunos de los ensayos de recubrimiento, se agrega 1 cc de solución de rompedor (TBH 0,1M o solución de SP al 10 %) a 100 cc de la suspensión y la mezcla se vierte en un tubo de consolidación (sin empacar). Estos tubos se introducen después en baños a 120°F y 160°F (49 y 71°C) y se determina la resistencia a la compresión un día más tarde.

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

15 El trabajo inicial con los endurecedores Shell F-2 y F-5 dió buenas resistencias a 100°F-120°F (38-49°C). Sin embargo, el catalizador parecía demasiado caliente, ya que las mezclas se hacían rígidas en 1,5 a 2 horas. Después de la adición de ácido acético para retardar el fraguado de la resina, lo que dió buen resultado, el sistema rompedor se volvió bastante errático, ya que aparentemente el ácido acético llevaba a la enzima rompedora al límite inferior de su intervalo de pH. Los ensayos realizados con CuCl_2 y TBH a 20 120°F (49°C) rompían bien en este tiempo.

25 Los ensayos realizados con el F-5 a 130°F y 140°F (54,4 y 60°C), después de la adición del ácido acético, rompían en la forma prevista. Se utilizó metilendianilina en todo el intervalo de temperaturas.

30 Los resultados indican que el ion cúprico funciona con el agente tensoactivo y el TBH. El tiempo de rotura con TBH, agente tensoactivo y nada de cobre depende de la canti-

1 dad de TBH presente y del agente tensoactivo. Cualquier li-
 gera adición de ion cúprico a estas soluciones aumenta la
 velocidad de rotura del gel espectacularmente. Los tiempos
5 de rotura con el rompedor SP (persulfato sódico) fueron in-
 hibidos por la mezcla de agentes tensoactivos. Una ligera
 adición de cobre aceleraba la rotura, aunque no tan espec-
 tacularmente como en el caso del sistema de hidroperóxido
 orgánico (TBH). El carácter fuertemente ácido de los endure-
 cedores Shell F-2 y Shell F-5 combinados con el ácido acéti-
10 co causó problemas con los rompedores. Se agregó un tampón
 al sistema gelificado (una mezcla de Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4) para
 ajustar el pH casi a neutralidad. Después se mantuvo el sis-
 tema tampón de fosfato para los ensayos a temperatura más
 alta. En el caso del agua de mar, el tampón de fosfato en
15 este sistema constituyó un problema.

 Se cambió de catalizador para temperaturas superio-
 res a 140°F (60°C), empleando metilendianilina. Puede uti-
 lizarse el mismo catalizador a temperaturas menores, hasta
20 de 100°F (38°C), siempre que se emplee un acelerante. El
 acelerante fué ensayado hasta 140°F (60°C). A 140°F (60°C),
 el acelerante reduce el tiempo de trabajo a 1 hora. Resultó
 evidente que el pH ejercía efecto. Sugiere que el pH debe
 ser del orden de 6,5 o menos. La razón de ello no es bien
 conocida; sin embargo, son posibles varias explicaciones.
25 La precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se hace inminente a pH 7; el
 hidroperóxido de ter-butilo puede ser ionizado en medios
 básicos o bien los agentes tensoactivos catiónicos pueden
 sufrir desplazamiento salino cerca del punto de neutraliza-
 ción. En cualquier caso, la posibilidad de predecir la rotu-
30 ra del gel es mayor a un pH de 6,5 aproximadamente o menos.

1 La rotura será ligeramente más prolongada a pH 6,5 que a 6,0.
Se observó la necesidad de aumentar el agente tensoactivo
en la gama de 140°F (60°C). Así, se recomienda de 0,45 a
5 0,5 % en el gel. La explicación del mecanismo del sinergis-
mo del Cu^{++} , agente tensoactivo II y TBH no es completamen-
te clara. Sin embargo, se realizaron las siguientes obser-
vaciones.

10 El TBH suele producir el desplazamiento salino de
otros componentes de la solución o su uso conduce a una tem-
peratura más baja a la cual la solución total se vuelve tur-
bia, es decir, a una temperatura de consoluta más baja para
el componente no iónico del agente tensoactivo II. La porción
catiónica del agente tensoactivo presumiblemente es después
15 solubilizada en las micelas (porción turbia) por encima de
esa temperatura hasta un punto de unos 170°F (77°C). Por en-
cima de este punto, parece que se separa la fase orgánica
en la solución que permanece de color blanco turbio. La fase
de material orgánico más oscura se recoge en la parte supe-
rior de la solución. Se supone que incluye al material catión-
20 nico.

La adición de CuCl_2 a la solución de TBH y agente
tensoactivo II por encima del punto de turbidez oscurece per-
ceptiblemente la solución, mientras que la adición de más
25 TBH empalidece la solución pero aumenta la turbidez. Se in-
terpreta que esto significa que el TBH aumenta la solubili-
dad de la porción catiónica en las micelas mientras que los
iones cúpricos aumentan su concentración en la fase mayor
por formación de un complejo. Sin embargo, todos los tres
deben encontrarse presentes para la rotura del gel a tempera-
30 turas bajas. Se ha observado poco sinergismo en solución por

1 debajo del punto de turbidez del sistema. Así, aunque es
aparentemente el agente tensoactivo catiónico el que acelera
al rompedor, es el agente tensoactivo no iónico el que de-
termina el punto de turbidez más bajo.

5

EJEMPLO 1

Se prepara una salmuera al 5 % de NaCl agregando
5 g de NaCl a 100 cc de agua corriente. Después se agrega
1 cc de agente tensoactivo sometido a evaluación y a conti-
nuación se añaden 100 g de arena de Ottawa de 40-60 mallas
10 mientras se mezcla bien con un agitador eléctrico. Después
de haber mezclado a fondo, se detiene el agitador y la are-
na se examina visualmente para observar si el agente tenso-
activo la ha recubierto. A continuación se continúa agitan-
do y se agregan a la mezcla 10 cc de una resina epoxi de ba-
15 se (Shell Epon 828). Se continúa agitando durante 3 minutos
más, después se interrumpe la agitación y se examina la are-
na de nuevo.

15

20

<u>Agente tenso</u> <u>activo ensa-</u> <u>yado</u>	<u>Recubrimien</u> <u>to con agen</u> <u>te tensoactivo</u>	<u>Recubrimiento</u> <u>con resina</u> <u>epoxi</u>
VIII	Sí	No
IX	Sí	Sí
X	Sí	Sí
I	Sí	Sí
VII	Sí	Sí

25

Los resultados anteriores sugieren que los agentes
tensoactivos catiónicos en general recubren a la arena en
presencia de agua (todos los anteriores son catiónicos).
Además, la implicación es que la mayoría de ellos provocan
el recubrimiento con la resina epoxi en presencia de agua.
30 La principal diferencia entre los agentes VIII, IX y X es

30

1 que los dos últimos son más fuertemente catiónicos.

EJEMPLO 2

5 A continuación se evaluó una serie de agentes tensoactivos más fuertemente catiónicos, especialmente con respecto al recubrimiento de la resina epoxi sobre la arena. El procedimiento utilizado fué similar al descrito en el Ejemplo 1. En este caso, sin embargo, se preparó un gel agregando al agua, después de la sal, 0,96 g de una HEC (hidroxietilcelulosa) y agitando el material durante una hora. 10 A continuación se agregó 1 cc de una solución al 1 % en peso de una solución rompedora enzimática y el gel se dejó aparte hasta que se rompió, es decir, hasta una viscosidad de 3 o menos. Después se agregó a la solución 1 cc de cada uno de los agentes tensoactivos sometidos a evaluación, seguido de la arena y finalmente la resina, en la forma descrita en el Ejemplo 1. 15

20 Ensayos realizados anteriormente indicaron que los agentes tensoactivos que no provocan la adsorción de la resina epoxi sobre la arena en presencia del gel roto tampoco provocan la adsorción sobre la arena en presencia del gel propiamente dicho. Se encontraron algunos agentes tensoactivos que parecían funcionar adecuadamente en presencia del gel roto pero no en el gel propiamente dicho.

25	<u>Agente tensoactivo</u>	<u>Observaciones sobre el recubrimiento</u>
	IV	Malo a medio
	V	Malo
	VI	Malo
	II	Excelente
	XI	Bueno a excelente
	XII	Malo
30	III	Bueno a excelente

1 Se repitieron los ensayos anteriores variando la
 formulación del agente tensoactivo II. Este agente tensoacti-
 vo es una mezcla de agentes catiónicos y no iónicos con pe-
 5 queñas cantidades de impurezas aniónicas presentes en la
 porción no iónica. Todos los agentes tensoactivos antes indi-
 cados son catiónicos, generalmente agentes tensoactivos po-
 licatiónicos.

10	Relación de por- ción catiónica a porción no iónica en el agente ten- soactivo	Recubrimiento observado so- bre arena en agua con el gel celulósico roto	Resistencia a la com- presión del consolida- do final realizado, psi (kg/cm ²)
	1:3	Malo a regular	590 (41,5)
	2:3 - II	Bueno a excelente	420 (29,5) (sin silano)
	2:3 - II	Bueno a excelente	1568 (110) (Sila- ne A-1120)
	1:1	Bueno a excelente	410 (28,8)
15	2:1	Bueno	320 (22,5)
	0:1	Bueno	ninguna resistencia
	IV	Malo	ninguna resistencia
	V	Malo	ninguna resistencia
	XI	Bueno a excelente	300 (21,5) (sin silano)
20	XI	Bueno a excelente	839 (59,0) Si- lane A-1120
	III	Bueno a excelente	775 (54,5) (Si- lane A-1120)
	I	Bueno	442 (31,1) (Si- lane A-1120)

25 Estos ejemplos indican que se requiere algo más que
 justamente un agente tensoactivo catiónico para recubrir la
 resina epoxi sobre la arena y que, además, los buenos valo-
 res finales de la resistencia de contacto de resina adsorbi-
 da - arena dependen de algunas otras características y no
 solamente del recubrimiento aparente del agente tensoactivo
 30 sobre la arena.

1
5
10
15
20
25
30

Las consolidaciones descritas se realizaron de la siguiente forma. Se agregó a la arena una mezcla de Epon 828, Shell Hardener F-5 y el agente tensoactivo sometido a prueba, en los ensayos de recubrimiento (100 partes en peso de Epon 828, 35 partes en peso de F-5 y 2 partes en peso de agente tensoactivo). Después de que la arena quedaba aparentemente recubierta, la suspensión se vertió en un tubo de ensayo que había sido previamente recubierto con un agente de desmoldeo y el tubo se introdujo en un baño de agua a 120°F (49°C) durante la noche. Al cabo de 24 horas de fraguado, se rompió el tubo de ensayo y se determinó la resistencia a la compresión de la arena consolidada.

Las observaciones realizadas sugieren que otra característica de un recubrimiento adecuado de la resina epoxi sobre la arena es la reducida dispersabilidad de la resina en agua. Es decir, el agente tensoactivo y la resina tienden a unirse entre sí en partículas mayores y adherirse durante más tiempo sobre la arena en los ensayos de recubrimiento cuando se obtienen resultados "malos", dando a la arena un aspecto recubierto irregular debido a la falta de extendido o nivelación. Los materiales catiónicos libres solos, por ejemplo el agente tensoactivo II, aunque provocan el recubrimiento en presencia de agua, también producen una dispersión uniforme muy fina de la resina en la fase acuosa. La resina epoxi sin los aditivos amínicos no presenta buena dispersabilidad en el agua. Deben evitarse las emulsiones.

La adición del agente tensoactivo no iónico ligeramente aniónico a la porción catiónica del agente tensoactivo II mejora sustancialmente los resultados finales de consolidación incluso aunque no mejore materialmente la uniformidad

1 del recubrimiento de agente tensoactivo y resina sobre la
arena. Se cree que el agente tensoactivo adicional puede
eliminar eficazmente las porciones catiónicas de la inter-
fase agua - resina epoxi y reducir así esta contribución a
5 la mejor dispersión de la resina en el agua.

El material agente tensoactivo VI es un material
resinoso con una adición de amina sustancial para formar el
agente tensoactivo. La mayor parte del otro material está
constituída por los aductos amínicos de agentes tensoactivos
10 insaturados polifuncionales que son después cuaternizados.
El agente tensoactivo II es la mezcla antes descrita. La
porción catiónica está constituída por un extremo hidrófobo
y un extremo hidrófilo adecuados, habitualmente un ácido car-
boxílico al que se han adicionado varios moles (2 a 10) de
15 óxido de etileno. Los grupos OH resultantes unidos a la por-
ción etoxilada de la molécula se hacen reaccionar después
con trietilendiamina en proporciones estequiométricas (o ca-
si), formando una amina cuaternaria y una amina terciaria
colgante. La porción catiónica del agente tensoactivo I es-
20 tá constituída por un grupo hidrófobo y el grupo hidrófilo
que es una imidazolina cuaternizada.

EJEMPLO 3

Se utilizan geles celulósicos en varias aplicacio-
25 nes diferentes en la industria del petróleo; por ejemplo,
como fluidos portadores en el empaado de arena y en la
fracturación. En estos dos casos, es conveniente romper el
gel latentemente después de que ha servido para el fin pro-
puesto de transportar los sólidos a su sitio. Esto se hace
actualmente mediante varios métodos. El pH del gel puede
30 ser reducido por adición directa de un ácido o por adición

1 de un material formador de ácido, de manera que el ácido se
forme más tarde bajo las condiciones de calor y tiempo reinan
tes en el fondo del pozo. Este método se utiliza habitualmen
te solo a temperaturas del orden de 200°F (93°C) o más, de-
5 bido al volumen de ácido requerido a temperaturas más bajas.
Otro método consiste en agregar un rompedor enzimático al
gel. Este método funciona bien con algunos geles celulósicos
a temperaturas de hasta unos 140°F (60°C) y preferiblemente
de hasta solo 120°F (49°C), ya que las enzimas son desnatu-
10 ralizadas a temperaturas más altas y pierden su eficacia.
Un tercer método consiste en agregar un material oxidante.
Este método es especialmente adecuado entre 120 y 200°F
(49 y 93°C) y algunos de los agentes oxidantes que han sido
utilizados son las sales sódicas y amónicas de persulfato
15 y diversos peróxidos e hidroperóxidos orgánicos como el hi-
droperóxido de ter-butilo (TBH).

Sin embargo, los rompedores oxidantes presentan
ciertos defectos que limitan su uso. Uno de los principales
es su incompatibilidad con los productos químicos que pueden
20 ser más fácilmente oxidados que el gel celulósico, por ejem-
plo Br⁻ en solución concentrada o aminas aromáticas terciaria-
rias que pueden estar presentes en los agentes tensoactivos,
en los compuestos de tratamiento de arcilla o en otros adi-
tivos del gel. Un ejemplo de estos aditivos es el agente de
25 fraguado amínico utilizado en algunas de las resinas epoxi
descritas en los ejemplos subsiguientes. Sin embargo, la
utilidad de esta parte de la invención no se limita a su
uso en combinación con las arenas recubiertas de resina
epoxi.

30 Para los ensayos que siguen, se preparó un gel HEC

1 de la siguiente forma. A 1 litro de agua corriente se añadie-
ron 41 g de sal marina sintética, 20 g de NH₄Cl y 9,6 g del
material HEC descrito en el Ejemplo 1. La solución se agitó
5 durante 30 minutos, al cabo de los cuales había gelificado
por completo. En este momento, el gel se dividió en partes
alícuotas de 100 cc y los aditivos se ensayaron por adición
de la cantidad indicada a una parte alícuota y colocando la
10 muestra de gel en un baño de agua a 160°F (71°C). Los ge-
les se consideraron rotos cuando alcanzaron una viscosidad
inferior a 10 cps, medida en un viscosímetro Fann 35 a
300 rpm. La viscosidad inicial era de 219 cps a 80°F (27°C)
y 260 cps a 160°F (71°C).

Rompedor agregado	Concentración de rompedor x 10 ⁻³ g	Aditivo ensayado en cc	Tiempo para la rotura
15 SP	1000	ninguno	20 minutos
AP	1000	ninguno	20 minutos
TBH	1000	ninguno	4 horas
TBH	100	ninguno	20 horas
20 SP	1000	agente tensoactivo XII	no se rompe
SP	1000	CaBr ₂ , 5 g	no se rompe
SP	1000	Shell F-5, 5 g	rotura parcial en 3 horas
SP	1000	Shell F-5, 5 g	2 horas
SP	1000	MDA, 5 g	no se rompe
25 TBH	100	Shell F-5, 5 g	rotura parcial en 20 horas
TBH	100	MDA, 5 g	no se rompe en 44 horas
TBH	100	CaBr ₂ , 5 g	no se rompe

30 Los datos anteriores ponen de manifiesto la incompatibilidad de los rompedores persulfato sódico y persulfato

1 amónico con algunos aditivos que pueden ser agregados a los
geles de HEC. El agente tensoactivo XII es un polímero algu-
nas veces agregado para el tratamiento de arena o arcilla
5 en los fluidos de perforación y en el empackado y fractura-
ción de arena. El CaBr_2 se utiliza para aumentar la densi-
dad del gel cuando se emplea en ciertas operaciones de tra-
tamiento de pozos a alta presión. Shell F-5 y la metilen-
imina son endurecedores de la resina epoxi. El rompedor oxi-
dante oxida al aditivo en lugar de al gel de celulosa, re-
trasando así o evitando la rotura del gel.

EJEMPLO 4

15 Mientras los rompedores de persulfato y el rompedor
de peróxido orgánico son ineficaces para romper los geles
en algunas de las circunstancias citadas, se ha encontrado
que estas soluciones pueden romperse predeciblemente emplean-
do combinaciones del hidróperóxido orgánico, un metal de tran-
sición y un complejo amínico.

Rompedor y concentra- ción utilizada x 10^3 g	Aditivo ensayado (1 cc por 100 cc de gel)	Tiempo de rotura
20 TBH 1000	CaBr_2	no se rompe
TBH 1000	ninguno	4 horas
TBH 1000	ninguno	
Agente tenso activo II 400		2 horas
25 TBH 1000		
Agente tenso activo II 400	ninguno	1 hora
CuCl_2 1,7		

30 Estos ensayos se realizaron a 140°F (60°C). El gel
estaba constituido por 1000 partes en peso de agua corrien-
te, 41 partes en peso de sal marina, 20 partes en peso de

1 NH_4Cl y 9,6 partes en peso de HEC. La concentración de los
rompedores de aditivos antes dada está calculada sobre la
base de 100 cc (aproximadamente 100 g) del gel anterior.

5 Por lo tanto, puede observarse un efecto sinérgico
en la combinación de estos tres elementos para romper los
geles de HEC. Además, se observa que esta combinación es
eficaz para romper los geles con algunos de los aditivos
para los que se ha demostrado anteriormente que no pueden
ser rotos predeciblemente utilizando los rompedores de per-
10 óxidos inorgánicos.

<u>Aditivo</u>	<u>Tiempo de rotura</u>
CaBr_2 (20 % en peso en el gel)	80 minutos
Ninguno	90 minutos
Agente tensoactivo XII (1 % en peso 15 en el gel)	90 minutos
Shell F-5 (1 % en peso en el gel)	90 minutos

Los ensayos anteriores se realizaron de nuevo a
140°F (60°C) empleando un gel similar al descrito en el
ejemplo anterior. En este caso, el rompedor se agregó direc-
20 tamente a 1 litro de gel, preparado mezclando 1000 partes
en peso de agua corriente, 41 partes en peso de sal marina,
20 partes en peso de NH_4Cl , 9,6 partes en peso de HEC, 3,3
partes en peso de TBH, 0,4 partes en peso de agente tenso-
activo II y 0,57 partes en peso de CuCl_2 .

25 Cuando se utilizan resinas epoxi en las aplicaciones
en campos petrolíferos surge un problema. En algunos casos,
el tiempo de trabajo para las formulaciones no es suficien-
temente largo. Es decir, aunque la formulación sea adecua-
da y los ensayos de laboratorio den consolidaciones de re-
30 sistencias y permeabilidades apropiadas, los problemas me-

1 cánicos asociados con el bombeo y la colocación del mate-
2 rial resinoso mientras se encuentra todavía en estado líqui-
3 do de baja viscosidad requieren que el tiempo durante el
4 cual la resina permanece manejable a temperaturas tan ele-
5 vadas sea mayor. Por ejemplo, industrialmente se realizan
6 algunos trabajos de consolidación con resina a razón de
7 1/4 barriles por minuto (bpm), utilizando tuberías de 4"
8 (10,2 cm), que es un tamaño standard. Esto significa que
9 se requieren 200 minutos para bombear la resina a 4500 pies
10 (135 m) a estas velocidades. El tamaño de los tubos y las
11 velocidades de bombeo pueden ser distintos de este caso
12 extremo; sin embargo, puede observarse que el problema de
13 tratar formaciones a 10.000 pies (3000 m) de profundidad,
14 donde la temperatura del fondo del pozo llega a unos 220°F
15 (104°C) pueden significar fácilmente unos tiempos de trabajo
16 superiores a los prácticos.

17 Este problema puede surgir en la consolidación
18 in situ de la arena de la formación, en la colocación de
19 un tapón de resina o un cierre del agua o en la coloca-
20 ción de arenas recubiertas de resina para formar un filtro
21 de arena cerca de la perforación o del área de producción
22 del pozo. El problema está relacionado con la formulación
23 de resina propiamente dicha y no con la colocación de
24 flúidos, ya sea aceite o agua, ni con la técnica o la inten-
25 ción de la aplicación.

26 Otra parte de este problema reside en la estimación
27 de la temperatura de tratamiento final (no necesariamente
28 la temperatura de la formación del fondo del pozo). Es el
29 problema de seleccionar una temperatura demasiado alta y
30 formular la resina para el tiempo de trabajo más largo po-

1 sible a esa temperatura, cuando la temperatura real es mu-
cho más baja que la temperatura supuesta. En este caso,
el tiempo de fraguado final de la resina se prolongará con
siderablemente, ya que esto es también función de la tempe-
5 ratura ambiente, posiblemente hasta el punto de que el po-
zo puede ser inadvertidamente puesto en producción o indu-
cirse otro flujo antes de que la resina haya endurecido,
conduciendo a una avería evidente en el trabajo de cual-
quier tipo.

10 Entonces existe la necesidad de formulaciones de
resina con la gama más amplia posible de temperaturas de
aplicación pero con un tiempo de trabajo suficiente en las
regiones superiores de estas gamas de temperatura y un fra-
guado suficientemente rápido en las regiones inferiores.
15 Estos límites están determinados por el tipo de tratamiento
y las condiciones del mismo y no pueden ser necesariamente
definidos con exactitud.

20 Un ácido como el ácido acético retarda el fraguado
en las resinas epoxi fraguadas con aminas. Así, es posible
prolongar el tiempo de trabajo de estas resinas a tempera-
turas elevadas aunque esta solución presenta el claro in-
conveniente de prolongar los tiempos de trabajo y fraguado
a las temperaturas más bajas. El uso de un éster del ácido
supera este defecto a las temperaturas más bajas. Eligiendo
25 un éster con una velocidad de hidrólisis que dependa de la
temperatura, se controla la concentración de ácido. A las
temperaturas más altas, donde las velocidades de hidrólisis
del éster son mayores, el ácido es producido en cantidad
suficiente para retardar el tiempo de espesamiento de la
30 resina y así prolongar el tiempo de trabajo de la resina

1 epoxi. A temperaturas más bajas, la velocidad de hidrólisis del éster es tal que la mayor parte de la amina ha reaccionado por completo con la resina epoxi antes de que se haya desprendido mucho ácido acético libre.

5 Ensayos del tiempo de gelificación de la resina

Formulación de resina (partes en peso)	Temperatura, °F (°C)	Tiempo de gelificación, minutos
Epon 828 112,5	-	-
MDA 31	-	-
10 Silane A-1120 1,5	80 (27)	> 600
	100 (38)	> 360
	140 (60)	120
	150 (65,5)	90
	160 (71)	< 45
	15 180 (82)	< 20

TABLA I

Diversos geles con formulaciones de epoxi-agua-gel

Gel y concentración, libras/1000 galones (kg/1000 litros), 2 % KCl	Tipo de gel	Observaciones
20 Guar sustituido 80 (9,6)	Adueto propflico de goma guar	Resultados similares a los de los geles HEC pero resistencias algo más bajas en las consolidaciones finales
25 HEC 80 (9,6)	HEC sustituida con óxido de etileno	Patrón para todos los ensayos registrados.

TABLA II

Efecto de los diversos componentes de la formulación epoxi sobre los rompedores oxidantes del gel de HEC a

160°F (61°C)

Ensayo n°	Componente agregado a la HEC	Rompedor del gel (0,1M)	Observaciones
1	Ninguno	TBH	Rotura casi completa en 20 horas
2	Epon 828 + 10 % acetato de etilo	TBH	No se rompe en 44 horas
3	Acetato de etilo	TBH	Se rompe en 20 horas
4	Endurecedor Shell F-2	TBH	Se separa en un gel rojo y otro sin romper en 20 horas
5	Agente tensoactivo II	TBH	Se rompe en 6 horas
6	Silane A-1120	TBH	Se rompe en 20 horas
7	Agente tensoactivo III	TBH	Se rompe en 20 horas
8	Endurecedor Anchor LOS	TBH	No se rompe en 44 horas
9	Shell Catalyst Z	TBH	No se rompe en 44 horas
10	Versamid 140	TBH	No se rompe en 44 horas
11	Agente tensoactivo I	TBH	No se rompe en 44 horas
12	Ninguno	SP	Se rompe en 20 minutos
13	Epon 828 (sin acetato de etilo)	SP	Se rompe en 20 minutos
14	Endurecedor Shell F-2	SP	Rotura parcial en 3 horas
15	Agente tensoactivo II	SP	Mala rotura en 20 horas.

TABLA II

ntes de la formulación epoxi sobre los rompedores oxidantes del gel de HEC a

160°F (61°C)

<u>Rompedor del gel (0,1M)</u>	<u>Observaciones</u>
TBH	Rotura casi completa en 20 horas
a TBH	No se rompe en 44 horas
TBH	Se rompe en 20 horas
-2 TBH	Se separa en un gel roto y otro sin romper en 20 horas
II TBH	Se rompe en 6 horas
TBH	Se rompe en 20 horas
III TBH	Se rompe en 20 horas
LOS TBH	No se rompe en 44 horas
TBH	No se rompe en 44 horas
TBH	No se rompe en 44 horas
I TBH	No se rompe en 44 horas
SP	Se rompe en 20 minutos
to de SP	Se rompe en 20 minutos
-2 SP	Rotura parcial en 3 horas
II SP	Mala rotura en 20 horas.

**POOR
QUALITY**

1 Los ensayos se realizaron empleando 100cc del gel de
HEC standard, 5 cc de una solución diluída de TBH 0,1M o
5 1 g de persulfato sódico (SP) y 5 cc del aditivo epoxi o
 agente tensoactivo sometido a ensayo. Después el tubo se
 introdujo en un baño a 160°F (71°C).

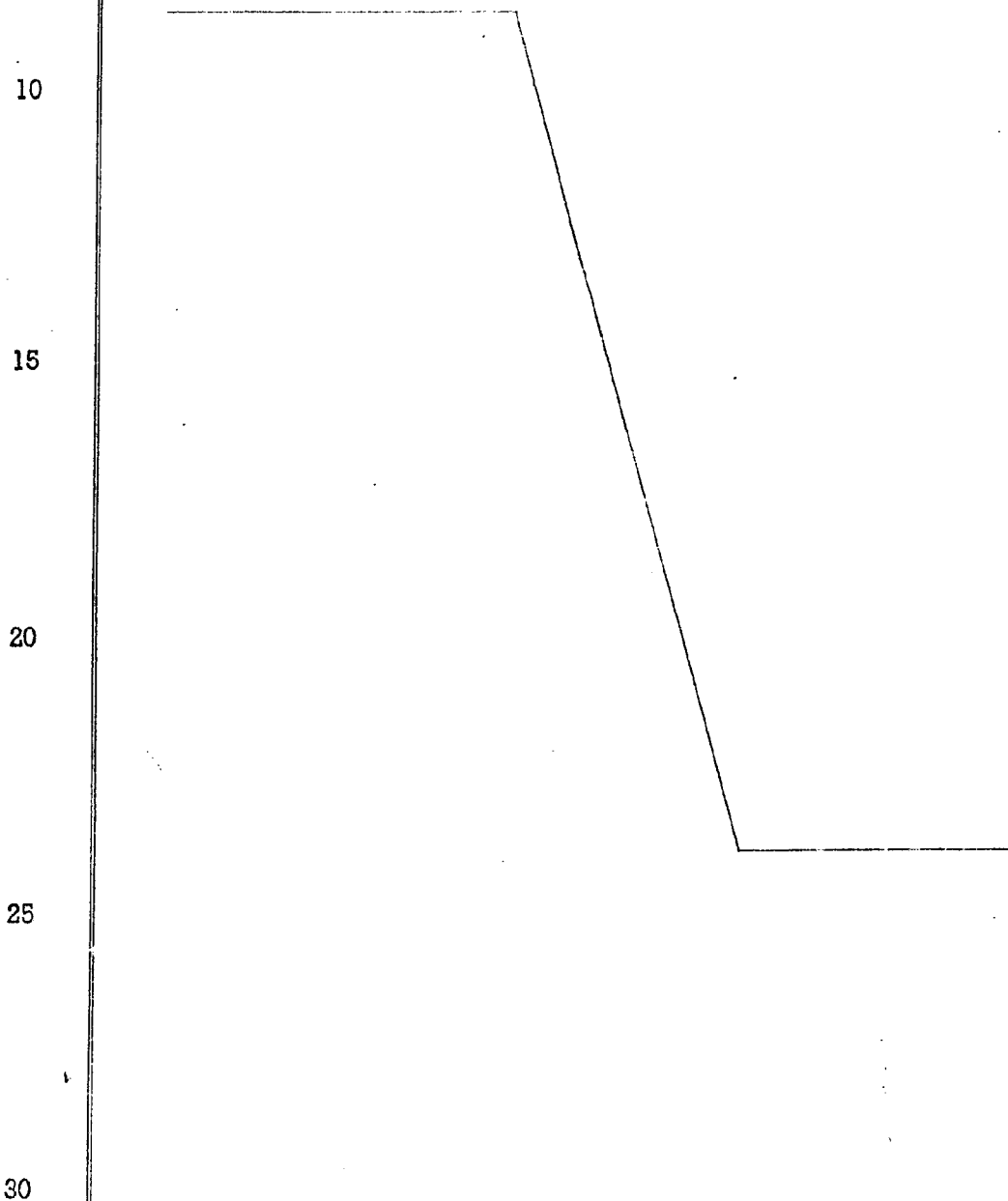


TABLA III

Interacciones de los agentes tensioactivos con los rompedores del gel de HEC

Agente ten- soactivo	Rompedor	Temperatura, °F (°C)	Observaciones
I	SP, AP	160 (71)	No se rompe utilizando la cantidad recomendada
II	SP, AP	160 (71)	No se rompe utilizando la cantidad recomendada
IV	SP, AP	160 (71)	No se rompe utilizando la cantidad recomendada
II	Enzima	120 (49)	Se rompe en 24 horas utilizando la cantidad re- comendada
IV	Enzima	120 (49)	Se rompe en 24 horas utilizando la cantidad re- comendada
VI	Enzima	120 (49)	Se rompe en 24 horas utilizando la cantidad re- comendada
XI	Enzima	120 (49)	No se rompe en 24 horas utilizando la cantidad recomendada
II	TBH	160 (71)	Se rompe en 20 minutos
XI	TBH	160 (71)	Se rompe en 20 minutos
IV	TBH	160 (71)	Condiciones similares a los dos casos anteriores. Sin embargo el gel no se rompe.

TABLA III

Sección de los agentes tensoactivos con los rompedores del gel de HEC

<u>Temperatura, °F (°C)</u>	<u>Observaciones</u>
160 (71)	No se rompe utilizando la cantidad recomendada
160 (71)	No se rompe utilizando la cantidad recomendada
160 (71)	No se rompe utilizando la cantidad recomendada
120 (49)	Se rompe en 24 horas utilizando la cantidad re- comendada
120 (49)	Se rompe en 24 horas utilizando la cantidad re- comendada
120 (49)	Se rompe en 24 horas utilizando la cantidad re- comendada
120 (49)	No se rompe en 24 horas utilizando la cantidad recomendada
160 (71)	Se rompe en 20 minutos
160 (71)	Se rompe en 20 minutos
160 (71)	Condiciones similares a los dos casos anteriores. Sin embargo el gel no se rompe.

1 El gel de 80 libras/1000 galones (9,6 kg/1000 litros)
se preparó agregando 20 g del KCl y después 9,6 g de HEC
al agua corriente contenida en una mezcladora Waring. Des-
pués de la formación del gel, la muestra se separó en par-
tes alícuotas de 100 cc y se agregó a cada una 1cc del agente
5 tensoactivo probado. Finalmente, se agregó la cantidad re-
comendada de rompedor a cada porción de 100 cc y los frascos
se taparon e introdujeron en el baño de agua apropiado pa-
ra su observación. Las cantidades recomendadas por cada
10 100 cc son: 3,5 mg de enzima a 120°F (49°C); 18 mg de SP a
160°F (71°C) y 18 mg de AP a 160°F (71°C). Estos rompedores
se agregaron disolviendo 1 g de los mismos en 100 cc de
agua corriente y después añadiendo la cantidad necesaria de
solución.

15 TABLA IV

Eficacia del rompedor TBH sobre los geles de HEC^a después
de la adición de CuCl₂ y del agente tensoactivo

<u>Ensayo n°</u>	<u>Aditivos además del TBH</u>	<u>Tiempo de ensa- yo, horas</u>	<u>Viscosidad, centipoises</u>
<u>Ensayos a 140°F (60°C)</u>			
1	CuCl ₂ presente; no hay agen- te tensoactivo II	comienzo	138
1		1	124
1		1,5	94
1		2	78
1		3	56
1		4	20
2	CuCl ₂ y agente tensoactivo II	comienzo	138
2		0,5	95
2		1	35
2		2	31

TABLA II (continuación)

Ensayo n°	Aditivos además del TBH	Tiempo de ensayo, horas	Viscosidad, centipoises
<u>Ensayo a 130°F (54°C)</u>			
3	CuCl ₂ presente; no hay agente tensoactivo II	comienzo	144
3		1	113
3		3	99

En este momento se añade 0,5 % de agente tensoactivo II al n° 3.

3		3,5	36
3		4	14
3		4,5	14

a - Gel: 20 g de KCl, 9,6 g de HEC, 1 litro de agua corriente

TBH: 0,001M en todos los ensayos

CuCl₂: $1,25 \cdot 10^{-3}$ g/l en todos los ensayos.

1
5
10
15
20
25
30

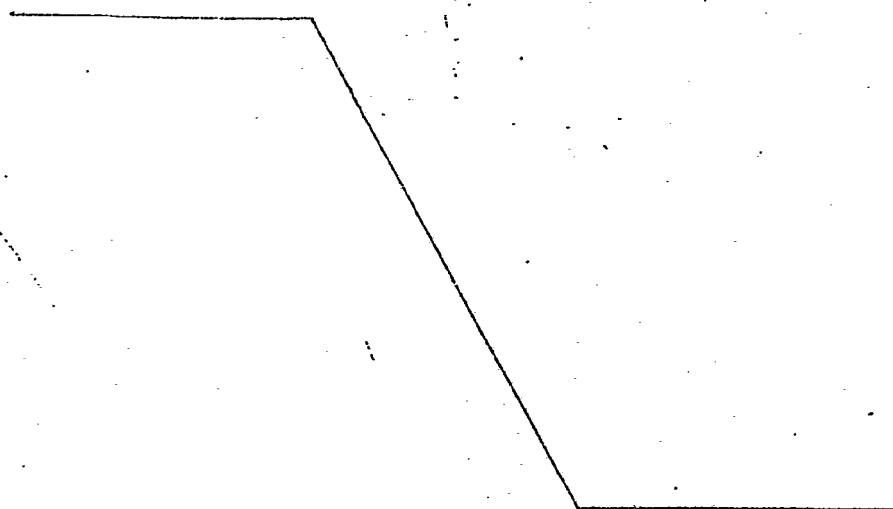


TABLA V

Roturas de 30 libras/1000 galones (9,6 kg/1000 litros) de HEC con FeCl₃ y agente tensactivo a 120°F (49°C)

Ensayo n°	Concentración TEH, molar x 0,0001	Concentración de FeCl ₃ molar x 0,0001	Concentración de agente tensactivo VO, cc/100 cc	Tiempo a 120°F (49°C) horas	Viscosidad a 300 rpm
1	-	-	-	comienzo	125
	-	-	-	12	109
	-	-	-	36	97
2	-	-	0,5	comienzo	125
	-	-	0,5	12	67
	-	-	0,5	36	47
3	-	1,25	-	comienzo	125
	-	1,25	-	12	103
	-	1,25	-	36	72
4	-	1,25	0,5	comienzo	125
	-	1,25	0,5	12	95
	-	1,25	0,5	36	55
5	-	5,0	-	comienzo	125
	-	5,0	-	12	55
	-	5,0	-	36	24
6	2,44	1,25	-	comienzo	125
	2,44	1,25	-	12	31
	2,44	1,25	-	36	13
7	2,44	2,50	-	comienzo	125
	2,44	2,50	-	12	29
	2,44	2,50	-	36	14

Los datos de rotura fueron de unifiesto que el gel no es roto por cualquier combinación del agente tensactivo y el FeCl₃ a 120°F (49°C) y tiempo que actúan con el TPP.

POOR QUALITY

TABLA V

3 galones (9,6 kg/1000 litros) de HEC con $FeCl_3$, TBH y agente tensoactivo a 120°F (49°C)

Concentración de $FeCl_3$, molar x 0,0001	Concentración de agente tensoactivo, cc/100 cc	Tiempo a 120°F (49°C) horas	Viscosidad a 300 rpm
-	-	comienzo	125
-	-	12	109
-	-	36	97
-	0,5	comienzo	125
-	0,5	12	67
-	0,5	36	47
1,25	-	comienzo	125
1,25	-	12	103
1,25	-	36	72
1,25	0,5	comienzo	125
1,25	0,5	12	95
1,25	0,5	36	55
5,0	-	comienzo	125
5,0	-	12	55
5,0	-	36	24
1,25	-	comienzo	125
1,25	-	12	31
1,25	-	36	13
2,50	-	comienzo	125
2,50	-	12	29
2,50	-	36	14

de manifiesto que el gel no es roto por cualquier combinación del agente tensoactivo aun cuando actúan con el TBH.

**POOR
QUALITY**

TABLA VI

Concentraciones de rompedor para el agua gelificada a diversas temperaturas

Intervalo de temperaturas	Rompedor o mezcla de rompedores	Concentración del rompedor		Tiempo de rotura, horas: minutos
		g/1000 g H ₂ O	cc/1000 g H ₂ O	
100-120°F (38-49°C)	Enzima	0,067		
(a) 100 (38)				2:00
(b) 110 (44)				1:30
(c) 120 (49)				0:50
120-150°F (49-66°C)	Enzima	0,033		
(a) 120 (49)	CuCl ₂ ·2H ₂ O*	0,055	3,30	1:15
(b) 130 (54)	TBH			0:45
(c) 140 (60)				1:10
(d) 150 (66)				1:00
150-160°F (66-71°C)	CuCl ₂ ·2H ₂ O*	0,055		
(a) 160 (71)	TBH		1,67	1:30
160-170°F (71-77°C)	CuCl ₂ ·2H ₂ O*	0,028		
(a)	TBH		1,67	1:40
(b)				1:00
170°F (77°C) y más	CuCl ₂ ·2H ₂ O*	0,028		
(a) 170 (77°C)			0,84	1:00

* Para los ensayos en laboratorio, se agregó CuCl₂·2H₂O al gel como solución 0,1M (17 g/litro). El peso está calculado como CuCl₂·2H₂O. El gel contenía 0,5 % del agente tensoactivo II en todos los ensayos.

TABLA VI

Concentraciones de rompedor para el agua gelificada a diversas

1

5

10

15

20

25

30

Intervalo de temperaturas	Rompedor o mezcla de rompedores	Concentración del rompedor	
		g/1000 g H ₂ O	cc/1000 g H ₂ O
100-120°F (38-49°C)	Enzima	0,067	
(a) 100 (38)			
(b) 110 (44)			
(c) 120 (49)			
120-150°F (49-66°C)	Enzima	0,033	
	CuCl ₂ .2H ₂ O*	0,055	
	TBH		3,30
(a) 120 (49)			
(b) 130 (54)			
(c) 140 (60)			
(d) 150 (66)			
150-160°F (66-71°C)	CuCl ₂ .2H ₂ O*	0,055	
	TBH		1,67
(a) 160 (71)			
160-170°F (71-77°C)	CuCl ₂ .2H ₂ O*	0,028	
	TBH		1,67
(a)			
(b)			
170°F (77°C) y más	CuCl ₂ .2H ₂ O*	0,028	
(a) 170 (77°C)			0,84

* Para los ensayos en laboratorio, se agregó CuCl₂.2H₂O al gel como sol calculado como CuCl₂.2H₂O. El gel contenía 0,5 % del agente tensoacti

TABLA VI

el rompedor para el agua gelificada a diversas temperaturas

mezcla lores	Concentración del rompedor		Tiempo de rotura, horas: minutos
	g/1000 g H ₂ O	cc/1000 g H ₂ O	
ma	0,067		2:00
			1:30
			0:50
ma	0,033		
2,2H ₂ O*	0,055		
		3,30	
			1:15
			0:45
			1:10
			1:00
l ₂ .2H ₂ O*	0,055		
		1,67	
			1:30
l ₂ .2H ₂ O*	0,028		
		1,67	
			1:40
			1:00
l ₂ .2H ₂ O*	0,028		
		0,84	
			1:00

ratorio, se agregó CuCl₂.2H₂O al gel como solución 0,1M (17 g/litro). El peso está
 O. El gel contenía 0,5 % del agente tensoactivo II en todos los ensayos.

TABLA VII

Diversos sistemas de resinas epoxi evaluados

1	Descripción de la resina y sistema endurecedor	Resistencia a la compresión, psi (kg/cm ²)	Observaciones
5	Shell Epon 828, Versamid-140, agente tensoactivo I a 120°F (49°C) con rompedor enzimático	571 (40,1)	Esta formulación dió buen resultado
10	Con rompedor SP a 160°F (71°C)	Resistencia nula	El gel no se rompió
	Con rompedor TBH a 160°F (71°C)	Resistencia nula	El gel no se rompió
	Shell Epon 828, Shell F-5, agente tensoactivo I a 120°F (49°C) con enzima	Blando	El gel parece romperse. Aparentemente el catalizador es un catalizador para una temperatura más alta
	Shell Epon 828, Shell F-2, agente tensoactivo II, a 120°F (49°C) con enzima	1121 (78,8)	Este es aproximadamente el límite superior de temperatura para la enzima
	Shell Epon 828, Shell F-2, agente tensoactivo II a 160°F (71°C) con rompedor TBH	1568 (110,2)	
15	Shell Epon 828, acetato de etilo diluido al 10 %, catalizador Shell F-2 (30 partes en peso), agente tensoactivo II, 160°F (71°C), rompedor TBH	1130 (79,4)	Para la temperatura de este ensayo se utilizó arena de 20-40 mallas: probablemente la arena de 40-60 mallas sería superior pero no se disponía de ella
	Shell Epon 820, catalizador Shell F-2, agente tensoactivo II, 160°F (71°C), rompedor TBH	794 (55,8)	Esta resina incluye un diluyente monofuncional que reduce el peso molecular final del producto
20	Shell Epon 815, catalizador Shell F-2, agente tensoactivo II, 160°F (71°C) con rompedor TBH	1321 (92,9)	Esta resina incluye un diluyente alifático diglicídico que aumenta su reactividad pero se cree que reduce la estabilidad térmica del producto final
	Epon 828, diluido al 40 % con acetato de etilo, catalizador MDA, 160°F (71°C) con rompedor TBH	955 (67,1)	
	Epon 828 diluido con Cyclosol 60, Versamid 140 diluido con Cyclosol 60; 160°F (71°C), rompedor TBH	Resistencia nula	Se forma una emulsión, la resina aparentemente no cubre por completo a la arena
25	Epon 828, TBH, agente tensoactivo II a 150°F (66°C), (30 partes por 100 de resina) F-2, TBH 0,005M	2500 (175,8)	El gel se rompe y la resina se vuelve rígida dentro de 45 minutos
	Epon 828, TBH, agente tensoactivo II a 150°F (66°C); (30 partes por 100 de resina) F-2, TBH 0,003M	Resistencia nula	No se rompe, solamente pasan una hora y 15 minutos antes que la resina se vuelva rígida

TABLA VII

Diversos sistemas de resinas epoxi evaluados

	<u>Descripción de la resina y sistema endurecedor</u>	<u>Resistencia a la compresión, psi (kg/cm²)</u>	
1			
5	Shell Epon 828, Versamid-140, agente tenso activo I a 120°F (49°C) con rompedor enzimático	571 (40,1)	E
	Con rompedor SP a 160°F (71°C)	Resistencia nula	E
	Con rompedor TBH a 160°F (71°C)	Resistencia nula	E
10	Shell Epon 828, Shell F-5, agente tenso-activo I a 120°F (49°C) con enzima	Blando	E
	Shell Epon 828, Shell F-2, agente tenso-activo II, a 120°F (49°C) con enzima	1121 (78,8)	E
	Shell Epon 828, Shell F-2, agente tenso-activo II a 160°F (71°C) con rompedor TBH	1568 (110,2)	
15	Shell Epon 828, acetato de etilo diluido al 10 %, catalizador Shell F-2 (30 partes en peso), agente tensoactivo II, 160°F (71°C), rompedor TBH	1130 (79,4)	P. L. te pe
	Shell Epon 820, catalizador Shell F-2, agente tensoactivo II, 160°F (71°C), rompedor TBH	794 (55,8)	E: ()
20	Shell Epon 815, catalizador Shell F-2, agente tensoactivo II, 160°F (71°C) con rompedor TBH	1321 (92,9)	E: ()
	Epon 828, diluido al 40 % con acetato de etilo, catalizador MDA, 160°F (71°C) con rompedor TBH	955 (67,1)	
25	Epon 828 diluido con Cyclosol 60, Versamid 140 diluido con Cyclosol 60; 160°F (71°C), rompedor TBH	Resistencia nula	Se I
	Epon 828, TBH, agente tensoactivo II a 150°F (66°C), (30 partes por 100 de resina) F-2, TBH 0,005M	2500 (175,8)	E: ()
30	Epon 828, TBH, agente tensoactivo II a 150°F (66°C); (30 partes por 100 de resina) F-2; TBH 0,005M	Resistencia nula	No : I

TABLA VII

Diversos sistemas de resinas epoxi evaluados

sistema	Resistencia a la compresión, psi (kg/cm ²)	Observaciones
140, agente tensoactivo (71°C) con rompedor	571 (40,1)	Esta formulación dió buen resultado
71°C)	Resistencia nula	El gel no se rompió
(71°C)	Resistencia nula	El gel no se rompió
, agente tensoactivo con enzima	Blando	El gel parece romperse. Aparentemente el catalizador es un catalizador para una temperatura más alta
, agente tensoactivo con enzima	1121 (78,8)	Este es aproximadamente el límite superior de temperatura para la enzima
, agente tensoactivo con rompedor TBH	1568 (110,2)	
de etilo diluido en Shell F-2 (30 partes por ciento de inactivo II, TBH)	1130 (79,4)	Para la temperatura de este ensayo se utilizó arena de 20-40 mallas: probablemente la arena de 40-60 mallas sería superior pero no se disponía de ella.
de Shell F-2, agente tensoactivo (71°C), rompedor	794 (55,8)	Esta resina incluye un diluyente monofuncional que reduce el peso molecular final del producto
de Shell F-2, agente tensoactivo (71°C) con	1321 (92,9)	Esta resina incluye un diluyente alifático diglicídico que aumenta su reactividad pero se cree que reduce la estabilidad térmica del producto final
% con acetato de celulosa, 160°F (71°C) con	955 (67,1)	
de Shell 60, Versamid 60; 160°F (71°C),	Resistencia nula	Se forma una emulsión, la resina aparentemente no cubre por completo a la arena
de inactivo II a 10 partes por 100 de resina)	2500 (175,8)	El gel se rompe y la resina se vuelve rígida dentro de 45 minutos
de inactivo II a 10 partes por 100 de resina)	Resistencia nula	No se rompe, solamente pasan una hora y 15 minutos antes que la resina se vuelva pegajosa

**POOR
QUALITY**

TABLA VII (continuación)

	Descripción de la resina y sistema endurecedor	Resistencia a la compresión, psi (kg/cm ²)	Observaciones
1	Epon 828; DMP-30 (2 partes por 100 de resina); TBH 0,001M; FeCl ₃ , 0,002M; 150°F (66°C)		El gel no se rompe. Los sólidos no se vuelven pegajosos ni endurecen.
5	Epon 828; DMP-30 10 partes por 100 de resina; TBH 0,001M; FeCl ₃ 0,002M; 150°F (66°C)	500 (35)	1,5 horas de duración en el bote a 150°F (66°C). El gel parece romperse aproximadamente al mismo tiempo. No fragua mucho en 24 horas.
10	Gel: 20 g KCl; 9,6 g HEC, en 1 litro de agua corriente. Agente tensoactivo: agente tensoactivo II al 0,5 % en el gel Rompedor: 0,2 cc/200 cc de gel de TBH Temperatura: 160°F (71°C) Arena: 100 g/100 cc de gel, arena de Ottawa de 40-60 mallas Resina: 10 cc/100 g de arena Ciclosol: un disolvente aromático.		
15			
20			
25			
30			

TABLA VII (continuación)

sistema	Resistencia a la compresión, psi (kg/cm ²)	Observaciones
por 100 eCl ₃ ,		El gel no se rompe. Los sólidos no se vuelven pegajosos ni endurecen.
por 100 Cl ₃ 0,002M;	500 (35)	1,5 horas de duración en el bote a 150°F (66°C). El gel parece romperse aproximadamente al mismo tiempo. No fragua mucho en 24 horas.
en 1 litro de agua corriente. tensoactivo II al 0,5 % en el gel gel de TBH		
, arena de Ottawa de 40-60 mallas na omático.		

**POOR
QUALITY**

TABLA VIII

Resistencias a la compresión de arena de Ottawa de 40-60 ma-
llas consolidada con diversas formulaciones de Epon 828 al
cabo de 24 horas de fraguado a 160°F (71°C) en gel de HEC*

	Endurecedor y resina	Agente ten soactivo	Resistencia a compresión psi (kg/cm ²)
1	Shell F-2 (20 partes en peso por 100 de resina)**, sin diluyente	I	482 (33,9)
5	Ciba 9130 (20 pepcr), 9 % ace tato de etilo	II	50 (3,5)
10	Shell F-2 (20 pepcr), 10 % ace tato de etilo	II	1130 (79,4)
	Shell Catalyst-U, 10 % acetato de etilo	II	Gel blando; no se rompe
	Anchor IO, 10 % acetato de etilo	II	70 (4,9) El gel no se rompe
15	Anchor LOS-IO, 10 % acetato de etilo	II	50 (4,9) El gel no se rompe.
	Shell Catalyst Z, 10 % acetato de etilo	II	714 (50,2)
	Shell Catalyst Z, 10 % acetato de etilo	III	623 (43,8)
	MDA, 10 % acetato de etilo ¹	II	660 (46,4)
20	MDA, 10 % acetato de etilo ²	II	555 (39,0)
	Shell F-2, sin diluyente	II	1571 (110,4)
	Shell F-2, sin diluyente	XII	200 (14,0)
	Shell F-2, sin diluyente	I	473 (33,2)
	Shell Catalyst Z, 10 % acetato de etilo	III	623 (43,8)
25	Shell Catalyst Z, 10 % acetato de etilo	II	714 (50,2)
	Shell F-2, 10 % acetato de etilo	II	1130 (79,4)
	Shell F-2, 10 % acetato de etilo	VII	Resistencia nula. El gel no se rompe y aparece una emulsión
30	* agua al 2 % de KCl y una concentración de gel de HEC de 80 li bras/1000 galones (9,6 kg/1000 litros) y 0,1 % en peso del rompedor hidróperóxido de ter-butilo		
	** pepcr - partes en peso por 100 de resina.		

TABLA VIII (continuación)

- 1 - Para este ensayo, la resina se agregó al agua al 2 % de KCl antes de la gelificación
- 2 - Para este ensayo, la resina se agregó al agua al 2 % de KCl antes de la arena.

TABLA IX

Formulaciones de retardante evaluadas para el endurecedor

F-5

Ensayo n°	Formulación de retardante	Temperatura de ensayo, °F (°C)	Punto de bombeo en el consistómetro, horas:minutos
1	Acido acético 30 % en peso de F-5	150 (66)	2:06
2	Acido acético 6 % en peso de F-5	150 (66)	0:55
3	Acido acético 6 % en peso de acetato de etilo 30 % en peso de F-5	150 (66)	1:10
4	Endurecedor MDA una cantidad igual en peso de acetato de etilo Resina Epon 815	150 (66)	2:00
5	Similar al #4 anterior, sin acetato de etilo	150 (66)	1:35
6	Epon 815 MDA Sin retardante Rompedor TBH	180 (82)	Terminado en 1:00
7	Epon 815 MDA 15 % de acetato de etilo <u>añadido a la suspensión</u>	180 (82)	Terminado en 1:30 cuando el acetato de etilo se separa por ebullición.

La formulación de resina contiene 90 partes en peso de Epon 828, 10 partes en peso de acetato de etilo, 40 partes en peso de endurecedor Shell F-5, 1,5 partes en peso de Silane A-1120, 1,5 partes en peso de agente tensoactivo II. Si se agrega retardante a la formulación, se mezcla en último lugar y su proporción está calculada sobre el peso de

1 F-5 utilizado.

5 La formulación de resina para los ensayos con metilendianilina contenía 100 partes en peso de Epon 815, 16 partes en peso de metilendianilina, 1 parte en peso de agente tensoactivo II y 1 parte en peso de Silane A-1120. Si se utiliza retardante, se agrega a la formulación en último lugar. Se emplea Epon 815 en lugar de Epon 828 diluido con objeto de poner de manifiesto el efecto retardante del acetato de etilo, que se encuentra en el Epon 828.

10

15

20

25

30

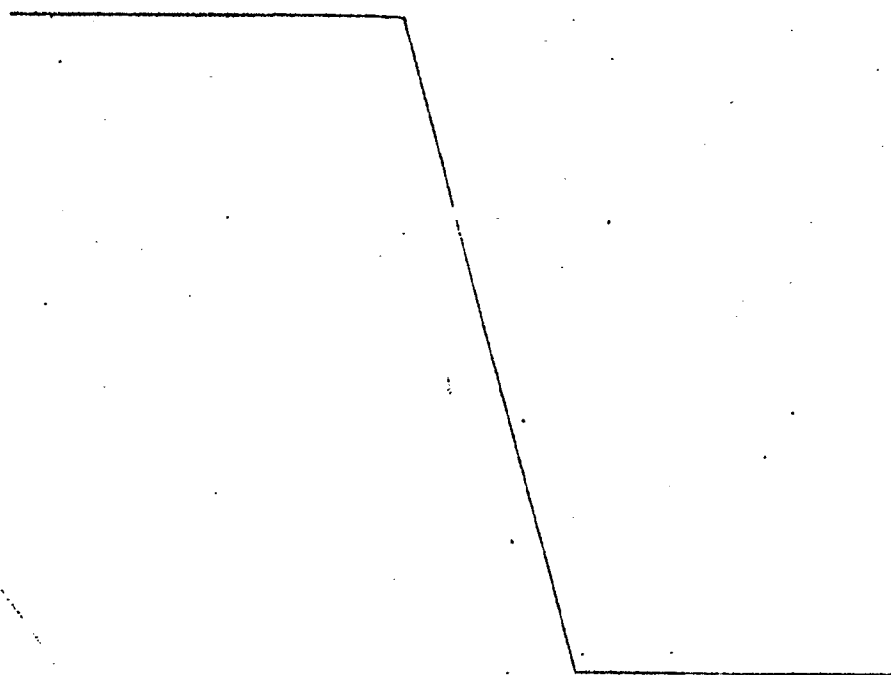


TABLA X

Resistencias a la compresión de las consolidaciones y tiempos de rotura de los geles en los ensayos realizados a 100°F (38°C), empleando metilendianilina como endurecedor y un rompedor enzimático

Tiempo de rotura, horas:minutos	Resistencia a la compresión de la consolidación, Psi (kg/cm ²)	Concentración de enzima en g/300 cc de gel	pH del gel
1:00	2770 (194,7)	0,01	3,5
más de 4 horas	no hay ensayo	0,01	6,2
2:00	no hay ensayo	0,02	6,2
1:40	no hay ensayo	0,03	(tampón de fosfato)
1:00	3480 (244,6)	0,04	6,2
0:30	2900 (203,9)	0,08	(tampón de fosfato)
Ensayos realizados a 110°F (43°C)			
más de 2 horas	no hay ensayo ^a	1,0	9,0 (estimado)
1:20	no hay ensayo ^a	2,0	9,0
1:20	1610 ^a (113,2)	3,0	9,0
1:00	1875 ^a (131,8)	4,0	9,0
(estimado)			
más de 1 hora	2750 (193,3)	1,0	7,0
1:30	3930 (276,3)	2,0	7,0
1:20	no hay ensayo	3,0	7,0
2:00	no hay ensayo	0,2	6,2
1:00	1430 (100,5)	0,4	6,2
0:30	no hay ensayo	0,6	6,2

^a Formulación de resina F-5 (pág. 34)
 La enzima se utilizó como solución acuosa al 1%; el número dado en la tabla es el número de cc de esta solución agregados a 100 cc de gel.

La formulación de resina F-5 (pág. 34) era la formulación de resina B, 1 y 34. La formulación de gel de la tabla es "F", pág. 35. El tiempo de fraguado fue de 24 hrs. en todos los casos a la temperatura de 34°C (93°F).

POOR QUALITY

TABLA X

Resistencias a la compresión de las consolidaciones y tiempos de rotura dados a 100°F (38°C), empleando metilendianilina como endurecedor

	Tiempo de rotura, horas:minutos	Resistencia a la compresión de la consolidación, psi (kg/cm ²)	Concentración de enzima en g/300 cc de gel
1	1:00	2770 (194,7)	0,01
	más de 4 horas	no hay ensayo	0,01
	2:00	no hay ensayo	0,02
10	1:40	no hay ensayo	0,03
	1:00	3480 (244,6)	0,04
	0:30	2900 (203,9)	0,08
		<u>Ensayos realizados a 110°F (43°C)</u>	
15	más de 2 horas	no hay ensayo ^a	1,0
	1:20	no hay ensayo ^a	2,0
	1:20	1610 ^a (113,2)	3,0
	1:00	1875 ^a (131,8)	4,0
20	más de 1 hora	2750 (193,3)	1,0
	1:30	3930 (276,3)	2,0
	1:20	no hay ensayo	3,0
	2:00	no hay ensayo	0,2
	1:00	1430 (100,5)	0,4
25	0:30	no hay ensayo	0,6

a - Formulación de resina F-5 (pág. 34)

La enzima se utilizó como solución acuosa al 1%; el número dado en solución agregados a 300 cc de gel.

La formulación de resina en todos los ensayos excepto los marcados "a" era la misma de gel en la parte de "B", pág. 35. El tiempo de fraguado fué de 24 horas en todos los casos los gelos se ajustó con HCl, NaOH o NaH₂PO₄.

TABLA X

ón de las consolidaciones y tiempos de rotura de los geles en los ensayos reali-
zados, empleando metilendianilina como endurecedor y un rompedor enzimático

<u>Resistencia a la compresión, kg/cm²</u>	<u>Concentración de enzima en g/300 cc de gel</u>	<u>pH del gel</u>
2770 (194,7)	0,01	3,5
ensayo	0,01	6,2
ensayo	0,02	6,2 (tampón de fosfato)
ensayo	0,03	6,2 (tampón de fosfato)
3480 (244,6)	0,04	6,2
2900 (203,9)	0,08	6,2
<u>Ensayos realizados a 110°F (43°C)</u>		
ensayo ^a	1,0	9,0 (estimado)
ensayo ^a	2,0	9,0
1610 ^a (113,2)	3,0	9,0
1875 ^a (131,8)	4,0	9,0 (estimado)
2750 (193,3)	1,0	7,0
3930 (276,3)	2,0	7,0
ensayo	3,0	7,0
ensayo	0,2	6,2
1430 (100,5)	0,4	6,2
ensayo	0,6	6,2

F-5 (pág. 34)

como solución acuosa al 1 %; el número dado en la tabla es el número de cc de esta solución de gel.

En todos los ensayos excepto los marcados "a" era la formulación de resina D, pág. 34. La formulación de resina E, pág. 35. El tiempo de fraguado fué de 24 horas en todos los casos a la temperatura del ensayo. HCl, NH₄OH o NaH₂PO₄.

**POOR
QUALITY**

TABLE XI

Resistencias de la consolidación y tiempos de rotura del gel de los ensayos realizados a 150°F (66°C) empleando metilendianilina como endurecedor y TBH con CuCl₂ como retardadores

Tiempo de rotura del gel, horas: minutos	Resistencia a la compresión de la consolidación, psi (kg/cm ²) ^c	Concentración de TBH, cc/300 cc de gel	Concentración de CuCl ₂ , cc/300 cc de gel	pH estimado
3+	1430 (100,5) ^c	1	1	5
2:00	1000 (70,3) ^c	2	2	5
1:20	2050 (144,1)	3	3	5
0:30	2850 (200,3)	4	4	5
1:00	1100 (77,3)	2 (+ Enzima) ^a	0,5	5,9
0:40	1050 (73,8)	2 (+ Enzima) ^a	1	5,9
Ensayos realizados a 150°F (66°C)				
0:20	980 (68,9)	1	1	3
0:30	1120 (78,7)	0,5	0,5	3
0:30	980 (68,9)	0,25	0,25	3
2:00	1340 (94,2)	2,1	1,5	5,1
más de 3 horas	1780 (125,1)	1,5	0,9	5,1
2:00	1070 (75,2)	2,1	1,5	6,5

a - Concentración de enzima: 0,02 cc de solución acuosa al 1 % de enzima en agua por cada 300 cc de gel
 b - Formulación de gel D: El CuCl₂ se utilizó como solución 0,1M.
 c - 24 horas de fraguado, arenas de 40-60 mallas. Formulación de resina B en las dos primeras etapas y formulación de resina A en los otros ensayos.

TABLA XI

Resistencias de la consolidación y tiempos de rotura del gel^b de los ensayos con metilendianilina como endurecedor y TBH^c

Tiempo de rotura del gel, horas: minutos	Resistencia a la compresión de la consolidación, psi (kg/cm ²) ^c	Concentración de TBH, cc/300 cc de gel
3+	1430 (100,5) ^c	1
2:00	1000 (70,3) ^c	2
10 1:20	2050 (144,1)	3
0:30	2850 (200,3)	4
1:00	1100 (77,3)	2 (+ Enzima) ^a
0:40	1050 (73,8)	2 (+ Enzima) ^a
<u>Ensayos realizados a 150°F (66°C)</u>		
15 0:20	980 (68,9)	1
0:30	1120 (78,7)	0,5
0:30	980 (68,9)	0,25
2:00	1340 (94,2)	2,1
más de 3 horas	1780 (125,1)	1,5
20 2:00	1070 (75,2)	2,1

a - Concentración de enzima: 0,02 cc de solución acuosa al 1 % de enzima

b - Formulación de gel D: El CuCl₂ se utilizó como solución 0,1M.

c - 24 horas de fraguado, arenas de 40-60 mallas. Formulación de resina A en los otros ensayos.

25

TABLA XI

Concentración y tiempos de rotura del gel^b de los ensayos realizados a 130°F (54°C), empleando metilendianilina como endurecedor y TBH con CuCl₂ como rompedores

<u>Resistencia a la compresión de consolidación, psi (kg/cm²)^c</u>	<u>Concentración de TBH, cc/300 cc de gel</u>	<u>Concentración de CuCl₂, cc/ 300 cc de gel</u>	<u>pH estimado</u>
430 (100,5) ^c	1	1	5
300 (70,3) ^c	2	2	5
350 (144,1)	3	3	5
850 (200,3)	4	4	5
100 (77,3)	2 (+ Enzima) ^a	0,5	5,9
350 (73,8)	2 (+ Enzima) ^a	1	5,9
<u>Ensayos realizados a 150°F (66°C)</u>			
980 (68,9)	1	1	3
120 (78,7)	0,5	0,5	3
980 (68,9)	0,25	0,25	3
340 (94,2)	2,1	1,5	5,1
780 (125,1)	1,5	0,9	5,1
3070 (75,2)	2,1	1,5	6,5

^a: 0,02 cc de solución acuosa al 1 % de enzima en agua por cada 300 cc de gel

^c: 1 CuCl₂ se utilizó como solución 0,1M.

Resinas de 40-60 mallas. Formulación de resina B en las dos primeras entradas y formulaciones en los otros ensayos.

1

TABLA XII

Desarrollo de la resistencia a la compresión en función del tiempo para consolidaciones a diversas temperaturas

Temperatura de fraguado, °F (°C)	Formula ción de resina	Resistencia a la compresión de la consolidación		
		Al cabo de 8 horas, psi. (kg/cm ²)	Al cabo de 16 horas, psi. (kg/cm ²)	Al cabo de 24 horas, psi. (kg/cm ²)
100 (38)	A	Blanda	1560 (109,7)	2500 (175,8)
120 (49)	C	1790 (125,8)	2230 (156,8)	2550 (179,3)
120 (49)	C	3170 (222,8)	4240 (298,1)	4910 (345,2)
140 (60)	C	5350 (376,1)	4110 (288,9)	6030 (423,9)
140 (60)	A	2732 (192,0)	2230 (156,8)	2860 (201,1)
150 (66)	E ^b	465 (32,7)	980 (68,9)	2010 (141,3)
160 (71)	A ^a	3090 ^a (217,2)	2900 (203,9)	3270 (229,9)
160 (71)	E	555 (39,0)	825 (58,0)	1110 (78,0)
200 (93)	E ^c	1835 (129,0)	1875 (131,8)	2320 (163,1)

a - Esta mezcla dió un tiempo de trabajo ligeramente inferior a 1 hora y 45 minutos.

b - Esta formulación se recomienda para uso solamente por encima de 160°F (71°C)

c - Esta formulación puede ser utilizada para BHST hasta 210°F (93°C) suponiendo que las técnicas de preparación del pozo y de colocación mantienen la temperatura de la suspensión a 160°F (71°C) o menos hasta que se coloca.

15

20

25

30

1

TABLA XII

Desarrollo de la resistencia a la compresión en función del tiempo para

5	Temperatura de fraguado, °F (°C)	Formulación de resina	Resistencia a la compresión de la consoc	
			Al cabo de 8 horas, psi, (kg/cm ²)	Al cabo de 16 horas, psi (kg/cm ²)
	100 (38)	A	Blanda	1560 (109,7)
	120 (49)	C	1790 (125,8)	2230 (156,8)
10	120 (49)	C	3170 (222,8)	4240 (298,1)
	140 (60)	C	5350 (376,1)	4110 (288,9)
	140 (60)	A	2732 (192,0)	2230 (156,8)
	150 (66)	E ^b	465 (32,7)	980 (68,9)
	160 (71)	A ^a	3090 ^a (217,2)	2900 (203,9)
15	160 (71)	E	555 (39,0)	825 (58,0)
	200 (93)	E ^c	1835 (129,0)	1875 (131,8)

a - Esta mezcla dió un tiempo de trabajo ligeramente inferior a 1 hora y

b - Esta formulación se recomienda para uso solamente por encima de 160°

c - Esta formulación puede ser utilizada para BHST hasta 210°F (99°C) s del pozo y de colocación mantienen la temperatura de la suspensión a

20

25

30

TABLA XII

a la compresión en función del tiempo para consolidaciones a diversas temperaturas

Resistencia a la compresión de la consolidación

<u>Al cabo de 8 horas,</u> <u>psi (kg/cm²)</u>	<u>Al cabo de 16 horas,</u> <u>psi (kg/cm²)</u>	<u>Al cabo de 24 horas,</u> <u>psi (kg/cm²)</u>
anda	1560 (109,7)	2500 (175,8)
90 (125,8)	2230 (156,8)	2550 (179,3)
70 (222,8)	4240 (298,1)	4910 (345,2)
50 (376,1)	4110 (288,9)	6030 (423,9)
32 (192,0)	2230 (156,8)	2860 (201,1)
55 (32,7)	980 (68,9)	2010 (141,3)
90 ^a (217,2)	2900 (203,9)	3270 (229,9)
55 (39,0)	825 (58,0)	1110 (78,0)
35 (129,0)	1875 (131,8)	2320 (163,1)

o de trabajo ligeramente inferior a 1 hora y 45 minutos.

mienda para uso solamente por encima de 160°F (71°C)

ser utilizada para BHST hasta 210°F (99°C) suponiendo que las técnicas de preparación mantienen la temperatura de la suspensión a 160°F (71°C) o menos hasta que se coloca.

Tabla XIII

Datos de la consolidación de arenas, utilizando varias concentraciones de arena recubierta de resina en agua gelificada

Concentración de arena, libras de arena/galón de gel (kg/litro)	Resina, galones/100 libras de arena (litros/100 kg)	Resistencia a la compresión de la consolidación de arena de 20-40 mallas, psi (kg/cm ²)
2,5 (0,29)	0,75 (6,25)	1819 (127,9)
5,0 (0,59)	0,75 (6,25)	3045 (214,1)
10,0 (1,17)	0,75 (6,25)	4363 (306,7)
12,5 (1,47)	0,75 (6,25)	6030 (423,9)

Las consolidaciones anteriores se prepararon a 140°F (60°C) empleando la formulación de resina C. El tiempo de consolidación fué de 48 horas a 140°F (60°C). Las resistencias se determinaron al cabo de 24 horas.

El procedimiento puede ser aplicado en fracturaciones, especialmente en formaciones no consolidadas. Estos tratamientos de fracturación normalmente implican unas concentraciones de arena en el agua gelificada que actúa de portador menores que las normalmente asociadas a la aplicación de control de arenas. Las concentraciones de arena más bajas extraen la resina epoxi (dispersada en el agua gelificada en porcentajes muy bajos) del agua gelificada. La cantidad de resina dispersada en el gel depende de la concentración de arena empleada. Se utiliza una proporción de 0,75 galones de resina por 100 libras de arena en el gel (6,25 litros/100 kg). Pueden obtenerse unas resistencias de consolidación suficientes con bajas concentraciones de arena. Pueden obtenerse unas resistencias de compresión mayores empleando las concentraciones de arena más bajas si la relación de resina a arena se aumenta desde 0,75 galones por 100 libras hasta 1,0 galones por 100 libras

1 (6,25 a 8,34 litros/100 kg).

TABLA XIV

5 Resistencias a la compresión y permeabilidades de arenas recubiertas de epoxi^b sin compactar, fraguadas 24 horas a 140°F.

	<u>(60°C)</u>	
<u>Arena de Ottawa,</u>	<u>Resistencia a la compresión, psi (kg/cm²)^a</u>	<u>Permeabilidad Darcias^a</u>
<u>tamaño de malla^d</u>		
40-60	3941 (277,8)	Más de 180 ^c
20-40	2380 (167,3)	Más de 180 ^c
10-20	2890 (203,2)	Más de 180 ^c

a- Las resistencias a la compresión y las permeabilidades son el promedio de tres ensayos.

15 b- El gel es una solución acuosa de sal marina que contiene 2 % de NH₄Cl₂, gelificada con 80 libras/1000 galones (9,6 kg/1000 litros) de HEC. Los rompedores del gel fueron los utilizados para la formulación a 140°F (60°C), es decir, enzima, CuCl₂ y TBH. La mezcla de resina era la mezcla normalizada sin acelerante ni retardante.

20 c- Las limitaciones del equipo impidieron medir por encima de 180 darcias.

d- Quince libras de arena por galón de gel (1,76 kg/litro).

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

REIVINDICACIONES

25 1.- Un procedimiento para preparar una composición de sílice para llenar un hueco con partículas de sílice recubiertas de resina epoxi consolidable, que comprende una combinación de un fluido acuoso gelificado con un polímero celulósico polisacárido neutro hasta una viscosidad de 30

1

5

10

15

20

25

30

unos 30 centipoises como mínimo; una combinación de agentes tensoactivos formada por lo menos por un agente tensoactivo catiónico con solubilidad limitada en agua y por lo menos un agente tensoactivo miscible con agua que es no iónico, aniónico, catiónico neutralizado o una combinación de los mismos; las partículas de sílice mencionadas y una composición de resina epoxi caracterizada por ser un gel acuoso con un polímero polisacárido neutro que produce una viscosidad de unos 30 centipoises como mínimo que contiene una combinación de agentes tensoactivos formada por lo menos por un agente tensoactivo catiónico con solubilidad limitada en agua y por lo menos un agente tensoactivo no catiónico miscible con agua que hace que la composición de resina epoxi recubra las superficies de sílice del material en partículas en presencia del gel polisacárido, cuyo procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:

- a) combinar un polímero polisacárido neutro con el fluido acuoso para gelificar el fluido y aumentar su viscosidad hasta unos 30 centipoises como mínimo;
- b) agregar al fluido acuoso procedente de la etapa anterior una combinación de agentes tensoactivos que comprende, por lo menos, un agente tensoactivo catiónico con una solubilidad limitada en agua y, por lo menos, un agente tensoactivo miscible con agua que es no iónico, aniónico o catiónico neutralizado o una mezcla de los mismos;
- c) combinar las partículas de sílice con el fluido acuoso gelificado procedente de la etapa anterior;
- d) combinar la composición de resina epoxi con el fluido acuoso gelificado; y

1 e) recubrir con la composición de resina epoxi las partículas de sílice suspendidas en el fluido acuoso gelificado, en presencia de dicha combinación de agentes tensoactivos y, opcionalmente, agregar un rompedor del gel;

5 f) opcionalmente, colocar el material en partículas recubierto de resina epoxi, procedente de la etapa anterior, en el lugar deseado.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la composición de resina epoxi comprende un poliepóxido polimerizado, un diluyente orgánico y un agente de fraguado.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde la composición de resina epóxi contiene un retardante y un agente tensoactivo catiónico.

15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la composición de resina epoxi contiene un silano.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el fluido acuoso gelificado es forzado mediante presión hidráulica al lugar deseado.

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el fluido acuoso gelificado y el material en partículas recubierto de resina se colocan en el lugar deseado para formar el canal permeable poroso y después el material en partículas recubierto de resina se consolida para formar una masa permeable porosa en dicho canal.

25 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se rompe la estructura de gel del fluido acuoso gelificado, quedando un fluido acuoso de baja viscosidad.

30 8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se utiliza un rompedor de gel que comprende una enzi-

1 ma oxidante de glucósidos o un hidroperóxido de alquilo
terciario C₂-C₁₈ orgánico y se agrega el hidroperóxido or-
gánico junto con ion cúprico y una amina catiónica tensoac-
5 tiva o una combinación de los mismos al fluido acuoso geli-
ficado antes de colocarlo en el lugar deseado.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde el fluido acuoso gelificado es forzado al lugar deseado
mediante una presión que es superior a la presión de
fractura de dicha formación.

10 10.- Un procedimiento según la reivindicación 1
donde en la etapa e) se agrega un rompedor del gel.

15 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10
donde el rompedor es una enzima oxidante de glucósido, un
hidroperóxido de alquilo terciario C₂-C₁₈ orgánico, dicho
hidroperóxido orgánico junto con ion cúprico y una amina
cuaternaria o una combinación de los mismos.

20 12.- Un procedimiento según la reivindicación
10, donde la composición de resina epoxi comprende una re-
sina epoxi, un diluyente orgánico normalmente líquido y
un catalizador.

13.- Un procedimiento según la reivindicación
10, donde la composición de resina epoxi contiene un ace-
lerante.

25 14.- Un procedimiento según la reivindicación
12, donde el diluyente orgánico actúa como retardante del
catalizador.

15.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde la composición de resina epoxi contiene un silano.

30 16.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde la composición de resina epoxi contiene un agente

1 tensoactivo catiónico.

17.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el gel acuoso contiene un rompedor.

5 18.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente tensoactivo de la etapa b) es una combinación de agentes tensoactivos que comprenden por lo menos un agente tensoactivo catiónico con limitada solubilidad en agua y por lo menos un agente tensoactivo miscible con agua que es no-iónico, aniónico, catiónico neutralizado o una combinación de los mismos, y donde en la etapa 10 f) el material en partículas recubierto de resina epoxi se sitúa en el lugar deseado para formar un canal permeable poroso.

15 19.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde en la etapa f) se coloca en un hueco la combinación de partículas de sílice recubiertas de resina en el fluido acuoso gelificado sin haberse llevado a cabo la etapa e)

20 20.- Un procedimiento según la reivindicación 19, donde las partículas de sílice recubiertas de resina epoxi son consolidadas en dicho hueco para formar una masa permeable.

25 21.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el rompedor del gel comprende un hidroperóxido orgánico de alquilo terciario C₂-C₁₈, un hidroperóxido orgánico de alquilo terciario C₂-C₁₈ junto con ion cúprico, un hidroperóxido orgánico de alquilo terciario C₂-C₁₈ junto con una amina tensoactiva o un hidroperóxido orgánico 30 de alquilo terciario C₂-C₁₈ junto con ion cúprico y una amina tensoactiva.

1
5
22.- Un procedimiento según la reivindicación 21, donde el ion cúprico es suministrado por una sal inorgánica o un compuesto orgánico de bajo peso molecular y la amina tensoactiva contiene alrededor de 8 a 18 átomos de carbono.

10
23.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el endurecimiento de la composición de resina epoxi es retardado por adición de por lo menos un compuesto orgánico capaz de hidrolizarse para producir un ácido orgánico de bajo peso molecular de 2 átomos de carbono como mínimo.

24.- Un procedimiento según la reivindicación 23, donde el ácido orgánico es ácido acético.

15
25.- Un procedimiento según la reivindicación 23, donde el compuesto orgánico es acetato de etilo o diacetato de etilenglicol.

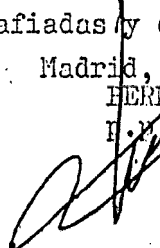
20
26.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE SILICE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de setenta y cinco páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 4 octubre de 1.978

BERNARDO UNGRIA

I. N.



25

30