

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 697**

51 Int. Cl.:

**C09K 8/504** (2006.01)  
**C09K 8/506** (2006.01)  
**E21B 33/138** (2006.01)  
**C09K 8/57** (2006.01)  
**C09K 8/575** (2006.01)  
**C04B 28/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2021 PCT/EP2021/058434**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2021 WO21219318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2021 E 21715283 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024 EP 4143271**

54 Título: **Método para tratar una formación subterránea mediante la inyección de una disolución acuosa gelificante que comprende un aluminato**

30 Prioridad:

**28.04.2020 FR 2004214**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.01.2025**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.00%)  
1 & 4 avenue de Bois-Préau  
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**FLEURY, MARC y  
SISSMANN, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 994 697 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para tratar una formación subterránea mediante la inyección de una disolución acuosa gelificante que comprende un aluminato

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo del tratamiento de una formación subterránea para impermeabilizar y/o consolidar la formación subterránea y/o colmatar un pozo, en particular en el campo del almacenamiento geológico de gases ácidos, por ejemplo dióxido de carbono CO<sub>2</sub>.

Se entiende por "impermeabilizar" la formación subterránea un método destinado a reducir la permeabilidad de al menos parte de la formación subterránea, en particular con respecto a un fluido determinado, por ejemplo aceite o agua. Se entiende por "consolidar" la formación subterránea un método destinado a mejorar las propiedades mecánicas de la formación subterránea. Cabe señalar que es posible realizar estas dos aplicaciones con un solo método. Se entiende por "colmatar" un pozo, un método destinado a tapar las fisuras presentes en el material, por ejemplo cemento, que forma el pozo.

En diferentes áreas de uso de formaciones subterráneas, a menudo resulta útil impermeabilizar y/o consolidar la formación subterránea y/o colmatar un pozo a fin de favorecer su uso ulterior, por ejemplo para el almacenamiento geológico de gas ácido. Por ejemplo, los suelos frágiles o arcillosos deben consolidarse para remediar los fenómenos de hinchamiento o contracción de las arcillas. Según otro ejemplo, a menudo es necesario impermeabilizar las circulaciones del agua en los suelos, en particular a fin de crear un camino preferencial para un fluido reduciendo la permeabilidad de las zonas adyacentes a este fluido (pudiendo ser el fluido, por ejemplo, agua o aceite).

### Técnica anterior

Se han desarrollado varios métodos para impermeabilizar y/o consolidar formaciones subterráneas.

30 Por ejemplo, la solicitud de patente EP 0597735 describe la preparación de una lechada (es decir, un mortero fluido capaz de fluir en cavidades, tal lechada comprende partículas sólidas) para impermeabilizar y/o consolidar suelos y materiales de construcción. Tal lechada no tiene una viscosidad adecuada para ser inyectada en un pozo de inyección de manera a tratar una formación subterránea en profundidad.

35 Además, se conoce la solicitud de patente WO 2010/0107219 A1, que describe un método para tratar proximidades de pozos de almacenamiento de gas ácido. Para este método, se inyecta un fluido de lavado en la roca, después una disolución reactiva adaptada para reaccionar con gases ácidos, esta disolución reactiva comprende óxidos básicos. Sin embargo, este método propone el uso de materiales que pueden ser costosos, que pueden contaminar la formación subterránea y que pueden requerir una preparación específica para ajustar en particular la viscosidad.

40 Además, la solicitud de patente FR 3049642 (WO 2017/174243) también describe un método para tratar proximidades de los pozos, en el que se parara, y después se inyecta en una formación subterránea, una disolución acuosa gelificante que comprende una disolución alcalina de silicato de potasio y un ácido acético. Esta disolución acuosa gelificante permite, gracias a sus propiedades gelificantes, colmatar proximidades del pozo, siendo al mismo tiempo económica y poco contaminante. Sin embargo, esta disolución acuosa gelificante puede, bajo ciertas condiciones, someterse a mecanismos de sinéresis después de la gelificación inducida por el ácido acético. Este mecanismo es una evolución de los enlaces químicos presentes en los polímeros que constituyen la red estructurante del gel. El mecanismo de sinéresis da como resultado la expulsión de agua fuera del gel. Esta expulsión de agua del gel no permite por lo tanto la impermeabilización y/o la consolidación de la formación subterránea de manera estable en el tiempo.

### Sumario de la invención

55 La presente invención tiene como objetivo impermeabilizar y/o consolidar una formación subterránea y/o colmatar un pozo, en profundidad, sin contaminación de la formación subterránea y de manera estable en el tiempo (con un mecanismo de sinéresis limitado). Con este objetivo, la presente invención se refiere a un método para impermeabilizar y/o consolidar una formación subterránea, en el que se prepara, y después se inyecta en la formación subterránea una disolución acuosa gelificante que comprende una disolución alcalina de silicato de potasio, un ácido acético y un aluminato. La disolución acuosa gelificante permite impermeabilizar y/o consolidar la formación subterránea y/o colmatar un pozo que atraviesa la formación subterránea. El aluminato presente en la disolución acuosa gelificante permite limitar el mecanismo de sinéresis para limitar la expulsión de agua del gel, lo que favorece la impermeabilidad y/o la consolidación de la formación subterránea estable en el tiempo y/o colmatar los pozos.

65 La invención se refiere a un método para tratar una formación subterránea, siendo atravesada dicha formación subterránea por al menos un pozo de inyección. Para este método, se llevan a cabo las siguientes etapas:

a) Se prepara una disolución acuosa gelificante que comprende una disolución alcalina de silicato de potasio, un ácido acético y un aluminato; y

5 b) Se inyecta a partir de dicho pozo de inyección en dicha formación subterránea dicha disolución acuosa gelificante para impermeabilizar y/o consolidar dicha formación subterránea.

Según una realización, dicho aluminato se escoge del aluminato de sodio en forma de polvo y el aluminato de potasio en forma de polvo.

10 Según un aspecto, se prepara dicha disolución acuosa gelificante en función de las características de dicha formación subterránea, tales como la porosidad, la permeabilidad, la temperatura circundante y/o el pH circundante.

Ventajosamente, se prepara una disolución acuosa gelificante que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 10 cP.

15 Según una implementación, se prepara una disolución acuosa gelificante que tiene un tiempo de fraguado comprendido entre 3 y 20 horas.

Según una opción, dicho ácido acético tiene una concentración comprendida entre 0,1 y 5 mol/l, preferentemente entre 0,5 y 2 mol/l.

20 Según una realización, dicha disolución alcalina de silicato de potasio comprende una concentración de silicio Si de 0,5 a 7 mol/l, preferiblemente de 0,5 a 3 mol/l.

25 De manera ventajosa, dicha disolución alcalina de silicato potásico comprende una relación molar de dióxido de silicio SiO<sub>2</sub> con respecto al óxido potásico K<sub>2</sub>O comprendida entre 0,5 y 10, preferentemente entre 1 y 5.

Según una implementación, dicha disolución acuosa gelificante comprende entre 1 y 30 % en masa de ácido acético, preferentemente entre 5 y 30 %.

30 Ventajosamente, la disolución acuosa gelificante puede comprender entre 0,1 y 1 % en masa de aluminato, preferiblemente entre 0,3 y 0,8 %, de manera muy preferida entre 0,4 y 0,6 %, sustancialmente 0,5 % en masa de aluminato.

35 Según una característica, se inyecta a partir de dicho pozo de inyección un fluido de lavado en dicha formación subterránea antes de la inyección de dicha disolución acuosa gelificante.

Según una realización, dicho tratamiento de la formación subterránea es una impermeabilización de dicha formación subterránea, y/o una consolidación de dicha formación subterránea, y/o un colmatado de un pozo de dicha formación subterránea.

40 Según una realización, dicho pozo es un pozo de almacenamiento, en particular para almacenar gas ácido en dicha formación subterránea.

Según un aspecto, dicho gas ácido se almacena antes de la etapa de inyectar dicha disolución acuosa gelificante.

45 De manera ventajosa, dicha formación subterránea tiene un pH circundante inferior a 9.

50 Otras características y ventajas del método de acuerdo con la invención se pondrán de manifiesto con la lectura de la siguiente descripción de ejemplos no restrictivos de formas de realización, con referencia a las figuras adjuntas y descritas a continuación.

#### Lista de las figuras

55 La Figura 1 ilustra diferentes configuraciones de sustitución de aluminio en el gel de sílice formado dentro de la disolución acuosa gelificante.

La Figura 2 ilustra una curva comparativa de la fracción de agua contenida en el gel utilizado para un método según la técnica anterior y para el método según la invención.

#### 60 Descripción de realizaciones

65 El principio de la invención se basa en la colocación en una formación subterránea de una disolución que permite limitar fuertemente la permeabilidad de la roca del depósito, y/o consolidarla y/o colmatar un pozo. Así, la disolución inyectada permite en particular limitar, o incluso evitar, las fugas de fluidos y/o mejorar las propiedades mecánicas de la formación subterránea. Se entiende por formación subterránea al suelo y al subsuelo, la profundidad de la formación subterránea puede estar comprendida entre unos pocos metros (por ejemplo, para aplicaciones de consolidación de

suelos debajo de edificios o viviendas) hasta varios kilómetros (por ejemplo, para aplicaciones de pozos de hidrocarburos o de almacenamiento de gas).

La presente invención se refiere por lo tanto a un método para tratar una formación subterránea, siendo atravesada la formación subterránea por al menos un pozo de inyección o un inyector (el pozo o el inyector se pueden realizar a una profundidad de unos pocos metros a varios kilómetros, la profundidad puede depender en particular de la aplicación del método de tratamiento de una formación subterránea), para el que se llevan a cabo las siguientes etapas:

- se prepara, en superficie, una disolución acuosa gelificante que comprende una disolución alcalina de silicato de potasio, un ácido acético y un aluminato,
- se inyecta, a partir del pozo de inyección o del inyector, en la formación subterránea, la disolución acuosa gelificante para impermeabilizar y/o consolidar la formación subterránea.

El tratamiento de la formación subterránea puede consistir en particular en la impermeabilización de la formación subterránea y/o la consolidación de la formación subterránea y/o el colmatado de un pozo de la formación subterránea.

El método según la invención puede comprender varias etapas sucesivas, por ejemplo dos, de inyección de la disolución acuosa gelificante. Preferiblemente, el método de inyección puede comprender una única inyección.

Tal disolución acuosa gelificante es estable e inalterable, particularmente cuando el pH circundante (de la formación subterránea) es inferior a 9. Por este motivo, el método según la invención se puede implementar preferentemente para una formación subterránea que tiene un pH inferior a 9, como es el caso en general.

El término "gelificante" indica que la disolución acuosa se formula en forma de un líquido no gelificado y poco viscoso, que gelifica *in situ*, en otras palabras, que completa su gelificación una vez inyectado en la formación subterránea (el pH y la el cizallamiento en la formación subterránea favorecen la gelificación de la disolución acuosa gelificante). La composición de la disolución acuosa gelificante se escoge por lo tanto de manera que forme un gel, a partir de un tiempo suficientemente largo para permitir el transporte del líquido desde la superficie hasta la formación subterránea. Así, gracias a su propiedad gelificante, la disolución acuosa puede cumplir su función de limitar la permeabilidad y porosidad de la formación subterránea.

La disolución acuosa gelificante preparada en el método según la invención es una disolución mineral (no orgánica). Además, la disolución acuosa gelificante no comprende ninguna partícula sólida, ni ninguna sal distinta del aluminato y silicato.

Una disolución alcalina es una disolución básica que tiene un pH superior a 7.

Se recuerda que la sílice es muy soluble en disoluciones alcalinas, particularmente en disoluciones alcalinas con un pH alrededor de 10 y superior a 10. Además, una bajada del pH provoca la precipitación de la sílice contenida en la disolución alcalina: a partir de una fase líquida en la que la sílice está en forma iónica, se crean oligómeros que después se condensan para formar un gel. El gel tiende a adherirse a las superficies minerales formando enlaces químicos. Así, en una formación subterránea porosa, la inyección de tales sustancias permite reducir considerablemente la permeabilidad y la porosidad, o incluso obstruir completamente la red porosa, después de la precipitación. Además, los minerales precipitados por la disolución acuosa gelificante también forman una capa protectora para los equipos del pozo frente a los gases ácidos almacenados.

Existen diferentes formas de silicatos: de sodio, de potasio, de litio, etc. El silicato de potasio K es un silicato soluble en agua con la fórmula general  $K_2O_5Si_2$ . Este silicato tiene la ventaja de hacer la disolución alcalina menos viscosa que el silicato de sodio Na en particular. Así, el silicato de potasio requiere menos dilución, lo que simplifica la preparación de la disolución acuosa gelificante. Además, dado que las disoluciones alcalinas de silicato no contienen partículas, prácticamente no existen límites en la inyectividad con respecto al tamaño de los poros del medio poroso de la formación subterránea. En particular, se puede prever la inyección de tal disolución en medios compactos que tienen umbrales de poros nanométricos, mejorando así aún más su capacidad de barrera. Además, la disolución alcalina de silicato de potasio tiene la ventaja de ser poco costosa, del orden de unos cientos de euros por tonelada. Por ejemplo, el silicato de potasio se puede escoger de los productos comerciales Betol K 35 T<sup>™</sup>, Betol K 48 T<sup>™</sup>, Betol K 54 T<sup>™</sup> o Betol K 28 T<sup>™</sup> comercializados por Woellner (Alemania). A título de ejemplo no limitativo, la composición de los silicatos de potasio Betol K 35 T<sup>™</sup> et Betol K 28 T<sup>™</sup> se describen en la Tabla 1. En esta tabla, la densidad, sin unidad, corresponde a la densidad volumétrica comparada con la del agua.

[Tabla 1]

Producto	SiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O %	SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O	Viscosidad (cP)	Densidad	pH
Betol K 35 TTM	23,9	10,9	3,43	55	1,32	11

Producto	SiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O %	SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O	Viscosidad (cP)	Densidad	pH
Betol K 28 TTM	20,5	8,2	3,92	28	1,25	10,8

El ácido acético, también denominado ácido etanoico, es un ácido carboxílico simple con una cadena carbonada teórica de C<sub>2</sub>, análogo al etano, con una masa molar de 60 g/mol y con la fórmula química bruta C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> o desarrollada CH<sub>3</sub>COOH. El vinagre es un ejemplo de disolución de ácido acético: puede tratarse de una mezcla de agua y de ácido acético. El ácido acético tiene la ventaja, a diferencia de otros ácidos, de no ser contaminante o peligroso, ya sea durante su preparación o inyectado en la formación subterránea.

Un aluminato es un compuesto que contiene un oxianión de aluminio. La adición de aluminato no modifica significativamente la viscosidad de la disolución acuosa gelificante. Además, el aluminato no tiene ningún efecto sobre el medioambiente. Se prefiere el aluminio en forma de aluminato debido a su solubilidad en la disolución acuosa (por ejemplo, el aluminio puro no es soluble, y por lo tanto no sería adecuado para el método según la invención). La adición de aluminio a la disolución acuosa gelificante genera una reacción mediante la cual un átomo de aluminio sustituirá a un átomo de silicio en la red de sílice formada dentro de la composición específica. El lugar de esta sustitución depende en particular de las condiciones de pH y de la concentración de iones de aluminio. La Figura 1 ilustra, esquemáticamente y de manera no limitativa, diferentes configuraciones de la sustitución de aluminio en la red de sílice. La Figura indicada "pure-silica stab" corresponde a la red de sílice antes de la sustitución (en ausencia de aluminio). Las figuras indicadas "tipo (i)" a "tipo (iv)" corresponden a las diferentes configuraciones. La configuración más efectiva para limitar el mecanismo de sinéresis es la configuración de "tipo (iv)", dado que el aluminio toma el lugar de la sílice en el centro del tetraedro, ya que cambia la longitud de todos los enlaces químicos, lo que permite limitar la expulsión de agua del gel.

Según una realización de la invención, el aluminato puede ser un aluminato de sodio (de fórmula NaAlO<sub>2</sub>) o un aluminato de potasio (de fórmula KAlO<sub>2</sub>). En efecto, estos aluminatos son solubles en la disolución acuosa. Además, el potencial iónico del sodio y del potasio es bajo, y por lo tanto estos átomos atraen menos los aniones para formar minerales y precipitar, lo que permite que se forme una disolución acuosa gelificante sin precipitado. Preferiblemente, el método según la invención puede implementar aluminato de sodio. En efecto, este aluminato permite aumentar la impermeabilización en el tiempo de la formación subterránea.

Además, preferiblemente, el aluminato se añade en forma de polvo a la disolución acuosa gelificante, por ejemplo un polvo de aluminato de sodio o un polvo de aluminato de potasio.

Según una implementación de la invención, la disolución acuosa gelificante se prepara a temperatura ambiente, y los productos (por ejemplo: agua o polvo) se añaden preferiblemente poco a poco a la disolución de silicato. Así, la etapa de preparación de la disolución acuosa gelificante se puede implementar añadiendo el aluminato al agua para diluir el silicato alcalino, antes de añadir el ácido acético. En otras palabras, la preparación se puede implementar de la siguiente manera: se mezcla el aluminato en agua, se diluye el silicato de potasio con esta agua y después se añade ácido acético teniendo en cuenta la temperatura.

Según una realización de la invención, la composición de la disolución acuosa gelificante se determina esencialmente en función de la temperatura de la formación subterránea. Por ejemplo, durante la preparación, se pueden modificar las proporciones de agua y ácido para adaptar el tiempo de gelificación manteniendo una baja viscosidad. En efecto, las principales limitaciones habituales para la inyección de disoluciones en una formación subterránea son las siguientes:

- una viscosidad moderada de tal manera que las presiones de inyección se sitúen muy por debajo de las presiones de fractura de la formación, ventajosamente, la viscosidad de la disolución acuosa gelificante puede estar comprendida entre 1 y 10 cP, y
- un tiempo de fraguado, también denominado tiempo de gelificación, (es decir el tiempo necesario entre la preparación de la disolución y su gelificación) suficiente para permitir la inyección de la disolución cuando se prepara en la superficie, después inyectada en la formación, ventajosamente, el tiempo de gelificación puede estar comprendido entre 3 y 20 horas.

Según una implementación de la invención, el ácido acético puede tener una concentración comprendida entre 0,1 y 5 mol/l, preferiblemente entre 0,5 y 2 mol/l dentro de la disolución utilizada para la preparación. Este intervalo de concentración permite en particular preparar la disolución gelificante sin riesgo de generar agregados y una disolución no homogénea. Por ejemplo, el ácido acético puede tener una concentración sustancialmente igual a 1 mol/l, es decir una concentración sustancialmente idéntica a la del vinagre. Es la concentración de ácido puro en la disolución gelificante la que permite ajustar el tiempo de gelificación. Así, la disolución inicial de silicato se puede diluir con una mayor cantidad de agua si se utiliza un ácido más concentrado.

Según una realización de la invención, la disolución alcalina de silicato de potasio puede comprender una concentración de silicio Si comprendida entre 0,5 y 7 mol/l, preferiblemente entre 0,5 y 3 mol/l. Este intervalo de

concentraciones permite en particular obtener geles irreversibles estables. Por ejemplo, la disolución alcalina de silicato de potasio comercial puede comprender una concentración de silicio comprendida entre 4 y 5 mol/l, sustancialmente igual a 4,7 mol/l. Se puede diluir entonces con agua para alcanzar una concentración comprendida entre 0,5 y 3 mol/l, por ejemplo sustancialmente igual a 1,8 mol/l. Esta dilución también reduce la viscosidad de la disolución hacia valores cercanos a los del agua pura.

Según una característica de la invención, la disolución alcalina de silicato de potasio puede comprender una relación molar ( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ) de dióxido de silicio  $\text{SiO}_2$  con respecto al óxido de potasio  $\text{K}_2\text{O}$  comprendida entre 0,5 y 10, preferentemente entre 1 y 5. Por ejemplo, la disolución alcalina de silicato de potasio puede comprender una relación molar de dióxido de silicio  $\text{SiO}_2$  con respecto al óxido de potasio  $\text{K}_2\text{O}$  sustancialmente igual a 4.

Según una variante de realización de la invención, la disolución acuosa gelificante puede comprender entre 1 y 30 % en masa de ácido acético, preferentemente entre 10 y 20 % en masa de ácido acético con respecto a la masa total de disolución acuosa gelificante. Así, es posible ajustar el pH de la disolución acuosa gelificante. Por ejemplo, la disolución acuosa gelificante puede comprender sustancialmente 16 % en masa de ácido acético.

Según un aspecto de la invención, la disolución acuosa gelificante puede comprender entre 0,1 y 1 % en masa de aluminato, de manera preferida sustancialmente 0,5 % con respecto a la masa total de la disolución acuosa gelificante. Estos intervalos permiten limitar el mecanismo de sinéresis dentro del gel, sin alcanzar un límite de solubilidad del aluminato en agua.

Según una realización de la invención, la disolución acuosa de silicato se puede preparar mediante una dilución 50/50 de agua y silicato. Así, para esta realización, la concentración de silicio Si puede estar comprendida entre 0,25 y 3,5 mol/l, preferiblemente entre 0,25 y 1,5 mol/l dentro de la disolución acuosa gelificante.

Según un ejemplo de realización no limitativo, la disolución acuosa gelificante se puede preparar a partir de:

- 12,3 % en masa de ácido acético a 2 mol/l
- 43,6 % en masa de disolución de silicato de potasio,
- 0,5 % en masa de aluminato de sodio,
- 43,6 % en masa de agua.

Para este ejemplo, esta disolución acuosa gelificante comprende:

- 85,5 % en masa de agua (de la disolución acuosa gelificante),
- 8,9 % en masa de sílice,
- 3,6 % en masa de potasio,
- 1,5 % en masa de ácido acético, y
- 0,5 % en masa de aluminato de sodio.

Esta realización preferida permite un compromiso entre el tiempo de gelificación, la viscosidad y la limitación del mecanismo de sinéresis, ajustándose la composición en función de los parámetros de la formación subterránea (en particular una temperatura de 15°C, etc.).

Sin embargo, la disolución acuosa gelificante que debe adaptarse a la formación subterránea puede comprender otras composiciones.

Cuando es útil, y en particular cuando la temperatura de la formación objetivo es alta, el tiempo de gelificación se puede aumentar aún más usando otro ácido débil, tal como ácido bórico. La disolución acuosa gelificante puede comprender cualquier otro compuesto que permite en particular su adaptación a la formación subterránea.

Para colmar una formación porosa alrededor de un pozo, se puede proceder de la siguiente manera:

- se prepara, en superficie, una disolución acuosa gelificante a partir una disolución alcalina de silicato de potasio, de agua, de ácido acético y de aluminato. Preferiblemente, estas mezclas se llevan a cabo de forma gradual para evitar la precipitación local debido a una concentración excesiva localizada. Tales dispositivos de mezcla gradual están habitualmente disponibles, por ejemplo para la preparación de geles a partir de polímeros. A temperaturas superficiales inferiores a la temperatura esperada en la formación subterránea (por ejemplo 20°C con respecto a 40°C), la cinética de gelificación se ralentiza considerablemente,

5 aumentando así el tiempo disponible para llevar a cabo las mezclas, muy preferentemente, la preparación se puede llevar a cabo de la siguiente manera: se mezcla el aluminato en agua, se diluye el silicato de potasio con esta agua y después se añade el ácido acético teniendo en cuenta la temperatura. Por ejemplo, para una temperatura de 15°C, se puede usar ácido acético 2M, y para una temperatura de 40°C, se puede usar ácido acético 1M,

- 10 o la mezcla gelificante (la disolución acuosa gelificante) se inyecta en la formación, en particular mediante medios de bombeo convencionales; aguas arriba del volumen inyectado (fluido contenido en el pozo), se puede utilizar agua sin provocar precipitaciones. Aguas abajo del volumen inyectado se puede, de manera idéntica, utilizar agua.

15 Un orden de magnitud del tiempo de gelificación de la disolución acuosa gelificante a 40°C puede ser de aproximadamente 500 min es decir 8,5 h. Este orden de magnitud es suficiente para permitir la colocación de la disolución acuosa gelificante en la formación porosa antes de la gelificación. Por ejemplo, para un volumen de poros de aproximadamente 10 m<sup>3</sup> en de un radio de 1 m alrededor de un pozo y en una altura de 10 m con una porosidad de 30 % - usando un caudal de bombeo típico de 10 m<sup>3</sup>/h, el tiempo de inyección necesario de la disolución acuosa gelificante es de 1 hora. A esto, hay que sumarle el tiempo de desplazamiento de la disolución al interior del pozo, que puede durar aproximadamente 3 horas según la técnica utilizada y el diámetro del tubo de inyección. Por ejemplo, para el cemento de un pozo, se pueden utilizar algunos litros de la disolución acuosa gelificante.

20 Para lavar la formación subterránea, el método puede comprender una etapa de inyectar un fluido amortiguador, en particular agua dulce, antes de la inyección de la disolución acuosa gelificante. Además, el fluido de lavado puede contener aditivos viscosificantes para mejorar el lavado.

25 En el caso de un pozo de almacenamiento de gases ácidos, el volumen del fluido de lavado inyectado es preferentemente suficiente para repeler el gas ácido a una distancia radial de al menos unos pocos metros del entorno del pozo. Este enjuague, preferiblemente con agua, asegura posteriormente una buena inyectividad de la disolución acuosa gelificante que comprende el material reactivo en las inmediaciones del pozo. En ausencia de enjuague, el método podría ser menos efectivo ya que existe el riesgo de formar rápidamente compuestos minerales (carbonatos y/o sulfuros) superficiales, causando localmente el taponado de la porosidad, lo que limitaría la invasión de las inmediaciones del pozo por la formulación reactiva.

35 El método puede comprender además una etapa de taponamiento del pozo después de la inyección de la disolución acuosa gelificante.

40 Por ejemplo, la operación puede finalizar con la inyección de un tapón de cemento, o cualquier otra formulación de colmatado, para mantener el material reactivo en su lugar. Terminada esta primera operación, es posible realizar la misma operación en otras zonas, en particular en el techo del tanque después de la perforación la entibación y de la cementación primaria de manera a permitir la inyección.

45 El método según la invención se puede aplicar a un pozo de almacenamiento de gases ácidos en la formación subterránea. También se puede aplicar a un pozo de explotación o exploración de una formación subterránea que comprenda hidrocarburos. También se puede aplicar a un pozo utilizado para la recuperación de hidrocarburos mediante fractura, en particular mediante fractura hidráulica. En este caso, la disolución acuosa gelificante permite el colmatado de la perforación y/o de las fracturas formadas para el método. Alternativamente, se puede aplicar a cualquier tipo de almacenamiento en una formación subterránea, por ejemplo para el almacenamiento de materiales radiactivos. Para todas las aplicaciones, el método según la invención permite en particular limitar las fugas de gas a través del pozo, gracias a la impermeabilización y/o a la consolidación de la formación subterránea.

50 La invención también se puede aplicar al cierre de un pozo inyector que se ha decidido dejar de utilizar, lo que se puede comparar con el abandono de un pozo petrolero. Pero la invención también se puede implementar durante la construcción de un pozo perforado específicamente para el almacenamiento geológico de gases ácidos, ya sea en rocas depósitos, acuíferos o vetas de carbón.

55 La invención se aplica también a la consolidación de suelos arcillosos sobre los que se construyen viviendas, o todo tipo de construcciones, a la consolidación de suelos arenosos que tienen poca resistencia mecánica. Para esta aplicación, el método según la invención es particularmente ventajoso para viviendas y edificios en los que el comportamiento del suelo arcilloso ha generado degradaciones. En este contexto, el método puede comprender las siguientes etapas:

- 60 - se excava al menos un pozo o un inyector debajo de la vivienda o del edificio, por ejemplo a una profundidad de algunos metros debajo de la vivienda o del edificio,
- 65 - se prepara, en superficie, una disolución acuosa gelificante a partir una disolución alcalina de silicato de potasio, de agua, de ácido acético y de aluminato. Preferiblemente, estas mezclas se llevan a cabo de forma gradual para evitar la precipitación local debido a una concentración excesiva localizada. Tales dispositivos

de mezcla gradual están habitualmente disponibles, por ejemplo para la preparación de geles a partir de polímeros. A temperaturas superficiales inferiores a la temperatura esperada en la formación subterránea (por ejemplo 20°C con respecto a 40°C), la cinética de gelificación se ralentiza considerablemente, aumentando así el tiempo disponible para llevar a cabo las mezclas, muy preferentemente, la preparación se puede llevar a cabo de la siguiente manera: se mezcla el aluminato en agua, se diluye el silicato de potasio con esta agua y después se añade el ácido acético teniendo en cuenta la temperatura. Por ejemplo, para una temperatura de 15°C, se puede usar ácido acético 2M, y para una temperatura de 40°C, se puede usar ácido acético 1M,

- 5
- 10 - se inyecta la mezcla gelificante (la disolución acuosa gelificante) se inyecta en el pozo o el inyector, en particular mediante medios de bombeo convencionales; aguas arriba del volumen inyectado (fluido contenido en el pozo), se puede utilizar agua sin provocar precipitaciones. Aguas abajo del volumen inyectado se puede, de manera idéntica, utilizar agua.

15 **Ejemplo**

Las características y ventajas del procedimiento según la invención aparecerán más claramente con la lectura del ejemplo comparativo siguiente.

- 20 Para este ejemplo, se compara el mecanismo de sinéresis implementado para un gel formado por el método de la técnica anterior descrito en la solicitud de patente FR 3049642 (WO 2017/174243), es decir sin aluminato, con el mecanismo de sinéresis para un gel formado por el método según la invención, es decir con aluminato.

25 La disolución acuosa gelificante del método según la técnica anterior se prepara a temperatura ambiente con un silicato alcalino (Betol K 28 T), agua dulce y ácido acético 2 mol/l.

30 La disolución acuosa gelificante del método según la invención se prepara con la adición de aluminato de sodio. Se puede observar que con las cantidades utilizadas, el número de silicio sustituido por aluminio es como máximo de 10 % en el gel así formado. La disolución acuosa gelificante así formada comprende 43,6 % en masa de agua, 43,6 % en masa de silicato, 12,3 % en masa de ácido acético y 0,5 % en masa de aluminato de sodio.

35 Para este ejemplo comparativo, se generan los dos geles en tubos de ensayo. en efecto, en un tubo de ensayo se puede distinguir el agua dentro y fuera del gel (sobrenadante), permitiendo así evaluar la cinética del mecanismo. Esta medida del agua se implementa por resonancia magnética mediante la medición de los tiempos de relajación transversal T2 que permiten distinguir el agua en el gel y fuera del gel.

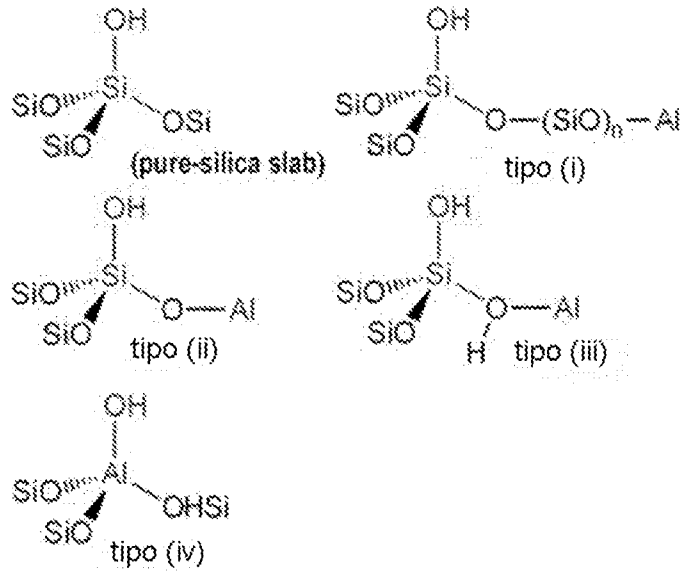
40 El seguimiento del agua dentro y fuera del gel se llevó a cabo a alta temperatura (60 °C) con el objetivo de acelerar estas transformaciones que pueden durar varias semanas a temperaturas más bajas. La Figura 2 es un gráfico de la fracción de agua en el gel Fw (sin dimensión, correspondiendo el valor 1 al estado inicial durante la formación del gel) en función del tiempo T en h. En esta figura, la curva AA corresponde al gel formado mediante el método según la técnica anterior, y la curva INV corresponde al gel formado mediante el método según la invención. Así, este gráfico muestra de manera clara el efecto de la adición de aluminato de sodio (INV) sobre la cantidad de agua en el gel en función del tiempo. Cabe señalar que para este ejemplo, la cantidad de aluminato añadida está prácticamente en el límite de su solubilidad en agua. El tiempo t=0 corresponde a la formación del gel a baja temperatura (15° C). Después, se coloca a 60° C. A t=100 h, la cantidad de agua en el gel para el método según la invención se estabiliza (ya que es sustancialmente constante entre 100 y 900 h) y es mucho mayor que en ausencia de aluminato según la técnica anterior (una fracción de agua en el gel de aproximadamente 0,65 para el método según la invención con respecto a una fracción de agua de aproximadamente 0,3 para el método según la técnica anterior). En consecuencia, el método según la invención permite limitar el mecanismo de sinéresis del gel formado en la formación subterránea, lo que

50 garantiza una buena impermeabilidad y una buena consolidación de la formación subterránea.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para tratar una formación subterránea, siendo atravesada dicha formación subterránea por al menos un pozo de inyección, caracterizado por que se llevan a cabo las siguientes etapas:
- 5 a) Se prepara una disolución acuosa gelificante que comprende una disolución alcalina de silicato de potasio, un ácido acético y un aluminato; y
- 10 b) Se inyecta a partir de dicho pozo de inyección en dicha formación subterránea dicha disolución acuosa gelificante para impermeabilizar y/o consolidar dicha formación subterránea.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, en el que dicho aluminato se escoge del aluminato de sodio en forma de polvo y el aluminato de potasio en forma de polvo.
- 20 3. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se prepara disolución acuosa gelificante en función de las características de dicha formación subterránea, tales como la porosidad, la permeabilidad, la temperatura circundante, y/o el pH circundante.
- 25 4. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se prepara una disolución acuosa gelificante que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 10 cP.
- 30 5. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se prepara una disolución acuosa gelificante con un tiempo de fraguado comprendido entre 3 y 20 horas.
- 35 6. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho ácido acético tiene una concentración comprendida entre 0,1 y 5 mol/l, preferentemente entre 0,5 y 2 mol/l.
- 40 7. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha disolución alcalina de silicato de potasio comprende una concentración de silicio Si de 0,5 a 7 mol/l, preferiblemente de 0,5 a 3 mol/l.
- 45 8. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha disolución alcalina de silicato de potasio comprende una relación molar de dióxido de silicio SiO<sub>2</sub> con respecto al óxido de potasio K<sub>2</sub>O comprendida entre 0,5 y 10, preferentemente entre 1 y 5.
- 50 9. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha disolución acuosa gelificante comprende entre 1 y 30 % en masa de ácido acético, preferiblemente entre 5 y 30 %.
- 55 10. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución acuosa gelificante puede comprender entre 0,1 y 1 % en masa de aluminato, preferiblemente entre 0,3 y 0,8 %, de manera muy preferida entre 0,4 y 0,6 %, sustancialmente 0,5 % en masa de aluminato.
11. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se inyecta a partir de dicho pozo de inyección un fluido de lavado en dicha formación subterránea antes de la inyección de dicha disolución acuosa gelificante.
12. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho tratamiento de la formación subterránea es una impermeabilización de dicha formación subterránea, y/o una consolidación de dicha formación subterránea, y/o un colmatado de un pozo de dicha formación subterránea.
13. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho pozo es un pozo de almacenamiento, en particular para almacenar gas ácido en dicha formación subterránea.
14. Método según la reivindicación 13, en el que dicho gas ácido se almacena antes de la etapa de inyectar dicha disolución acuosa gelificante.
15. Método según la reivindicación 12, en el que dicho tratamiento de la formación subterránea es una consolidación de un suelo arcilloso, sobre el que se construye una vivienda o un edificio.
16. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha formación subterránea comprende un pH circundante inferior a 9.

[Fig 1]



[Fig 2]

