

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 107**

51 Int. Cl.:
C09K 8/467 (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 111/74 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07808620 .4**
96 Fecha de presentación: **29.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2061857**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **MÉTODO DE CEMENTACIÓN DE TUBERÍAS DE GAS O ACEITE Y PASTA DE CEMENTO HIDRÁULICO.**

30 Prioridad:
15.09.2006 NO 20064174

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2011

73 Titular/es:
**ELKEM AS
HOFFSVEIEN 65 B
0377 OSLO, NO**

72 Inventor/es:
**REVIL, Philippe y
ROSTØL, Frank Vidar**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 107 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 de cementación de tuberías de gas o aceite y pasta de cemento hidráulico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la cementación de tuberías de acero, u otras estructuras, en pozos de petróleo y de gas, tales como revestimientos y encamisados.

Antecedentes

10 En la cementación de pozos de petróleo, se bombea normalmente una pasta de cemento hacia el revestimiento y se sitúa en el espacio anular entre el exterior del revestimiento y la pared del pozo. Los dos fines más importantes del proceso de cementación son impedir el transporte de gas y de líquido entre las formaciones subterráneas y soportar e inmovilizar la tubería de revestimiento. Además de sellar las formaciones que producen petróleo, gas y agua, el cemento protege también al revestimiento frente a la corrosión, e impide los reventones de gas o de petróleo ya que la pasta de cemento sella el pozo muy rápidamente y de forma impermeable.

15 A temperaturas por encima de 110°C, las fases de hidratación del cemento Portland fraguado sufren cambios. Este fenómeno es conocido como retroceso de la resistencia (SR) (del inglés; strength-retrogression). Esto da como resultado propiedades de aislamiento más pobres tales como una inferior resistencia a la compresión y una superior permeabilidad del cemento fraguado, y conduce a una pérdida de aislamiento zonal, como se describe en la industria de la cementación en yacimientos de petróleo, con la posibilidad de afluencia de líquido o de gas desde la formación hacia el pozo y a través de las diferentes formaciones.

20 El retroceso de la resistencia se identifica fácilmente a través de una rápida y prematura disminución de la resistencia a la compresión y al aumento, con el tiempo, de la permeabilidad del cemento fraguado, a temperatura por encima de 110°C. Cuando se observa que no hay disminución de la resistencia a la compresión y no hay aumento en la permeabilidad del cemento fraguado, se saca la conclusión, entonces, de que no se produce un retroceso de la resistencia.

25 Durante 50 años, las compañías han añadido al cemento, de forma rutinaria, el 35% de harina de sílice, por peso de cemento (BWOC) (del inglés; by weight of cement), con un diámetro medio de partícula de aproximadamente 20-60 micrómetros, para impedir que se produjera el SR (Journal of American Concrete Institute V27, N° 6, 678, febrero de 1956).

30 Sin embargo, hay dificultades en la manipulación y en el almacenamiento, asociadas con el uso de mezclas secas preparadas con cemento y harina de sílice seca, como por ejemplo la falta de espacios en las torres de perforación o en las plataformas en alta mar para acomodar varias mezclas secas diferentes, el abuso de contaminación, y las dificultades generales asociadas a la preparación y manipulación de polvos finos.

35 Más recientemente, se han comercializado suspensiones líquidas de sílice como una alternativa, por completo, a las operaciones de mezclado en seco. Estos aditivos líquidos tienen una eficacia probada para impedir el SR cuando se usan en un equivalente del 35% de sílice total, BWOC. Han mostrado algunas ventajas sobre las operaciones de mezclado en seco, especialmente en operaciones en alta mar o remotas, cuando únicamente los revestimientos/encamisados más profundos requieren el uso de sílice para estabilizar el cemento Portland u otro.

40 Desgraciadamente, una limitación que se identificó pronto en su uso fue la concentración relativamente alta de producto líquido que se requería para que equivaliera al 35% de sílice total, BWOC. Esto significa que se ha tenido que transportar y mezclar un gran volumen de aditivos líquidos durante la operación de cementación. Esto es particularmente significativo en el caso de las torres de perforación en alta mar, donde la cubierta y el espacio para el almacenamiento pueden estar extremadamente limitados.

Hay, por eso, problemas de almacenamiento tanto con los diferentes materiales secos como con los aditivos líquidos.

Descripción de la invención

45 Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un medio para reducir el SR en el cemento usado para tuberías de petróleo y de gas, en particular para los pozos en alta mar.

Es un objeto más, evitar la necesidad de almacenar y mezclar polvos secos para formar pastas de cemento, y minimizar también el volumen de cualquier aditivo de la pasta de cemento llevado a la torre de perforación.

50 Con frecuencia, en el caso de pozos en alta mar, las temperaturas del pozo se encuentran en el intervalo de 100°C a 150°C. Se ha observado por los presentes inventores que a estas temperaturas de los pozos, se puede adoptar un enfoque diferente al uso de la sílice como aditivo de la pasta de cemento.

5 Según la invención, por lo tanto, se proporciona aquí un método de cementación de un revestimiento de una tubería de petróleo o de gas a una pared que rodea el pozo, que comprende formar una pasta de cemento hidráulico, reparar la pasta en el anillo entre el revestimiento de la tubería y la pared que rodea el pozo, y dejar que el cemento fragüe; en el que la pasta de cemento se forma mezclando juntos un cemento hidráulico, 12 a 24% de sílice basado en el peso de cemento, y agua; comprendiendo la sílice de 1/3 a 2/3 de sílice micofina y de 2/3 a 1/3 de harina de sílice.

Según una realización preferida de la invención, la sílice está en forma por una suspensión acuosa de sílice microfi-
na y de harina de sílice.

Las partículas de sílice microfina preferidas usadas en la invención son de naturaleza amorfa como la microsílíce, pero podrían ser también cristalinas.

10 Se ha descubierto por los inventores que adoptando una combinación de partículas de sílice microfina y harina de sílice, preferiblemente en forma de suspensión acuosa, en una pasta de cemento para uso en pozos con temperaturas en el intervalo de 110°C a 150°C, la cantidad de sílice se puede reducir significativamente, mientras que todavía impide que se produzca el SR en el cemento.

15 Concretamente, con el uso de sílice en forma de una suspensión líquida, se evita el uso de harina de sílice seca, se evita mezclar ingredientes secos, y únicamente es necesario transportar y almacenar un solo componente (concretamente la suspensión acuosa de sílice), y se minimiza el volumen que necesita ser transportado y almacenado en circunstancias en donde no sobra la disponibilidad de almacenamiento.

Preferiblemente, la sílice total representa del 15 al 20% en peso del cemento.

20 A niveles de sílice del 10% en peso de cemento o menos, la supresión del SR no es eficaz, en particular a temperaturas más altas, mientras que a temperaturas por encima de 150°C se hace necesario usar niveles de sílice por encima del 25% en peso de cemento.

25 El término "microsílíce" usado en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones de esta solicitud es SiO₂ amorfo, en forma de partículas, obtenido a partir de un procedimiento en el que la sílice (cuarzo) se reduce a SiO gas, y el producto de reacción se oxida en fase vapor para formar sílice amorfa. La microsílíce puede contener al menos el 70% en peso de sílice (SiO₂) y tiene una densidad específica de 2,1-2,3 g/cm³, y una superficie específica de 15-40 m²/g. Las partículas primarias son sustancialmente esféricas y tiene un tamaño medio de aproximadamente 0,15 µm. La microsílíce se obtiene, preferiblemente, como un co-producto en la producción de silicio y aleaciones de silicio en hornos eléctricos de reducción. En estos procedimientos, se forman grandes cantidades de microsílíce. La microsílíce se recupera de manera convencional usando filtros de bolsas de recuperación de partículas y otros aparatos de captación.

30 El término "sílice cristalina microfina" usado en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones de la solicitud, es sílice cristalina en forma de partículas que tiene un D50 de 10 µm como máximo y, preferiblemente, un D50 de aproximadamente 3 µm.

35 La harina de sílice es simplemente sílice cristalina molida, con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 25 µm.

Descripción detallada de la invención

La invención se ilustrará ahora, con más detalle, en los siguientes Ejemplos no limitadores.

Ejemplo 1 (Técnica anterior)

Se mezcló una pasta de cemento estándar sin sílice, se vertió y se dejó curar a 150°C.

40 Se midió la resistencia a la compresión y se midió la permeabilidad del cemento fraguado. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y en la Figura 1. Como se puede ver el SR se produce rápidamente después de 9 horas, como se muestra en la Figura 1.

Tabla 1

Medidas de la permeabilidad del cemento fraguado, con un cemento sin sílice, curado a 150°C.

Muestra N°	Composición	Temperatura durante el fraguado del cemento	Permeabilidad
	Cemento sin sílice	150 °C	Alta, habitualmente del orden de 10 mD

5 Ejemplo 2 (Técnica anterior)

Se mezcló cemento con 35% de harina de sílice seca, BWOc, se vertió y se comprobó la resistencia a la compresión y la permeabilidad a 150°C. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Como se esperaba, no se produjo SR con la adición del 35%, BWOc.

Tabla 2

Cubos (48 h) a 150°C	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia MPa, UCA, a las 48 h
35% de harina de sílice	58,6	25
35% de harina de sílice	61,7	

10

Medidas de la permeabilidad del cemento fraguado

Muestra N°	Composición	Temperatura durante el fraguado del cemento	Permeabilidad al aire
5	35% de harina de sílice, BWOc	175°C	0,000838 mD
De la bibliografía	35% de harina de sílice, BWOc	150°C	0,004 mD

Ejemplo 3 (Técnica anterior)

15 Se mezcló cemento + 35% de sílice, BWOc, que se origina a partir de una suspensión líquida de 1/3 de microsíllice y 2/3 de harina de sílice, se vertió y se comprobó a 150°C.

Los resultados se muestran en la Tabla 3 y en la Figura 2

Tabla 3

Cubos (48 h) a 150°C	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia MPa, UCA, a las 48 h
35% BMHT, BWOc	55,7	28
35% BMHT, BWOc	63,4	

20

A partir de la Figura 2 se puede ver que la CS aumenta hasta un valor de más de 13,8 MPa y se queda en este nivel. Se puede observar que no hay retroceso de la resistencia. Esto era de esperar ya que el cemento tenía un contenido de sílice convencional del 35%, BWOc.

Ejemplo 4 (Invención)

5 Se mezcló, se vertió y se curó y se sometió a ensayo a 150°C, un cemento que contenía un total de 17% de sílice, BWOC, a partir de la suspensión líquida de sílice que contenía 1/3 de microsílíce y 2/3 de harina de sílice. Se midió, a intervalos, la permeabilidad al aire y la resistencia a la compresión, durante un periodo de tiempo de un año. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Tiempo de curado a 150°C	3 semanas	3 meses	6 meses	1 año
Permeabilidad al aire, Klinkenberg, mD	0,092	0,00082	0,00028	0,00036
Resistencia a la compresión, MPa	-	31,9	43	-

10 **NOTA**

La permeabilidad al aire es varios órdenes más alta que la permeabilidad al agua, artículo de referencia: “Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks” (Efecto Klinkenberg para la permeabilidad a los gases y su comparación con la permeabilidad al agua, en rocas sedimentarias porosas) – W. Tanikawa y T. Shimamoto.

15 No se ha producido ningún signo de SR al cabo de 1 año a 150°C. La permeabilidad del cemento fraguado permanece baja y la resistencia a la compresión permanece alta. El examen de las muestras al cabo de un año mostró una porosidad muy baja y unos poros muy finos que hacían que el cemento fuera muy adecuado para sellar las perforaciones de los pozos que tenían una temperatura en el fondo de hasta 150°C.

20 Era sorprendente que el SR se podía evitar mediante el uso de aproximadamente la mitad de la cantidad de sílice comparada con el procedimiento convencional.

Ejemplo 5 (Invención)

Se mezcló, se vertió, y se sometió a ensayo a 150°C, un cemento que contenía un total de 17% de sílice, BWOC, que se originaba a partir de una suspensión líquida de sílice preparada con 2/3 de microsílíce y 1/3 de harina de sílice.

25 Como se muestra en la Figura 3, no aparecen signos de SR después de 15 días de curado a 150°C, lo que demuestra que una mezcla líquida con esta proporción de microsílíce y harina de sílice impide el SR de forma eficaz.

Ejemplo 6 (Invención)

30 Se mezcló, se vertió, y se sometió a ensayo a 150°C, un cemento que contenía un 17% de sílice, BWOC, que se originaba a partir de una suspensión líquida de sílice preparada con 1/3 de sílice cristalina microfina con un D50 de 3 µm y 2/3 de harina de sílice.

Como puede verse a partir de la Figura 4, no aparecen signos de SR después de 15 días de curado a 150°C. La partícula de sílice microfina en la mezcla líquida de sílice puede ser de origen amorfo o cristalino.

Ejemplo 7 (Comparación)

35 Se mezcló, se vertió y se sometió a ensayo a 150°C, un cemento que contenía un total de 10% de sílice, BWOC, que se originaba a partir de una suspensión líquida de sílice que contenía 1/3 de microsílíce y 2/3 de harina de sílice.

Como puede verse a partir de la Figura 5, aparecen signos claros de SR después de 24 horas a 150°C, cuando se usa un total de 10% de sílice, BWOC, procedente de la suspensión líquida de sílice. Se necesita un contenido mínimo de sílice para impedir eficazmente el SR.

REIVINDICACIONES

1. Un método para cementar un revestimiento de una tubería de petróleo o de gas a una pared que rodea el pozo, teniendo dicho pozo una temperatura en el fondo de entre 100 y 150°C, método que comprende formar una pasta de cemento hidráulico, repartir la pasta en el anillo, entre el revestimiento de la tubería y la pared que rodea el pozo, y dejar que el cemento fragüe; en el que la pasta de cemento se forma mezclando juntos un cemento hidráulico, 12 a 24% de sílice, basado en el peso de cemento, y agua; en el que la sílice comprende 1/3 a 2/3 de sílice microfina y 2/3 a 1/3 de harina de sílice.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que la sílice está en forma de una suspensión acuosa de sílice microfina y harina desílice.
3. Un método según la reivindicación 1, en el que la sílice microfina es microsíllice, sílice cristalina microfina, sílice coloidal o sus mezclas.
4. Un método según la reivindicación 3, en el que la sílice cristalina microfina tiene un D50 de 10 µm como máximo.
5. Un método según la reivindicación 1, en el que la sílice representa del 15 al 20% en peso de cemento.
6. Una pasta de cemento hidráulico para uso en la cementación de pozos de gas o de petróleo, que tiene una temperatura en el fondo de entre 100 y 150°C, que comprende: un cemento hidráulico, 12 a 14% de sílice basado en el peso de cemento, y agua, en el que la sílice comprende 1/3 a 2/3 de sílice microfina y 2/3 a 1/3 de harina de sílice.
7. Una pasta de cemento hidráulico según la reivindicación 6, en la que la sílice comprende una suspensión acuosa de sílice microfina y harina de sílice.
8. Una pasta de cemento hidráulico según la reivindicación 6, en la que la sílice microfina es microsíllice, sílice cristalina microfina, sílice coloidal o sus mezclas.
9. Una pasta de cemento hidráulico según la reivindicación 8, en la que la sílice cristalina microfina tiene un D50 de 10 µm como máximo.

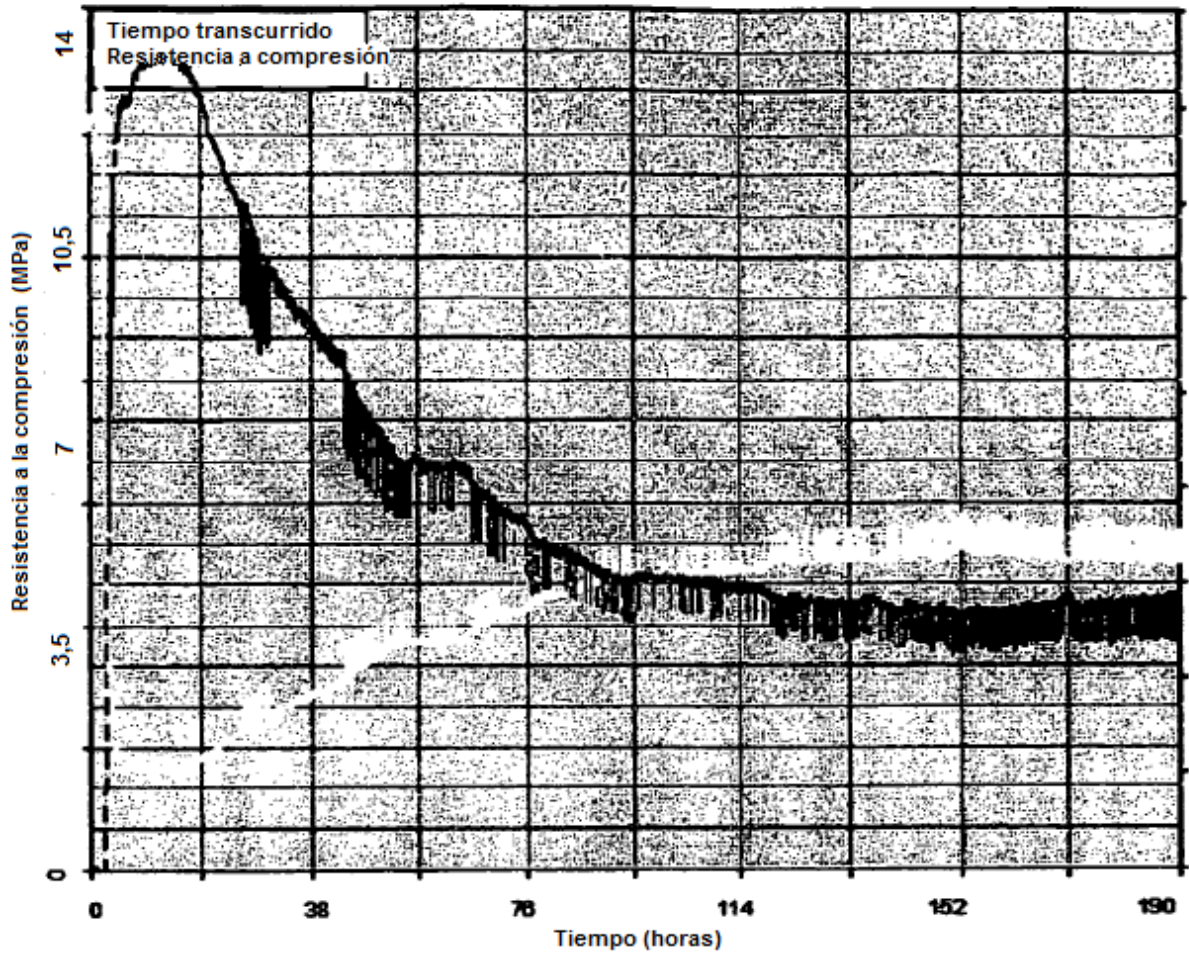


Figura 1

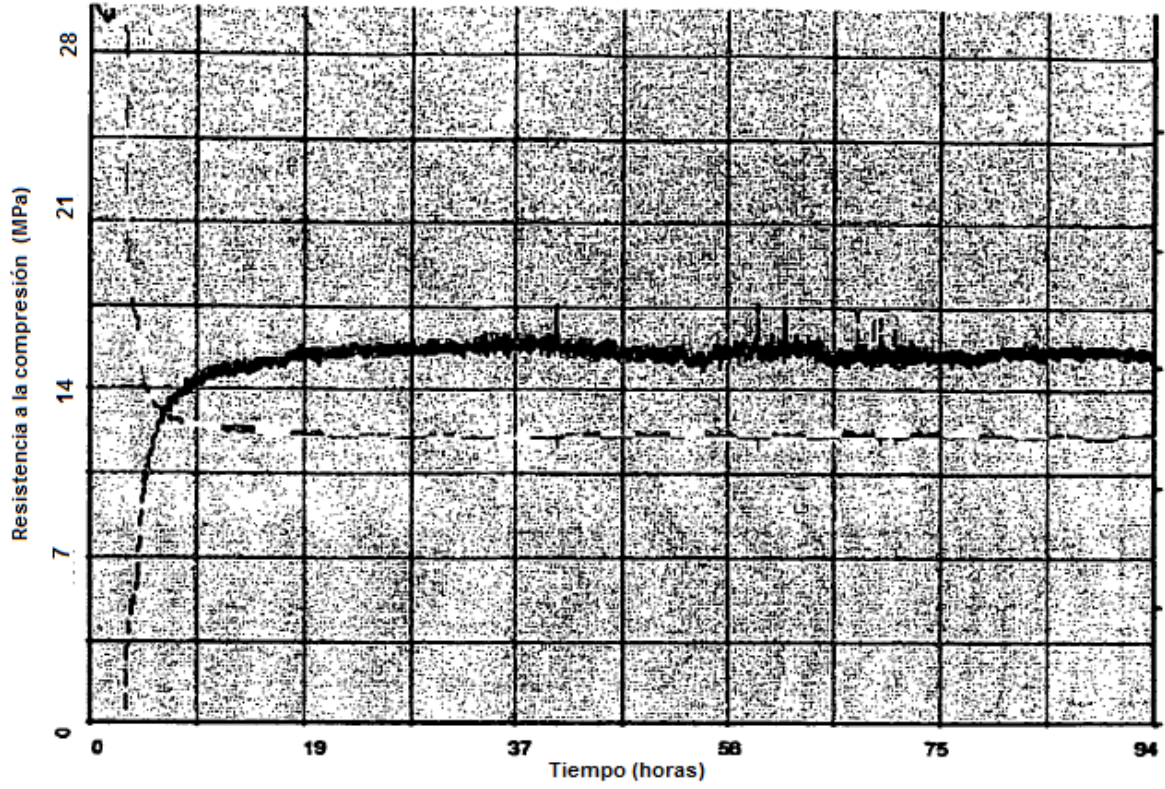


Figura 2

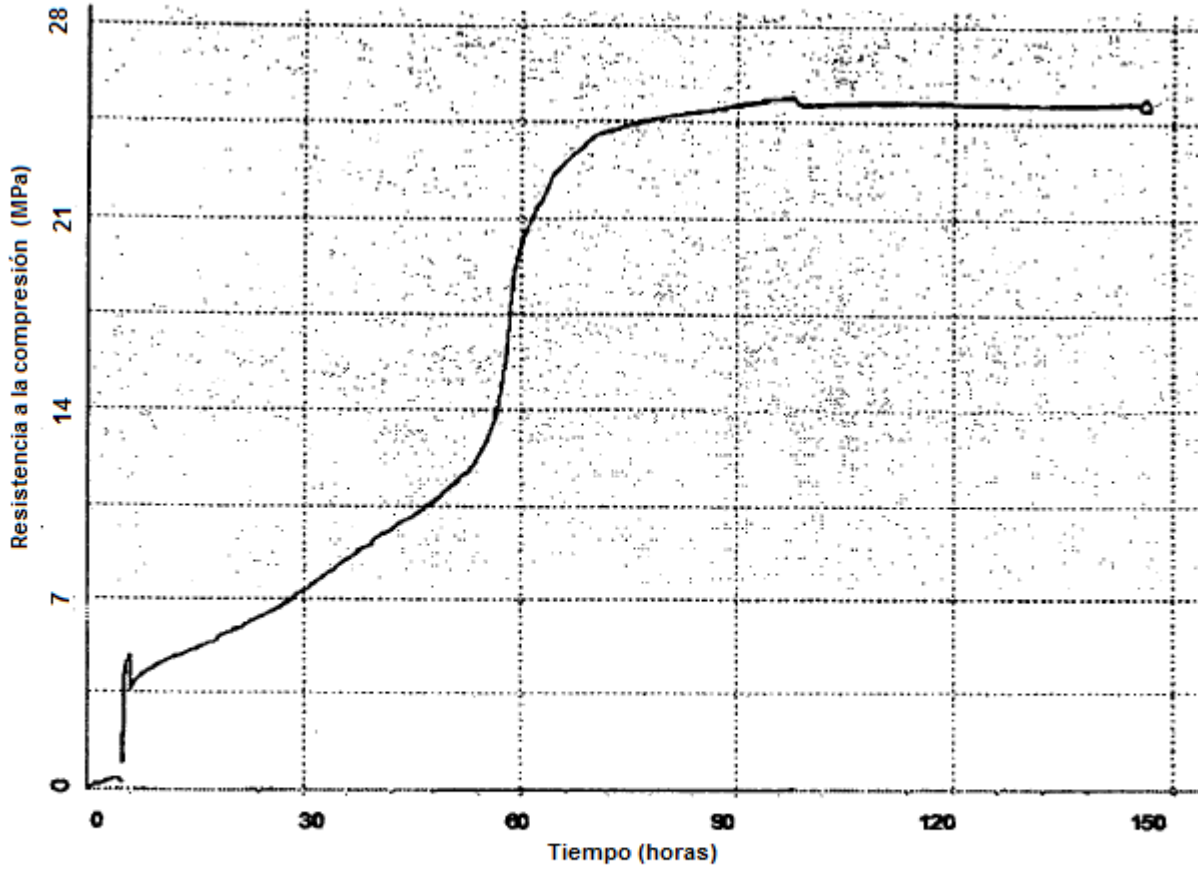


Figura 3

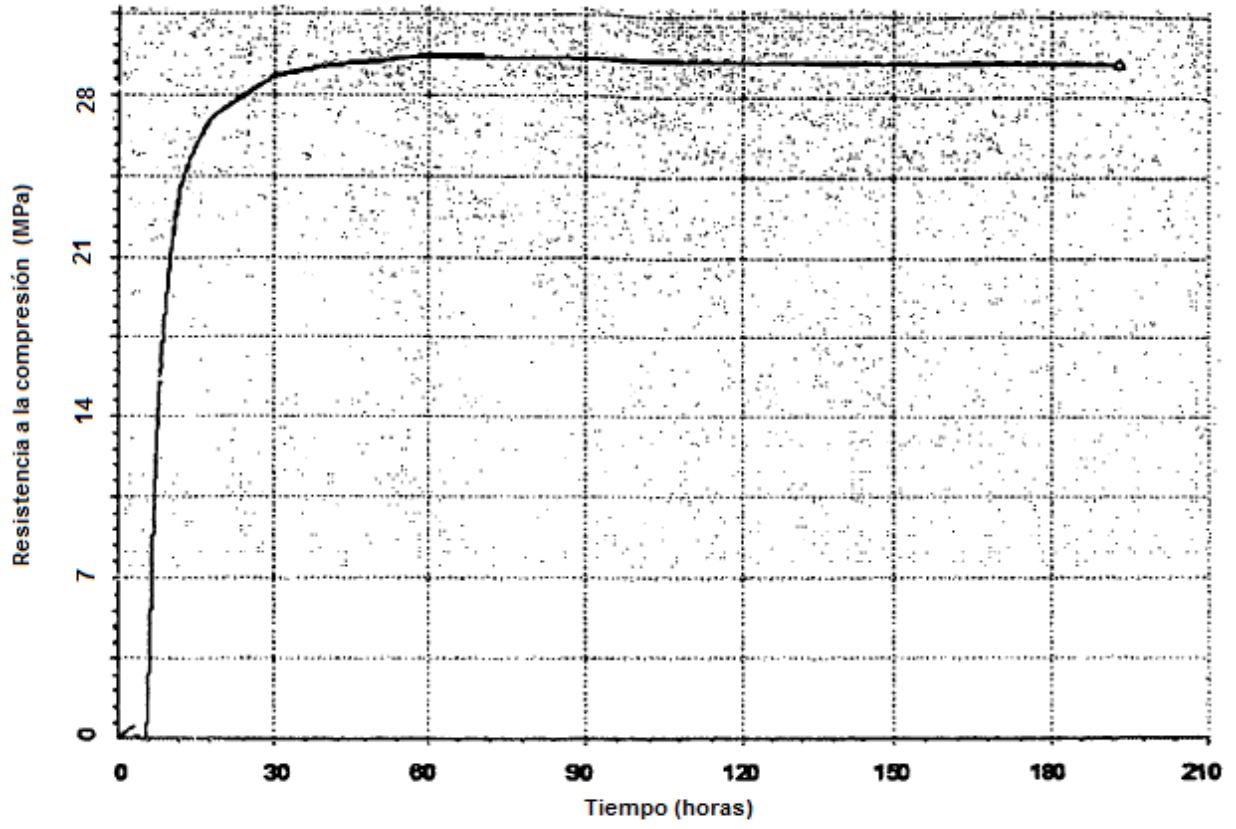


Figura 4

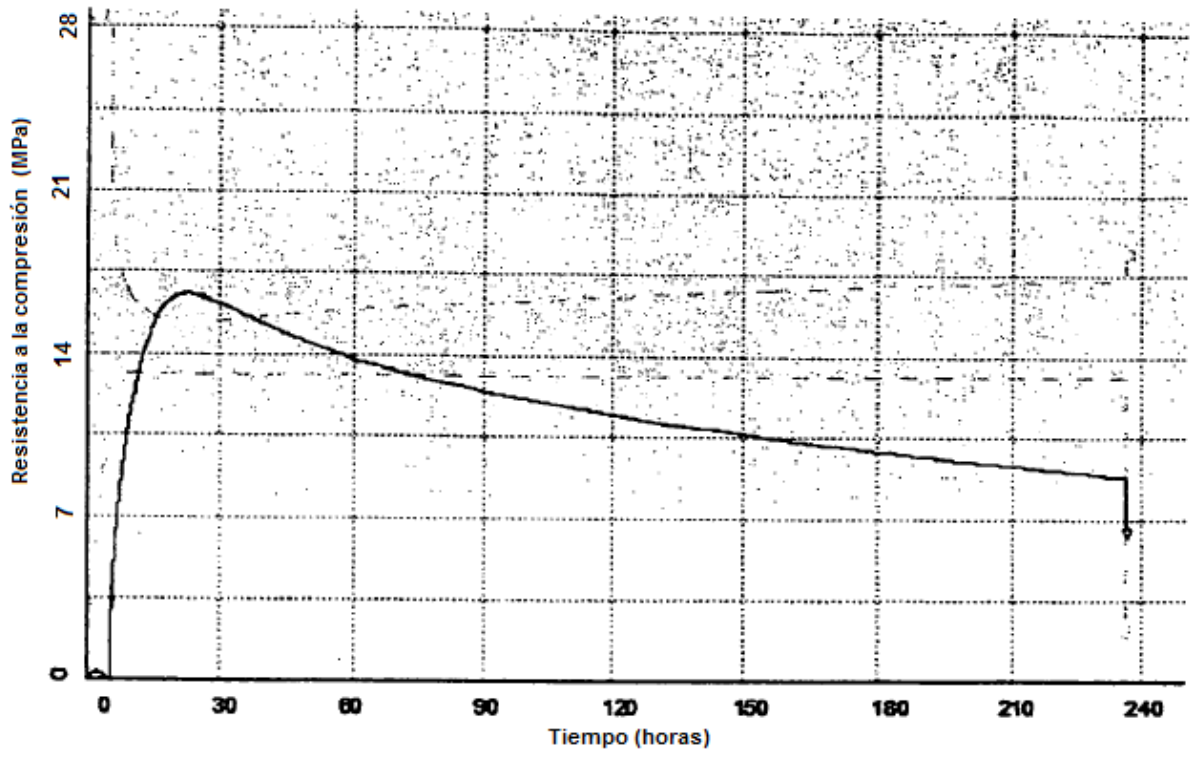


Figura 5