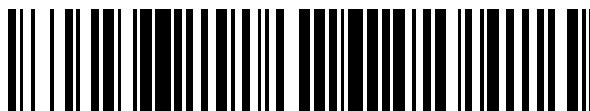


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 485**

51 Int. Cl.:

**C09K 8/03** (2006.01)  
**C09K 8/10** (2006.01)  
**C09K 8/42** (2006.01)  
**C09K 8/588** (2006.01)  
**C09K 8/60** (2006.01)  
**C09K 8/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2008 E 08726464 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2121868**

54 Título: **Suspensiones estables de polímero fluidizado basadas en tiosulfato de sodio de hidroxietilcelulosa para servicios de campo de petróleo**

30 Prioridad:

**09.03.2007 US 906149 P**

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

**28.05.2014**

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)  
HERCULES PLAZA 1313 N. MARKET STREET  
WILMINGTON, DE 19894-0001, US**

72 Inventor/es:

**MELBOUCI, MOHAND**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 463 485 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

Suspensiones estables de polímero fluidizado basadas en tiosulfato de sodio de hidroxietilcelulosa para servicios de campo de petróleo

### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición y al uso de suspensiones de polímero fluidizado basadas en tiosulfato de sodio de hidroxietilcelulosa en aplicaciones de campo de petróleo tales como fluidos de terminación, fluidos de perforación y suspensiones de cemento de pozo de petróleo como modificadora de la reología/viscosidad y reductora de la pérdida de fluido.

### Antecedentes de la invención

- 10 La hidroxietilcelulosa (HEC) se usa mucho en fluidos de campo de petróleo basados en agua. Se usan generalmente los tipos de alta viscosidad, en fluidos de terminación, para las propiedades de reología y control de pérdida de fluido. Se usan típicamente los tipos de baja viscosidad en suspensiones de cemento de pozo de petróleo y en fluidos de perforación, para las propiedades de control de filtración. Sin embargo, los tipos de alta viscosidad pueden encontrar funcionalidad, junto con los de baja viscosidad, en suspensiones de cemento de pozo de petróleo como aditivos de control del agua libre.

- 15 Para el fácil manejo en plataformas de pozos de petróleo y gas y el almacenamiento conveniente en operaciones mar adentro, los más preferidos son los aditivos líquidos. Sin embargo, debido a los potenciales peligros medioambientales cuando se descargan mar adentro, el uso de aditivos líquidos está estrictamente regulado. Durante los últimos años se han usado varias suspensiones de polímero basadas en disolventes medioambientalmente aceptables. Estas suspensiones están basadas en aceites minerales o glicoles. Sin embargo, estos tipos de suspensiones aún encuentran algunas restricciones de uso ya que ninguno de ellos cumple todos los requerimientos reglamentarios respecto a la toxicidad acuática, biodegradabilidad y bioacumulación.

- 20 La búsqueda de productos de pozos de petróleo y gas que estén totalmente compuestos de componentes PLONOR (que presentan poco o ningún riesgo para el medioambiente) está en marcha. Todos los productos existentes que no cumplen los requisitos de los componentes PLONOR se colocan en una lista de eliminación gradual, y necesitan ser reemplazados tan pronto como estén disponibles aditivos "verdes".

- 25 La Patente de EE.UU. N° 5.268.466 de Burdick, describe que la suspensión estable de polisacáridos solubles en agua seleccionados del grupo de HEC, (hidroxietilcelulosa: HPC (hidroxipropilcelulosa, MC (metil-celulosa), EHEC (etilhidroxietilcelulosa) y similares, y derivados de guar/guar se puede preparar en una solución de 12 a 40% en peso de fosfato de potasio dibásico. La suspensión incluye 15-30% en peso de dicho polisacárido. La suspensión incluye adicionalmente una cantidad estabilizante de goma de xantano. La aplicación industrial de estas suspensiones estables fue citada para su uso en materiales de construcción y de revestimiento tales como los compuestos para juntas y pinturas de látex.

- 30 La Patente de EE.UU. N° 5.407.475 describe una composición de suspensión de HEC en salmueras de tiosulfato de sodio o amonio. La composición se reivindica para su uso en los fluidos de perforación (terminación) y proporciona una mejorada estabilidad térmica para HEC. La composición de suspensión contiene por lo menos 30% peso/peso de tiosulfato de sodio o amonio. La patente no describe el uso de tal composición en suspensiones de cementación de pozo de petróleo.

- 35 En la publicación de patente EE.UU. 2007/0135312 A1, se describía una suspensión fluidizada de HEC calificada como PLONOR. Esta solicitud de patente enseña específicamente el uso de suspensión acuosa de HEC basada en fosfato de dipotasio en fluidos de servicio de pozo de petróleo.

- 40 Para proporcionar una mayor compatibilidad con otros aditivos de suspensión de cemento, así como para mejorar la estabilidad térmica de la HEC, existe una clara necesidad de desarrollar una amplia gama de suspensiones que todavía serían clasificadas como PLONOR para satisfacer los requisitos específicos de aplicación.

### 45 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que representa los perfiles reológicos de suspensiones de la presente invención y de materiales precursores comparativos a temperatura ambiente así como a temperatura elevada en salmuera saturada de NaCl.

### Sumario de la invención

- 50 Una composición de suspensión que comprende una suspensión de polímero fluido que comprende hidroxietilcelulosa (HEC) suspendida en una disolución acuosa de tiosulfato de sodio, que comprende adicionalmente un estabilizante en la que el estabilizante es una goma de xantano o un conservante calificado como PLONOR tal como benzoato de sodio. La composición es útil cuando se combina con fluido de servicio de campo de petróleo seleccionado del grupo que consiste en fluidos de perforación, fluidos de terminación/reacondicionamiento,

fluidos de estimulación, tales como fluidos de fracturación, fluidos de cementación de pozo de petróleo, fluidos de empaque de grava y fluidos de recuperación de petróleo mejorados.

#### Descripción detallada de la invención

5 Un objetivo de esta invención es proporcionar una suspensión mejorada de HEC en una disolución acuosa concentrada de sal de tiosulfato de sodio que tiene mejorada compatibilidad con otros aditivos usados en los fluidos de servicio de campo de petróleo.

El tiosulfato de sodio tiene la ventaja de estar incluido en la lista de productos PLONOR aprobados para su uso en el Mar del Norte.

10 Para desarrollar una mejorada estabilidad a largo plazo de las suspensiones de tiosulfato de sodio, se han implementado modificaciones de las composiciones. Una mejora de las suspensiones de tiosulfato de sodio es incluir un agente de suspensión, así como un conservante seleccionado de la lista PLONOR de productos químicos aprobados. Se ha observado que las suspensiones que contienen este agente de suspensión son físicamente estables durante más de 3 meses.

15 Se ha descubierto que las suspensiones de HEC en salmuera concentrada acuosa de tiosulfato de sodio, estabilizadas con una pequeña cantidad de goma de xantano y que contienen opcionalmente un conservante tal como benzoato de sodio proporcionan composiciones estables que están totalmente compuestas de componentes listados como sustancias PLONOR.

20 La composición de suspensión comprende agua, HEC en una cantidad de 5 a 80% en peso, tiosulfato de sodio en una cantidad de 10 a 30% en peso, goma de xantano presente en una cantidad de 0,01 a 0,50% en peso. Opcionalmente además, un conservante de benzoato de sodio puede estar presente en una cantidad de 0,1 a 1,0% en peso.

Para preparar la composición de suspensión los componentes se añaden en cualquier orden, y se mezclan a temperatura ambiente.

25 Los siguientes ejemplos ilustran el rendimiento típico de este tipo de suspensiones de la presente invención en fluidos de terminación y composiciones de suspensión de cemento de pozo de petróleo de baja temperatura

#### Ejemplo 1

30 La composición de suspensión de esta invención usada en el Ejemplo 1 consiste en los siguientes componentes: agua, tiosulfato de sodio, a alrededor de 24% en peso; HEC, a alrededor de 20% en peso; una cantidad minoritaria de goma de xantano, a de alrededor de 0,15% a alrededor de 0,20% en peso; y opcionalmente una cantidad minoritaria de un conservante tal como benzoato de sodio a una cantidad efectiva, típicamente a alrededor de 0,50% en peso. Las suspensiones resultantes tenían excelentes propiedades de flujo (viscosidad Brookfield 1600-2100 cPs). Después de tres meses de almacenamiento a temperatura ambiente, no se observaron signos de separación de fases.

35 Adicionalmente, las suspensiones mostraron excelente estabilidad de congelación/descongelación. Se midió que el punto de congelación para las suspensiones estaba por debajo de -15°C. Véase la Tabla 1 para las composiciones detalladas de las suspensiones, siendo todas las partes y porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Tabla 1. Composición detallada de las suspensiones

Ingredientes	Suspensión 1	Suspensión 2	Suspensión 3
Agua DI	55,33%	55,89%	55,33%
Goma de xantano (goma de xantano Rhodopol® 23, disponible de Rhodia USA)	0,17%	0,20%	0,17%
Benzoato de Na	0,50%	-	0,50%
Tiosulfato de Na	24,00%	23,95%	24,00%
HEC (HEC Natrosol® 250 JR, disponible de Hercules incorporated)	20,00%	19,96%	-
HEC (HEC Natrosol® Hivis, disponible de Hercules incorporated)	-	-	20,00%

La viscosidad de la Suspensión 1 era 2.100 cPs, la viscosidad de la Suspensión 2 era 1.660 cPs y la viscosidad de la Suspensión 3 era 2.240 cPs tal como se mide después de la preparación usando un viscosímetro Brookfield.

#### 40 Ejemplo 2

Aplicación en fluidos de terminación.

5 La eficiencia de espesamiento de una suspensión de la presente invención (suspensión de HEC Natrosol® HIVIS, disponible de Hercules Incorporated (Suspensión 3)) se evaluó frente a HEC, no en forma de suspensión, sino en forma de un polvo seco (HEC HIVIS de Natrosol®, disponible de Hercules Incorporated). La HEC en forma de polvo se comparó con la suspensión de HEC disolviendo 5,7 kg/m<sup>3</sup> (2 lb/bbl) (0,57% en peso) de HEC seca equivalente en salmuera saturada de NaCl. La salmuera saturada de NaCl se preparó primero disolviendo 360 g de NaCl en 1.000 ml de agua desionizada. A continuación, se añadieron 2,0 g de HEC seca o 10,0 g como Suspensión 3 a 420 g de agua saturada de NaCl mientras se mezcla en un mezclador Hamilton Beach (~ 11.500 rpm). Para acelerar la hidratación del polímero, se añadió 1 ml de disolución de NaOH al 10% a la disolución de polímero para elevar el pH. Para reducir/eliminar el exceso de espuma, se añadieron unas pocas gotas de antiespumante. La disolución se mezcló durante un tiempo transcurrido de 60 minutos. Se han preparado dos disoluciones separadas, se han homogeneizado y a continuación dividido en dos porciones para su envejecimiento. Una porción se envejeció estáticamente durante la noche a temperatura ambiente (~ 25°C), y la otra porción se agitó en caliente durante la noche a 121°C. A continuación se efectuaron medidas de reología de Fann después del periodo de envejecimiento.

15 Los datos en la Tabla 2 indican que la Suspensión 3 (Ejemplo 2) funciona ligeramente mejor que su precursora seca (Ejemplo Comparativo 1) cuando se usa con la misma dosis activa en agua saturada de NaCl. La Suspensión 3 (Ejemplo 2) proporciona una mayor reología general que el precursor seco (Ejemplo Comparativo 1).

20 Además, es importante advertir que la Suspensión 3 (Ejemplo 2) proporciona mucha mejor estabilidad térmica que su precursora seca (Ejemplo Comparativo 1). La disolución de salmuera espesada con la Suspensión 3 (Ejemplo 2) retiene 87,2%/78,7% de su viscosidad aparente/valor de rendimiento frente al 67,8%/41,8% para el Ejemplo Comparativo 1, cuando se somete a agitación en caliente durante la noche a 121°C.

Tabla 2. Estabilidad térmica comparativa en salmuera saturada de NaCl

		Ejemplo Comparativo 1		Ejemplo 2	
		HEC HIVIS de Natrosol®		Suspensión 3	
Forma		Polvo		Líquido	
Actividad		100%		20%	
Dosis		5,7 kg/m <sup>3</sup> (2 ppm)		29 kg/m <sup>3</sup> (10 ppm) tal como está	
Condiciones de envejecimiento					
Tempo de envejecimiento		Durante la noche	Durante la noche	Durante la noche	Durante la noche
Temperatura de envejecimiento		25°C	121°C	25°C	121°C
Condiciones		Estático	Agitado en caliente	Estático	Agitado en caliente
pH		10,18	8,14	10,39	9,95
Lecturas del dial del Fann					
	600 rpm	96,6	65,5	101,2	88,2
	300 rpm	72,1	42,7	76	64,1
	200 rpm	59,6	32,2	63,3	52,3
	100 rpm	41,9	19,1	45,3	35,7
	60 rpm	31,8	12,6	34,4	26,5
	30 rpm	20,9	7,1	23,2	16,9
	6 rpm	6,3	1,6	7,6	5,1
	3 rpm	3,8	1	4,6	2,9
Viscosidad aparente	cPs	48,3	32,75	50,6	44,1
Viscosidad plástica	cPs	24,5	22,8	25,2	24,1
Valor de rendimiento*	(lb/100 ft <sup>2</sup> )	232 (47,6)	97 (19,9)	248 (50,8)	195 (40)
Reología retenida después de la agitación en caliente					
	Viscosidad aparente	67,8%		87,2%	
	Viscosidad plástica	93,1%		95,6%	
	Valor de rendimiento	41,8%		78,7%	
* kg/100 m <sup>2</sup>					

Se puede ver de la Tabla 2, y en la Figura 1, que la Suspensión 3 (Ejemplo 2) es un espesante efectivo de fluidos de terminación/recondicionamiento mientras proporciona estabilidad térmica adicional frente a su precursora seca.

### Ejemplo 3

Aplicación en suspensiones de cemento de pozo de petróleo

- 5 Los siguientes ejemplos ilustran el rendimiento típico de la suspensión acuosa de HEC (Suspensión 2 (HEC 250 JR de Natrosol®, disponible de Hercules Incorporated)) en composiciones de suspensión de cemento de pozo de petróleo de baja y media temperatura. El efecto de las composiciones de suspensión de cemento de pozo de petróleo de baja y media temperatura se evaluó hasta 82°C (180°F), y tolerancia a la sal hasta 18% de NaCl en peso de agua (bwow).
- 10 Las suspensiones de cemento de pozo de petróleo se formularon usando aditivos y técnicas de mezcla/formulación comúnmente empleadas en la industria como recomienda el American Petroleum Institute (API). Todas las concentraciones de los aditivos en las composiciones de suspensión (Ejemplos 3-6) están basadas en el peso de cemento (bwoc).
- 15 La suspensión de cemento de pozo de petróleo se preparó añadiendo la mezcla de cemento seco a la mezcla de agua, que contiene finalmente el aditivo de pérdida de fluido (FLAC). La mezcla seca consiste en 600 g de cemento Calport G, 2,3% de dispersante sintético (1,15% en peso activo), 0,10% de antiespumante y 2,0% de Suspensión 2 (0,40% de FLAC activo). Para experimentos a 82°C (180°F) se añadió a la suspensión 2,0% de retardante (disolución de lignosulfonato de Ca al 38%).
- 20 Los ensayos de rendimiento de las suspensiones de cemento de pozo de petróleo se efectuaron con respecto a la reología y propiedades de control de pérdida de fluido. Típicamente, se midió la “reología de mezcla” con un viscosímetro de tipo Fann justo después de la preparación de la suspensión a temperatura ambiente (~27°C (80°F)), para simular la mezcla y bombeo en la superficie, mientras que se midió la “reología de la API” después del acondicionamiento de la suspensión a la temperatura de ensayo durante 20 minutos. Las propiedades de control de pérdida de fluido se midieron a 27°C (80°F) y 82°C (180°F) después del acondicionamiento de la suspensión.
- 25 Los datos en la Tabla 3 muestran que la Suspensión 2, objeto de esta invención, muestra excelentes propiedades de reología combinadas con buenas propiedades de control de pérdida de fluido, a razonablemente baja dosificación (0,40% activa).

Ingredientes	g				mls				bboc				gps						
	g	mls	bwoc	gps	g	mls	bwoc	gps	g	mls	bboc	gps	g	mls	bwoc	gps			
Cemento calport G	600	-	-	-	600	-	-	-	600	-	-	-	600	-	-	-			
NaCl, bwov (agua total)	-	-	-	-	45,55	-	-	-	-	-	18%	-	-	-	-	-			
Antiespuma Advantage A96	0,60	0,60	0,10%	0,0113	0,60	0,60	0,10%	0,0113	0,60	0,60	0,10%	0,0113	0,60	0,60	0,10%	0,0113			
Dispersante sintético (50%)	16,54	13,78	2,30%	0,2186	16,54	13,78	2,30%	0,2186	16,54	13,78	2,30%	0,2186	16,54	13,78	2,30%	0,2186			
Disolución de lignosulfonato de Ca (38%)	-	-	-	-	-	-	-	-	14,39	12,00	2,00%	0,188	14,39	12,00	2,00%	0,188			
Suspensión 2	15,84	12,00	2,00%	0,171	15,84	12,00	2,00%	0,171	15,84	12,00	2,00%	0,171	15,84	12,00	2,00%	0,171			
Agua desionizada (42,17% de agua de mezcla total)	233,31	233,31	38,89%	4,388	233,31	233,31	38,89%	4,388	224,38	224,38	37,40%	4,22	224,38	224,38	37,40%	4,22			
Reología de mezcla a 27°C (80°F)																			
P.V. (1,5×Fx(300 DR-100 DR), cPs					168					201					223,5				
Yv (Fx300 DR-PV), kg/100m <sup>2</sup> (lb/100 ft <sup>2</sup> )					24,4 (5)					24,4 (5)					168,1 (34,5)				
Reología de la API					27°C (80°F)					27°C (80°F)					82°C (180°F)				
P.V. (1,5×Fx(300 DR-100 DR), cPs					247,5					105					162				
Yv (Fx300 DR-PV), kg/100m <sup>2</sup> (lb/100 ft <sup>2</sup> )					65,8 (13,5)					-4,9 (-1)					409,4 (84)				
Pérdida de fluido API en 30 min, cm <sup>3</sup>					22,8					59,6					152,4				

Se puede ver de la Tabla 3, que la suspensión de FLAC, objeto de esta invención, es un aditivo efectivo de control de pérdida de fluido de las suspensiones de cemento de pozo de petróleo.

**REIVINDICACIONES**

1. Una suspensión acuosa de polímero de hidroxietilcelulosa y tiosulfato de sodio, y opcionalmente benzoato de sodio, para su uso en fluidos de servicio de campo de petróleo, en la que la composición de suspensión comprende
- 5    agua,  
      hidroxietilcelulosa en una cantidad de 5-80% en peso,  
      tiosulfato de sodio en una cantidad de 10-30% en peso,  
      goma de xantano en una cantidad de 0,01 a 0,50% en peso, y  
      opcionalmente benzoato de sodio en una cantidad de 0,1-1,0% en peso.
- 10   2. La composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que la composición de suspensión comprende 24% en peso de tiosulfato de sodio, 20% en peso de hidroxietilcelulosa, y 0,15-0,20% en peso de goma de xantano.
- 15   3. El uso de la suspensión acuosa de polímero según la reivindicación 1 o 2, que comprende benzoato de sodio como conservante, en una combinación, en la que la suspensión de polímero está fluidizada y está presente mezclada con (b) un fluido de servicio de campo de petróleo seleccionado de fluidos de perforación, fluidos de terminación/reacondicionamiento, fluidos de estimulación, fluidos de cementación de pozo de petróleo, fluidos de empaque de grava y fluidos de mejora de la recogida de petróleo.
- 20   4. El uso según la reivindicación 3, en el que el fluido de servicio de campo de petróleo es un fluido de cementación de pozo de petróleo.
- 25   5. El uso según la reivindicación 3, en el que el fluido de servicio de campo de petróleo es un fluido de perforación.
6. El uso según la reivindicación 3, en el que el fluido de servicio de campo de petróleo es un fluido de terminación/reacondicionamiento.
7. El uso según la reivindicación 3, en el que el fluido de servicio de campo de petróleo es un fluido de estimulación.
8. El uso según la reivindicación 3, en el que el fluido de servicio de campo de petróleo es un fluido de fracturación.
9. El uso según la reivindicación 3, en el que el fluido de servicio de campo de petróleo es un fluido de empaque de grava.
- 30   10. El uso según la reivindicación 3, en el que el fluido de servicio de campo de petróleo es un fluido de recuperación de petróleo mejorado.

Figura 1

