

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 955**

51 Int. Cl.:

C01B 33/18 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C09K 8/467 (2006.01)
C04B 14/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2011 E 11812822 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2598457**

54 Título: **Suspensión acuosa de sílice amorfa y método para su producción**

30 Prioridad:

26.07.2010 NO 20101066

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

18.04.2016

73 Titular/es:

**ELKEM AS (100.0%)
Drammensveien 169
0277 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

AL-BAGOURY, MOHAMED

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 566 955 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

Suspensión acuosa de sílice amorfa y método para su producción

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una suspensión acuosa de microsílíce, que opcionalmente incluye harina de sílice, y a un método para producir tal suspensión.

Técnica anterior

10 Los términos "microsílíce" y usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones de esta solicitud se refieren a SiO_2 amorfa en forma de partículas obtenida a partir de un proceso en el que la sílice (cuarzo) se reduce a SiO -gas y el producto de la reducción se oxida en la fase vapor para formar sílice amorfa. La microsílíce puede contener al menos un 70% en peso sílice (SiO_2), y preferiblemente >97% y tiene una densidad específica de 2,1 - 2,3 g/cm^3 y un área superficial de 12 - 40 m^2/g , típicamente 20 m^2/g . Las partículas primarias son sustancialmente esféricas y pueden tener un tamaño promedio de aproximadamente 0,15 μm . La microsílíce se obtiene preferiblemente como un co-producto en la producción de aleaciones de silicio en hornos de reducción eléctricos.

15 La suspensión de microsílíce se usa actualmente en aplicaciones de construcción tales como fibrocemento, hormigón y en cementación de pozos petrolíferos. La microsílíce actúa como un material puzolánico o un aglutinante inorgánico, interactuando con el hidróxido de calcio como un producto de hidratación del cemento Portland y agua para mejorar la resistencia a la compresión del cemento. En todas estas aplicaciones, se ha demostrado que la microsílíce usada en forma de suspensión tiene un comportamiento mucho mejor que en forma de polvo. La mayoría de suspensiones de microsílíce disponibles en el mercado normalmente se suministran como suspensiones de microsílíce al 50% en peso. Normalmente se usa ácido sulfúrico para ajustar el pH de la dispersión para que esté en el intervalo de 4 a 7, para dar estabilidad a la dispersión.

20 La suspensión de microsílíce convencional experimenta dos retos, en concreto, gelificación y sedimentación.

25 La estabilidad de una suspensión de microsílíce en términos de sedimentación y gelificación depende principalmente de la calidad de la microsílíce seca usada para preparar la suspensión. Puesto que la microsílíce tiene un tamaño de partícula muy pequeño, una suspensión mostrará una alta estabilidad frente a sedimentación cuando se almacena durante largos periodos de tiempo; más de 3 meses para una suspensión bien dispersada. Sin embargo, cuando se considera la estabilidad de una suspensión de microsílíce, debe hacerse una distinción entre sedimentación y gelificación de las partículas.

30 La sedimentación es un fenómeno natural para la mayoría de dispersiones inorgánicas tales como sílice, alúmina o titanía. De acuerdo con la ley de Stoke, los factores principales que afectan a la sedimentación son la baja viscosidad aparente de la fase continua (agua) y el tamaño de las partículas dispersadas. Cuanto más grandes son las partículas dispersadas, más rápida será la velocidad de sedimentación. Generalmente, una suspensión de sílice al 50% en peso con un contenido de SiO_2 >95% en peso tiene un alto potencial para sedimentación debido a la baja viscosidad aparente de <20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ a una tasa de cizalla de 20 s^{-1} . La sedimentación de partículas gruesas puede evitarse tamizando la suspensión o aumentando la viscosidad de la suspensión empleando agentes espesantes tales como goma de xantano, celulosa, poliácridato o nanosílíce.

35 La gelificación o formación de red mediante las partículas ocurre cuando las partículas se atraen entre sí debido a fuerzas de Van der Waals y/o enlaces químicos mediante cationes, creando una estructura de red que puede tener diferentes formas y resistencias. El factor principal que influye en la gelificación en el caso de una suspensión de microsílíce es la contaminación con otros óxidos metálicos inorgánicos tales como K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Estos óxidos se encuentran de forma natural en la microsílíce y se disuelven en una cierta extensión en el agua, proporcionando diferentes tipos de cationes a la fase acuosa que tienden a crear puentes entre las partículas. La formación de puentes provoca que las partículas de microsílíce se aglomeren o floculen, lo que da como resultado una alta viscosidad, e incluso la formación de un gel o una pasta en algunos casos.

45 Generalmente, la microsílíce puede clasificarse en tres tipos, según la tendencia a formar un gel:

- a) Si no forma un gel será microsílíce con un óxido metálico total (OMT) por debajo del 3% en peso.
- b) La microsílíce que forma un gel (red) será microsílíce con un OMT mayor del 3% en peso.
- c) La microsílíce que forma un gel duro (red) tendrá un OMT mayor del 10% en peso.

50 Estos problemas de sedimentación y gelificación se abordan en la patente EP 1534646 del presente solicitante, en la que se incluye un polisacárido en una suspensión de agua, sílice amorfa y harina de sílice, como un estabilizador. Esta medida es eficaz pero se ha encontrado ahora que, en algunos casos, hay un deterioro de esta suspensión provocado por la biodegradación del polisacárido, debido al ataque bacteriano. Es posible evitar la biodegradación añadiendo biocidas, pero esta no es una solución satisfactoria puesto que los biocidas podrían causar la contaminación del entorno durante el uso de la suspensión. Para la industria del petróleo en alta mar la ley exige

productos libres de biocidas para no dañar los organismos acuáticos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una suspensión acuosa de sílice amorfa que sea estable durante al menos seis meses, tanto desde el punto de vista de la sedimentación y la gelificación y, al mismo tiempo, para evitar el uso de polisacáridos y otros aditivos biodegradables.

5 Descripción de la invención

De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona una suspensión acuosa de sílice amorfa, teniendo la sílice amorfa un tamaño de partícula menor que $1\ \mu\text{m}$, caracterizada por que la suspensión contiene de 0,1 a 1% en peso de la suspensión de sepiolita como estabilizador.

10 Se ha encontrado que, sorprendentemente, la sepiolita, un silicato de magnesio hidratado, puede estabilizar una suspensión acuosa de sílice amorfa, sin necesidad de emplear un polisacárido.

15 La sepiolita es un mineral de silicato de magnesio hidratado ($\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_{4.8}(\text{H}_2\text{O})$) de origen natural, ya sea en forma metamórfica fibrosa o en forma sedimentaria, como una arcilla. Las partículas individuales de sepiolita tienen una morfología acicular con un diámetro en el intervalo de 10 - 100 nm y una longitud de 1-2 μm . Una dispersión acuosa de sepiolita presenta propiedades de dilución por cizalladura y, por lo tanto, puede usarse como viscosificante. El área superficial específica es alta (BET 320 m^2/g). Tiene una carga ligeramente negativa en su superficie y, por lo tanto, muestra menos respuesta a la presencia de electrolitos y es estable durante un amplio intervalo de valores de pH. Pangel S9, Pangel HV y Pangel S1500 son tipos registrados de sepiolita, suministrados por Tolsa, España.

20 La sepiolita está presente como 0,1 a 1% en peso de la suspensión, preferiblemente como 0,2 a 0,5% en peso de la suspensión. Preferiblemente, la suspensión tiene un contenido de sólidos en el intervalo del 40 al 80% en peso de la suspensión, preferiblemente aproximadamente un 50% en peso. La suspensión puede comprender también harina de sílice, además de la sílice amorfa. La suspensión puede contener cantidades variadas de sílice amorfa y harina de sílice, pero la cantidad de sílice amorfa generalmente es entre 15 - 50% en peso basado en el peso de la suspensión y la cantidad de harina de sílice es generalmente entre 30 y 60% en peso basado en el peso de la suspensión. Preferiblemente, la harina de sílice tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 2 a 200 μm . Preferiblemente, la harina de sílice constituye hasta 65% en peso del contenido de sólidos totales de la suspensión.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para la producción de una suspensión acuosa que contiene agua y sílice amorfa que tiene un tamaño de partícula menor que $1\ \mu\text{m}$, caracterizada por que se incluye sepiolita en la suspensión como un estabilizador.

30 Preferiblemente, se usa una mezcladora de alta cizalla para preparar inicialmente la suspensión, y mezclar cualquier componente adicional. Preferiblemente, la sepiolita se hidrata con agua y después se añade a la suspensión de agua y sílice amorfa, y se mezcla para formar una suspensión estabilizada.

35 La cantidad de sepiolita añadida está en el intervalo de 0,1 a 1,0% en peso de la suspensión, preferiblemente de 0,2 a 0,5%. Preferiblemente, la cantidad de agua y la cantidad de sólidos se disponen para que el contenido de sólidos de la suspensión esté en el intervalo del 40 al 80% en peso de la suspensión, preferiblemente aproximadamente 50% en peso.

Preferiblemente, también se añade harina de sílice a la suspensión. La sepiolita puede añadirse a la suspensión antes o después que la harina de sílice.

40 Preferiblemente, el pH de la suspensión se ajusta a un valor en el intervalo de 4 a 7. Convenientemente, el ajuste de pH se efectúa mediante la adición de ácido sulfúrico. Puede emplearse un dispersante para eliminar cualquier interacción indeseable entre las partículas de sílice que, potenciadas por los diversos óxidos metálicos, existen en la suspensión. Preferiblemente, el dispersante es un dispersante aniónico, tal como Castament FS20 (de BASF) y puede añadirse en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 0,5 g/kg de suspensión, por ejemplo aproximadamente 0,25 g/kg.

45 Descripción detallada de la invención

La invención puede realizarse de forma práctica de diversas maneras y se describirán ahora algunas realizaciones en los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplos

50 En los siguientes Ejemplos 1 a 5, se investigaron los comportamientos de diversos aditivos para determinar su efectividad como estabilizadores para una suspensión acuosa de sílice amorfa. En cada Ejemplo, la suspensión usada era un 50% en peso de una mezcla de sílice amorfa y agua, tamponada a pH5 con ácido sulfúrico.

Ejemplo 1 - Bentonita

La bentonita es arcilla de aluminosilicato con una estructura de placas. La bentonita presenta fuertes propiedades coloidales y su volumen aumenta varias veces cuando entra en contacto con agua, creando un fluido gelatinoso y viscoso. Las propiedades especiales de la bentonita (hidratación, hinchamiento, absorción de agua, viscosidad y trixotropía) hacen de ella un material valioso para un amplio intervalo de usos y aplicaciones. Se usa comúnmente como viscosificante en la perforación de pozos petrolíferos.

Para determinar la concentración óptima de bentonita necesaria para estabilizar la suspensión al 50% en peso, se añadieron diferentes cantidades de bentonita seca. Como se muestra en la Figura 1 la viscosidad de cizalladura es en una relación exponencial respecto a la cantidad de bentonita añadida en g/l. Un intervalo de concentración de bentonita entre 30 - 50 g/l podría ser adecuado para evitar la sedimentación. Las curvas de distribución del tamaño de partícula para la suspensión con y sin bentonita, muestran un ligero aumento de D50 con el aumento de la concentración de bentonita, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Análisis del tamaño de partícula de la suspensión sin y con bentonita

	D10	D50	D90
Suspensión	0,070	0,147	0,371
Suspensión + 20 g/l bentonita	0,071	0,153	0,495
Suspensión + 40 g/l bentonita	0,072	0,159	0,807

La investigación mostró también que la bentonita tiende a formar un gel duro con el tiempo, incluso cuando se usan dosificaciones bajas. Por lo tanto, la bentonita no es un estabilizador adecuado para la suspensión de sílice amorfa.

Ejemplo 2 - Sepiolita

Se investigaron tres tipos diferentes de materiales de sepiolita, como se muestra en la Tabla 2. Tanto Pangel HV como Pangel S9 eran relativamente difíciles de dispersar en la suspensión en comparación con Pangel S1500. No se requirió tiempo de hidratación en el caso de la sepiolita, aunque el tiempo de hidratación fue necesario para la bentonita y el biopolímero ensayado a continuación.

Tabla 2: Propiedades de los productos Pangel ensayados

Producto	Pangel S1500	Pangel HV	Pangel S9
Humedad (%)	11,5	7	8
Densidad volumétrica (g/l)	260	425	60
pH	10,1	8,8	8,8
Viscosidad Brookfield (cp) a 5 rpm al 6% 18 m/s 5 min	34.000	51.000	39.000
Tamizado en húmedo retenido en un tamiz de 44 µm en % en peso de materia seca	3,2	0,3	0,1

Como se muestra en la Figura 2, se ensayaron tres niveles de concentración diferentes de Pangel S9 con suspensión de microsilíce que contenía 50% en peso de microsilíce de Elkem AS Bremanger con dos estrategias de adición diferentes. La Estrategia I era la adición de Pangel S9 como un polvo en la suspensión y después el ajuste del contenido de sólidos de la suspensión con la adición de la cantidad de agua requerida para conseguir una suspensión al 50% en peso. La Estrategia II era la adición de Pangel S9 en una forma de suspensión (aproximadamente un 5% en peso) en una suspensión al 60% en peso de sílice amorfa y el posterior ajuste del contenido de sólidos al 50% en peso.

Como se muestra en la Figura 2, se observó que la Estrategia II proporciona los mejores resultados en términos de un gel altamente estructurado con una menor cantidad de Pangel S9. En el intervalo de operación óptimo, que es entre 5 - 10 g Pangel/kg de suspensión. El uso de la Estrategia II podría ahorrar aproximadamente un 20% en peso del Pangel total necesario, en comparación con la Estrategia I.

La estabilidad térmica de la suspensión se ensayó manteniendo la suspensión a una temperatura de 35°C durante 6 meses. En el primer mes, la reología de la suspensión se estudió semanalmente y, después, se supervisó mensualmente.

5 La Figura 3 muestra la viscosidad de la suspensión estabilizada con Pangel S1500 para que esté en una correlación exponencial con la concentración de arcilla. Incluso a una concentración de Pangel muy baja de 0,5 g/kg de suspensión, se formó una red.

La concentración óptima para que Pangel S1500 estabilizara la suspensión al 50% en peso está en el intervalo de 2 a 5 g/kg de suspensión.

10 Se realizaron también ensayos con Pangel HV. Se añadieron 5 gramos de Pangel HV a una suspensión al 50% en peso de microsilíce de Elkem Bremanger.

La velocidad de mezcla de la mezcladora Waring se varió entre 4000 y 12000 rpm con un tiempo de mezcla de 30 s. Como puede verse a partir de la Tabla 3 la viscosidad aumentó ligeramente y el tamaño de partícula promedio (D50) disminuyó ligeramente, indicando una mejor dispersabilidad del Pangel HV en la suspensión a una alta tasa de cizalla.

15 **Tabla 3: Efecto de la velocidad de mezcla sobre la reología y la distribución del tamaño de partícula de una suspensión de microsilíce que contiene Pangel HV (5 g/kg de suspensión).**

Tiempo (s)	Velocidad (rpm)	pH	Viscosidad (mPa.s)	PSD en μm		
				D10	D50	D90
30	4000	4,7	31,5	0,073	0,161	0,606
30	8000	4,8	35,9	0,072	0,155	0,460
30	12000	4,9	40,4	0,072	0,153	0,437

20 Se realizaron también ensayos con diferentes tiempos de mezcla para suspensiones de microsilíce que contienen 10 g por kg de suspensión de microsilíce. Como se muestra en la Tabla 4 la viscosidad era bastante constante a los diferentes tiempos de mezcla y esto significa que el tiempo de 60 s es suficiente para dispersar el Pangel HV en la suspensión de MS.

Tabla 4: Efecto del tiempo de mezcla sobre la viscosidad de la suspensión de MS que contiene Pangel HV con una concentración de 10 g/kg de suspensión.

Tiempo de mezcla (s)	pH	Viscosidad (mPa.s)
60	5,1	150,1
120		139,3
180		140,9

25 Se estabilizaron muestras de suspensiones de microsilíce que contenían microsilíce al 50% en peso con Pangel HV al 0,5%. Las muestras se ensayaron cuando se prepararon y después de 3 y 6 meses. Después de 6 meses las suspensiones eran estables y no mostraron sedimentación y, como puede verse a partir de la Tabla 5, la viscosidad solo aumentaba de 57 a 90,1 mPa.s.

Tabla 5: Viscosidad de suspensiones de microsilíce (MB) con Pangel HV, reciente y después de 3 y 6 meses.

Ensayo	Día	Tiempo (s)	pH	Viscosidad (mPa.s)
MB + Pangel HV	09.06.2009	30	5,49	57,2
MB + Pangel HV	11.06.2009		5,51	51,3
MB + Pangel HV	01.12.2009		6,31	90,1

30 **Ejemplo 3 - Goma de xantano**

La Figura 4 muestra la viscosidad de la suspensión estabilizada con goma de xantano como una función de la

concentración de goma de xantano.

La suspensión estabilizada con goma de xantano tendía a formar un gel duro con el tiempo. Además, la experiencia ha demostrado que la goma de xantano tiende a biodegradarse por ataque bacteriano y fúngico. El uso de un biocida no es deseable para aplicaciones costa afuera y, por lo tanto, la goma de xantano no es un buen candidato.

5 Ejemplo 4 - Sílice coloidal

La sílice coloidal son partículas de sílice amorfa con un tamaño en el intervalo de 5 - 100 nm dispersadas en agua con una carga de sólidos en el intervalo del 15 al 50% en peso. El intervalo de pH típico es de 9-11. La sílice coloidal se produce por intercambio catiónico con silicato sódico al pH deseado, donde tiene lugar la polimerización. El sol se estabiliza mediante ajuste del pH y se concentra al contenido deseado. La superficie de la sílice coloidal, al igual que muchas otras partículas de sílice, consiste principalmente en grupos hidroxilo, o -Si-O-H, aunque pueden estar presentes otros grupos tales como silanodiol, -Si-(OH)₂, silanotriol, -Si(OH)₃, siloxanos de superficie, -Si-O-Si-O-, y agua unida a la superficie. La superficie de la sílice coloidal es aniónica en un medio alcalino. Se estabiliza con cationes tales como sodio o amonio. En el caso de soles catiónicos, puede usarse poli(cloruro de aluminio) como un agente de estabilización. En este estudio, se usaron dos sílices coloidales, Cembinder 45 y 50, suministradas por Eka Chemicals AB, Suecia. Las propiedades se exponen en la Tabla 6.

Tabla 6: Propiedades de Cembinder 45 y 50 de Eka Chemicals AB.

	pH	Cond.	Contenido de sólidos
		(ms/cm)	(%)
Cembinder 45	10,03	5,32	33,15
Cembinder 50	10,28	3,25	17,06

El primer conjunto de experimentos con Cembinder como estabilizador para la suspensión se realizó a diferentes niveles de concentración de Cembinder 45 que variaban de 2,5 a 25 g de sílice seca/kg de suspensión. Se añadió Cembinder 45, con una carga de sólidos del 33% en peso, como suspensión en una suspensión de sílice amorfa con una carga de sólidos del 60% en peso. La carga de sólidos en todos los experimentos se ajustó al 50% en peso añadiendo agua.

Como se muestra en la Figura 5, la viscosidad de la suspensión aumenta exponencialmente en función de la concentración de Cembinder 45. Las mediciones de oscilación mostraron que una estructura de red solo se crearía por encima de un cierto nivel de concentración de Cembinder de 5 g/kg de suspensión.

Puede verse también a partir de la Figura 6 que la viscosidad del sistema aumenta como una función del tiempo. La razón para esto puede estar relacionada con el cambio en las propiedades superficiales de Cembinder con el tiempo, debido a la interacción con cationes solubles en la suspensión. Parece que los cationes solubles tienden a adsorberse sobre las partículas de nanosílice, potenciando la formación de la red. A niveles de concentración de >10 g/kg de suspensión, se forma una estructura de gel duro con un poco de agua encima. Por agitación, la suspensión puede hacerse fluida de nuevo.

Cembinder 50 es una suspensión de sílice con una carga de sólidos del 17% en peso y un pH de 10. Se supone que el tamaño de partícula promedio está por debajo de 40 nm y no era medible por el método de Malvern debido a la débil señal de dispersión de luz. Al igual que con Cembinder 45, la viscosidad de la suspensión cayó con el aumento de Cembinder 50 con el tiempo. A concentraciones de 5 g/kg de suspensión, Cembinder 45 formaba un gel duro con el tiempo. Este aumento de viscosidad con el tiempo se muestra en la Figura 7.

Ejemplo 5 - Polisacárido

El polisacárido usado fue escleroglucano, que está compuesto de glucosa como una unidad monomérica. Aunque produce soluciones acuosas con una viscosidad muy alta, su peso molecular no es muy alto: $P_m = 540.000$. La estructura química consiste en esqueletos de beta-1,3-D-glucosa con una cadena lateral de beta-1,6-D- glucosa cada tres esqueletos principales.

Las cadenas de escleroglucano disueltas forman una estructura de triple hélice similar a una varilla, en la que los esqueletos de glucosa están en el exterior, evitando de esta manera que las hélices se acerquen unas a otras y formen agregados. Además, las moléculas de escleroglucano están en un estado de enrollado aleatorio monocatenario cuando el pH es mayor que 12,5.

En la Figura 8 se muestra la viscosidad de la suspensión estabilizada con escleroglucano como una función del escleroglucano. Empieza a formarse una estructura de gel a un nivel de concentración >2 g/kg de suspensión. La viscosidad era muy dependiente del pH, particularmente por encima de 6, lo que es indeseable. La viscosidad

cambia con el tiempo. El escleroglucano también requiere la inclusión de biocida. Todos estos hechos hacen que el uso de escleroglucano sea poco atractivo para esta aplicación particular.

La Figura 9 muestra una comparación de la reología de la suspensión estabilizada por los diferentes estabilizadores. La sepiolita muestra la reología de baja cizalla más alta, lo que la convierte en un buen candidato para esta aplicación. Las propiedades de dilución por cizalladura de una suspensión estabilizada con sepiolita indican una estructura de red débil que puede romperse fácilmente aplicando energía de baja cizalla. Este es un requisito importante, en concreto, una suspensión no sedimentable y fácil de verter.

A partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 5, parece que Pangel 1500S es el mejor aditivo para evitar la sedimentación de una suspensión de sílice amorfa. Un nivel de concentración de 5 g/kg de suspensión mostró buena estabilidad durante 6 meses. En particular, la siguiente formulación dio una suspensión buena y estable;

- A) un agente de regulación del pH tal como H_2SO_4 (la dosificación depende de la calidad, es decir, de las calidades de la sílice; una cantidad típica es de aproximadamente 2 g de H_2SO_4 concentrado/kg de suspensión)
- B) Pangel S1500 de Tolsa (5 g/kg de suspensión)
- C) Un dispersante aniónico, tal como Castament FS20 de BASF (0,25 g/kg de suspensión)

Pangel S1500 forma una estructura de red para suspender las partículas grandes. Castament FS20 es un agente dispersante usado para debilitar el efecto de las especies catiónicas en la fase acuosa que son responsables de la formación del gel.

Ejemplo 6

El Ejemplo 6 compara el rendimiento de la sepiolita con la goma de xantano como un estabilizador para una suspensión acuosa de sílice amorfa y harina de sílice.

Se ensayaron dos composiciones de suspensión conocidas que usaban goma de xantano, denominadas polímero XC P y polímero XC L. El polímero XC P es un polímero en polvo recibido de Jungbunzlauer y el polímero XC es un polímero líquido recibido de CP Kelco Oil Field Group. La concentración de goma de xantano en ambos ensayos era de 0,072 g/kg de suspensión. Estas se compararon con tres composiciones de suspensión usando tres cantidades diferentes de arcilla sepiolita. La sepiolita usada fue Pangel S9.

Las tres composiciones que contienen sepiolita se fabricaron de la siguiente manera:

SEP A1 (1%) - se añadieron 10 g de Pangel S9 a 20 g de H_2O

SEP B1 (0,8%) - se añadieron 8 g de Pangel S9 a 16 g de H_2O

SEP C1 (0,6%) - se añadieron 6 g de Pangel S9 a 12 g de H_2O

Después, se añadieron 30 g de SEP A1 a 970 g de una suspensión acuosa al 50% en peso de sílice amorfa y se mezclaron para formar SEP A2.

Se añadieron 24 g de SEP B1 a 976 g de una suspensión acuosa al 50% en peso de sílice amorfa y se mezclaron para formar SEP B2.

Se añadieron 18 g de SEP C1 a 982 g de una suspensión acuosa al 50% en peso de sílice amorfa y se mezclaron para formar SEP C2.

Después, se añadieron 710 g de harina de sílice (Sibelco M10) a 800 g de cada una de las suspensiones SEP A2, SEP B2 y SEP C2 y después se mezclaron para formar, respectivamente, SEP A3, SEP B3 y SEP C3. El pH de estas suspensiones se ajustó a pH 5 usando ácido sulfúrico.

Se llevaron a cabo ensayos de estabilidad a largo plazo sobre cinco composiciones. Los resultados se muestran en las Figuras 10 y 11.

El pH de todas las suspensiones se ajustó al comienzo del ensayo a 5 y, después de 6 meses, el pH de todas las muestras varió entre 6,0 y 6,4, mostrando una buena estabilidad.

Ninguna de las suspensiones mostró sedimentación durante el periodo de 6 meses. Todas las suspensiones mostraron también una consistencia de gel suave. La resistencia del gel puede correlacionarse con el límite de elasticidad. Los geles de las suspensiones de sepiolita eran más blandos que los de goma de xantano.

La viscosidad plástica de las suspensiones de sepiolita era 3 magnitudes menor que el plástico en comparación con la viscosidad de las suspensiones con goma de xantano. Los límites de elasticidad también eran menores en comparación con las suspensiones de goma de xantano.

5 La dosificación óptima de Pangel S1500 se determinó, después de muchos ensayos de laboratorio, que estaba en el intervalo de 2 - 10 g/kg de suspensión. Por debajo de este intervalo, tiende a tener lugar la sedimentación de la harina de sílice. Por encima de este intervalo, la suspensión tiende a formar un gel indeseable con el tiempo. La dosificación de arcilla óptima es de 3,5 g/kg de suspensión. Esto da una estabilidad suficiente y un coste de producción bajo. Añadir la arcilla antes o después de la harina de sílice no tiene efecto sobre la reología del producto y, en consecuencia, sobre la estabilidad del producto.

10 El uso de arcilla sepiolita como un estabilizador para la suspensión mostró resultados exitosos. Basándose en estos resultados, el polímero XC puede reemplazarse por arcilla sepiolita con una concentración del 0,35% en peso de la suspensión. Esto reducirá los costes de producción y evitará la adición de agentes conservantes para cualquier biopolímero. La nueva composición basada en la adición de arcilla sepiolita es bastante sencilla, con solo 3 productos químicos además del agua. Las propiedades reológicas de la nueva suspensión modificada son mejores que para una suspensión convencional en términos de VP y LE, y se necesita una energía de bombeo mucho menor para transportar el producto.

Ensayo de aplicación: ensayo de cemento para pozo petrolífero.

15 La suspensión de sílice de acuerdo con la invención estabilizada mediante sepiolita se ensayó en un cemento para pozo petrolífero con una densidad de 1,9 kg/m y se comparó con una suspensión similar estabilizada mediante goma de xantano.

El ensayo del cemento se realizó de acuerdo con la norma API 10. Se usó la receta mostrada en la Tabla 7 para preparar suspensiones de cemento con una densidad de 1,9 kg/m³.

20 **Tabla 7: Receta de cemento para pozo petrolífero que contiene una suspensión acuosa de sílice amorfa y harina de sílice.**

Ingredientes	Cantidad en gramos
Cemento G (g)	600
Agua dulce (g)	200
Suspensión de sílice	330
Dispersante	18
Aditivo de pérdida de fluido	15,12
Retardador	7,68
Agente antiespumante	0,9

Se usó el siguiente equipo para preparar y caracterizar las suspensiones de cemento:

25 Un reómetro Fann 35 de Chandler con termopar, un consistómetro, un equipo para medir la pérdida de fluido (HTHP), una mezcladora Waring de velocidad constante, un cilindro de medición de 200-250 ml y una balanza de precisión.

30 Los resultados como se indican en la Tabla 8 muestran que las propiedades reológicas (viscosidad plástica [VP] y límite de elasticidad [LE]) medidas a 90°C de la suspensión de cemento con suspensión de sílice estabilizada con sepiolita son mucho menores en comparación con una realizada con una suspensión de sílice estabilizada con goma de xantano. La pérdida de fluido es ligeramente menor para el cemento con suspensión de sílice estabilizada con sepiolita.

Tabla 8: Reología y pérdida de fluido de una suspensión de cemento usando dos suspensiones de sílice diferentes.

Suspensión de cemento	Temperatura	Lectura del viscosímetro Fann en rpm								VP	LE	1000 psi	Filtro
		600	300	200	100	60	30	3	9				
Suspensión de sílice estabilizada con sepiolita	20°C	205	117	86	50	34	20	9	100,5	16,5			
	90°C	111	62	40	23	15	6	0	58,5	3,5	42 ml	15	
Suspensión de sílice estabilizada con goma de xantano	20°C	267	167	127	79	59	40	20	132	35			
	90°C	152	94	68	40	28	11	4	81	13	46 ml	17	

ES 2 566 955 T3

La resistencia a la compresión medida por una técnica de ultrasonidos mostró resultados interesantes. El cemento que contiene una suspensión de sílice estabilizada con sepiolita de acuerdo con la invención mostró una resistencia a la compresión temprana mucho mayor; 1651 psi después de 12 horas en comparación con 688 psi para el cemento que contiene una suspensión de sílice estabilizada con goma de xantano. Esto se debe a que la goma de xantano actúa como un retardador. (1 psi = 6,90 kPa)

REIVINDICACIONES

1. Una suspensión acuosa que contiene sílice amorfa, teniendo la sílice amorfa un tamaño de partícula menor que 1 µm, caracterizada por que la suspensión contiene de 0,1 a 1% en peso de la suspensión de sepiolita como un estabilizador.
- 5 2. Una suspensión según la reivindicación 1, caracterizada por que la sepiolita está presente como 0,2 a 0,5% en peso de la suspensión.
3. Una suspensión según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada por que la suspensión tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 40 a 80% en peso de la suspensión, preferiblemente de aproximadamente 50% en peso.
- 10 4. Una suspensión según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende adicionalmente harina de sílice.
5. Una suspensión según la reivindicación 4, caracterizada por que la harina de sílice tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 2 a 200 pm.
- 15 6. Una suspensión según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, caracterizada por que la harina de sílice constituye hasta 50% en peso del contenido de sólidos totales de la suspensión.
7. Una suspensión según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la suspensión comprende adicionalmente un dispersante aniónico en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 0,5% en peso de la suspensión.
- 20 8. Un método para la producción de una suspensión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, donde la suspensión acuosa contiene agua y sílice amorfa que tiene un tamaño de partícula menor que 1 µm, caracterizado por que se incluye sepiolita en una cantidad en el intervalo del 0,1 al 1,0% en peso de la suspensión en la suspensión como un estabilizador.
9. Un método según la reivindicación 8, caracterizado por que se produce una suspensión de agua y sílice amorfa usando una mezcladora de alta cizalla.
- 25 10. Un método según la reivindicación 9, caracterizado por que la sepiolita se hidrata con agua y después se añaden a la suspensión agua y sílice amorfa, y se mezclan para formar una suspensión estabilizada.
11. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que la cantidad de sepiolita añadida está en el intervalo de 0,2 a 0,5% en peso de la suspensión.
- 30 12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que la cantidad de agua y la cantidad de sólidos se disponen de manera que el contenido de sólidos de la suspensión esté en el intervalo de 40 a 80% en peso de la suspensión, preferiblemente aproximadamente 50% en peso.
13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por la adición de harina de sílice a la suspensión.
- 35 14. Un método según la reivindicación 13, caracterizado por que la harina de sílice tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 2 a 200 pm.
15. Un método según la reivindicación 13 o la reivindicación 14, caracterizado por que la harina de sílice constituye hasta un 65% en peso del contenido de sólidos totales de la suspensión.
16. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, caracterizado por que la harina de sílice se añade a la suspensión de agua y sílice amorfa después de la adición de la sepiolita.

40

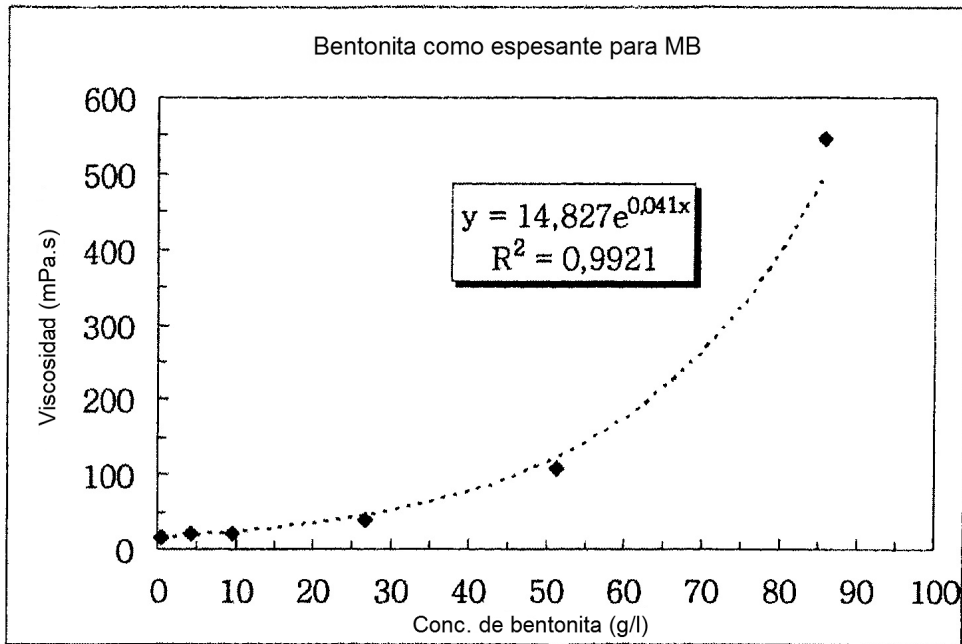


Figura 1: Viscosidad de una suspensión al 50% estabilizada con diferentes niveles de concentración de bentonita

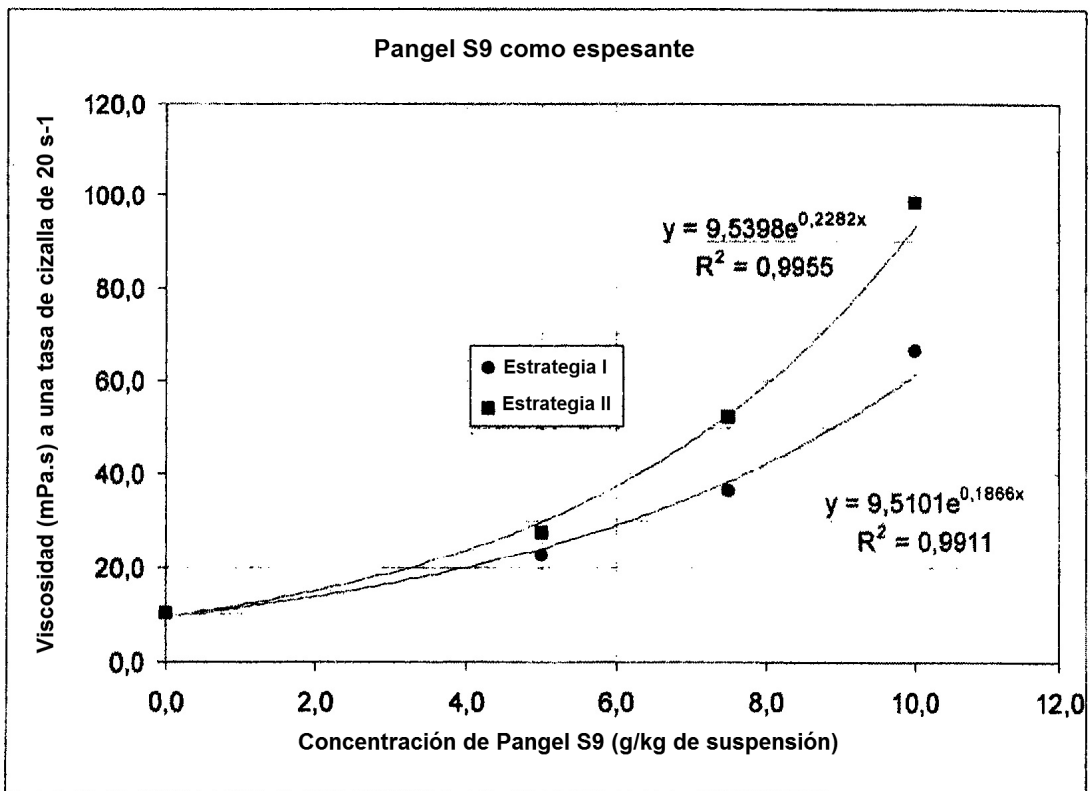


Figura 2: Viscosidad de una suspensión estabilizada con Pangel S9

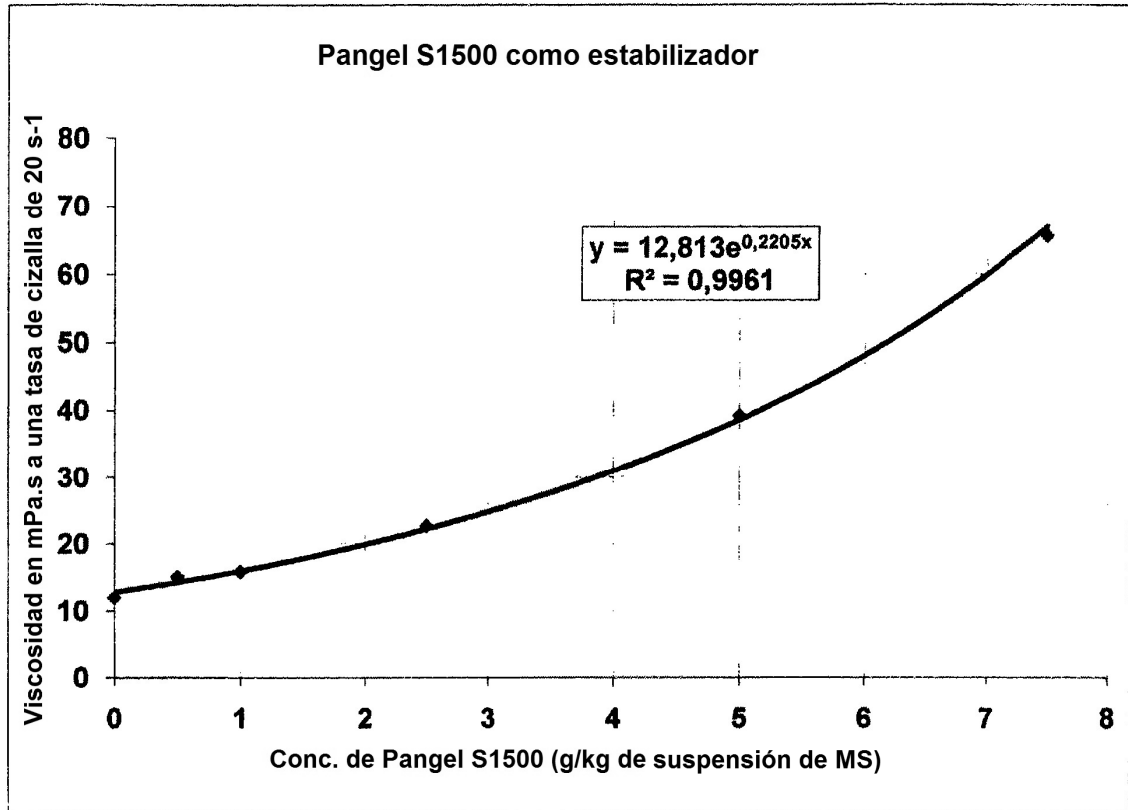


Figura 3: Viscosidad de una suspensión como una función de la concentración de Pangel S1500. La viscosidad se mide después de la preparación a pH 5.

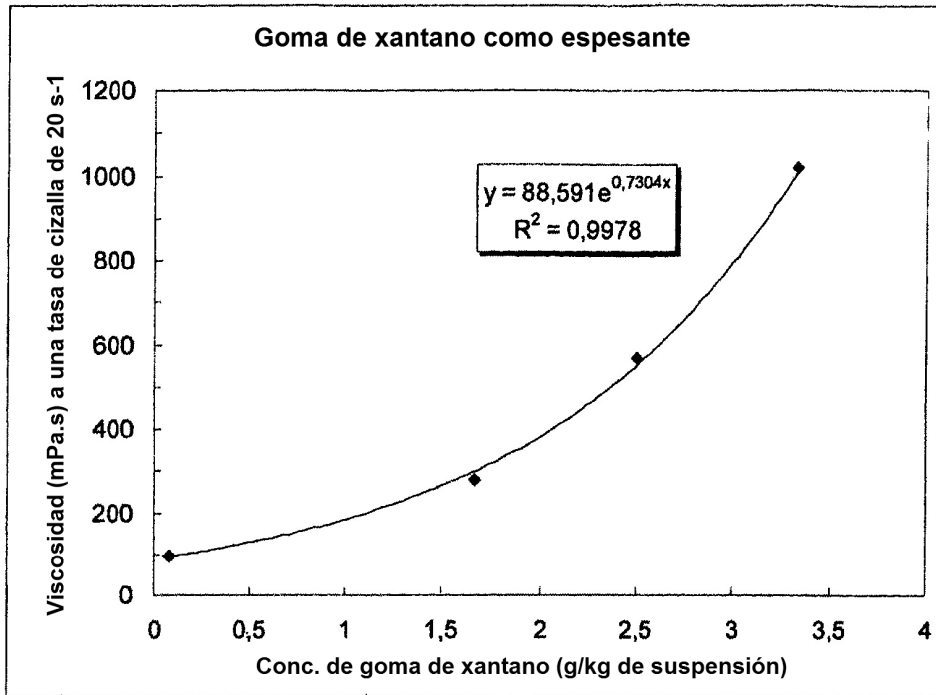


Figura 4: Viscosidad de una suspensión al 50% estabilizada con goma de xantano como una función de la concentración de goma de xantano

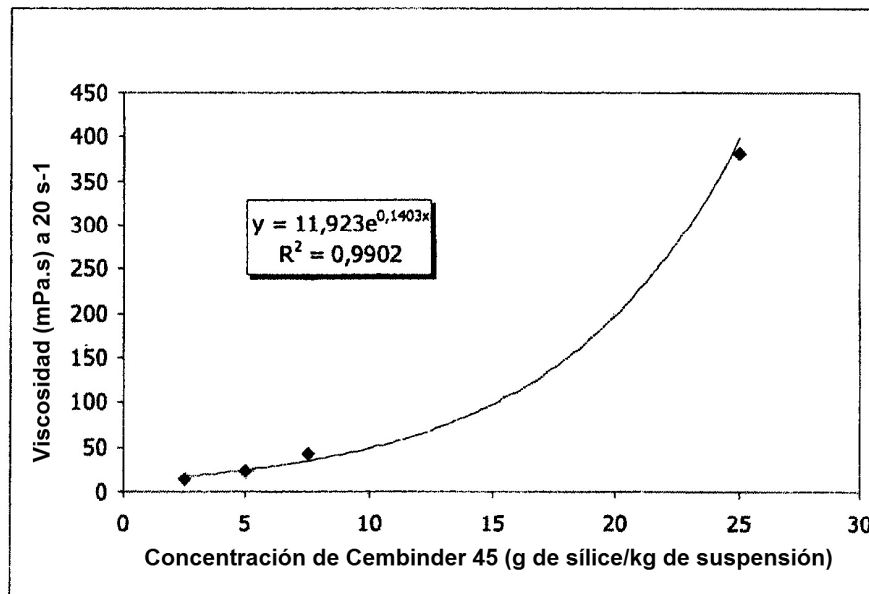


Figura 5: Viscosidad de una suspensión dopada con Cembinder 45 como una función de la concentración de Cembinder 45. La viscosidad se midió después de dos semanas de envejecimiento.

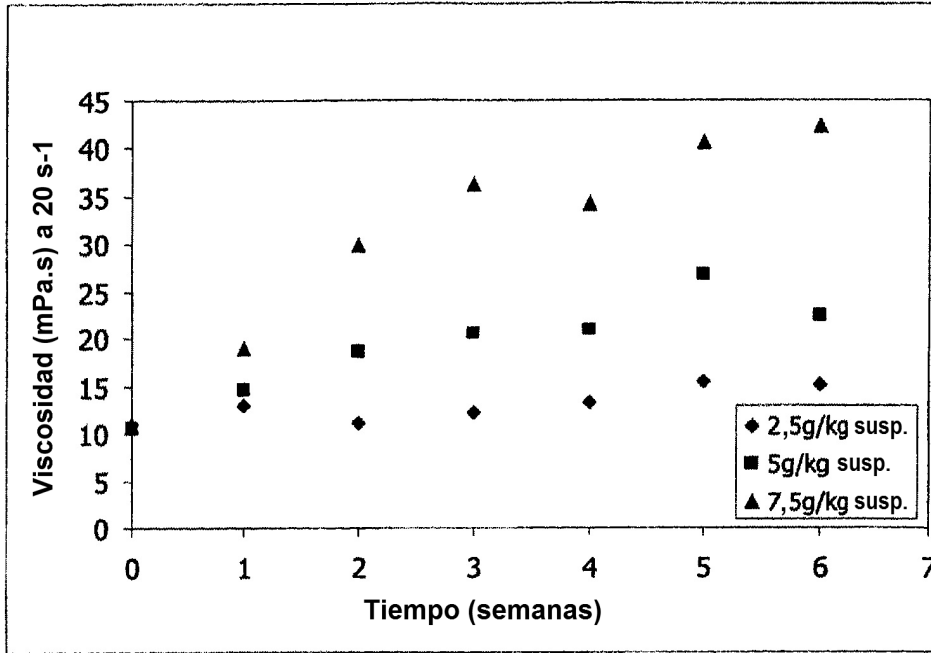


Figura 6: Viscosidad de una suspensión de MB estabilizada con Cembinder 45 con diferentes concentraciones como una función del tiempo.

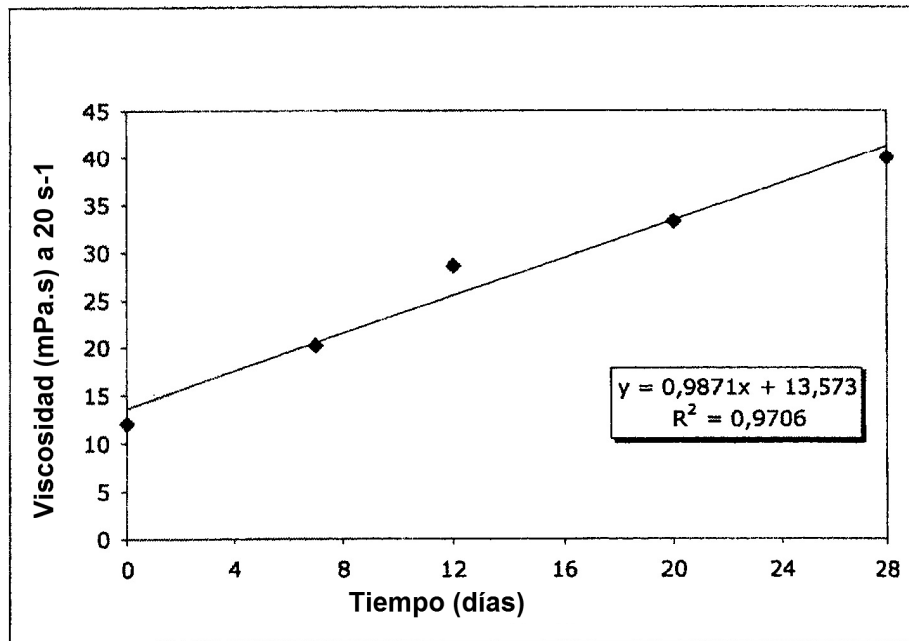


Figura 7: Cembinder 50 como estabilizador para MB. La concentración de Cembinder 50 era de 5 g de nanosilice seca/kg de suspensión de MB. Esta concentración forma una estructura en una semana.

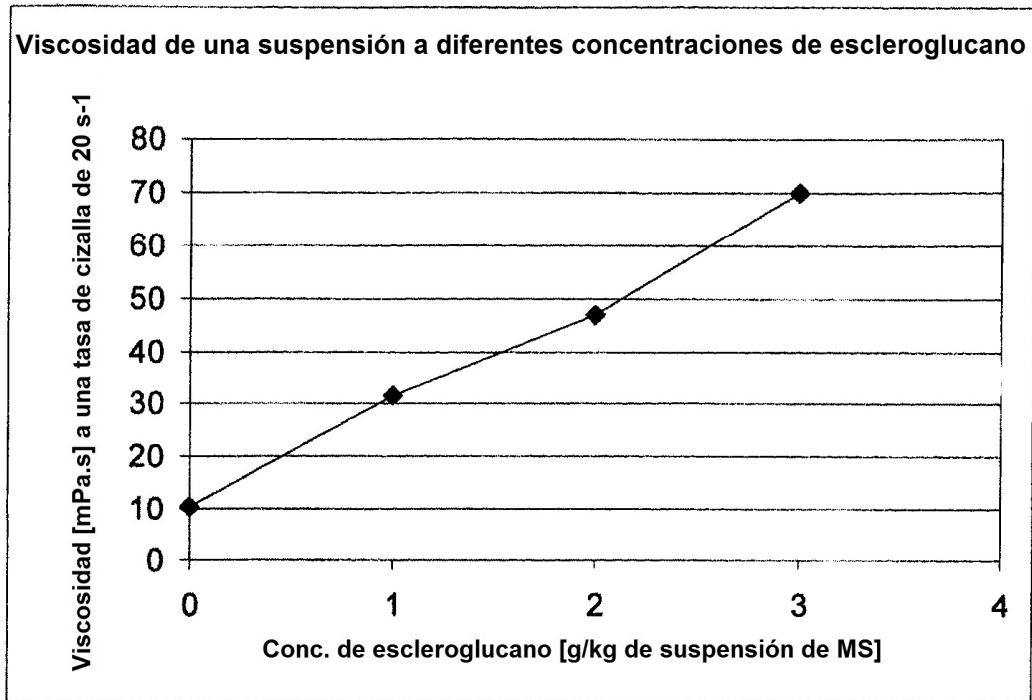


Figura 8: Viscosidad de una suspensión de MS como una función de la concentración de escleroglucano.

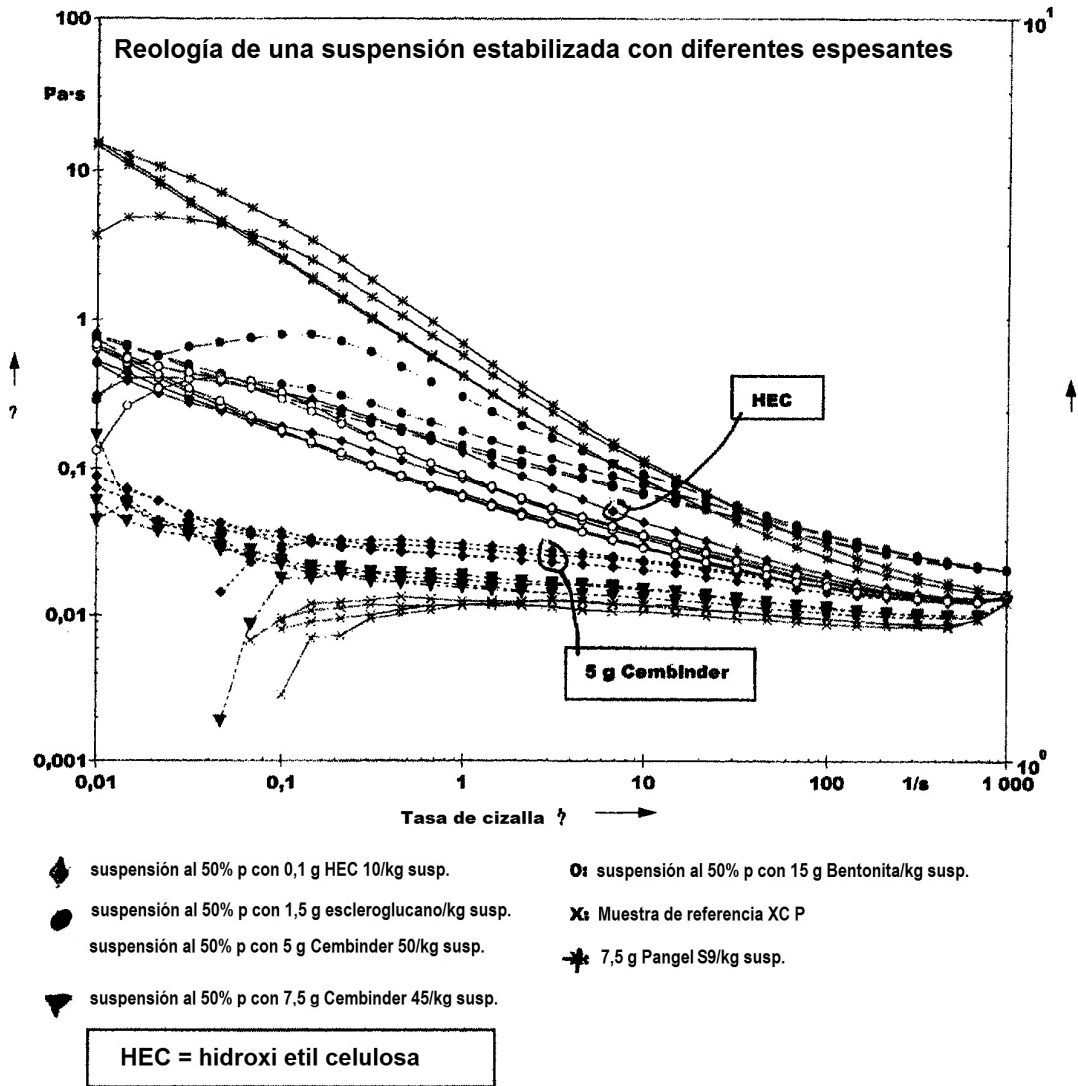


Figura 9. Viscosidad de una suspensión estabilizada con diversos agentes de suspensión.

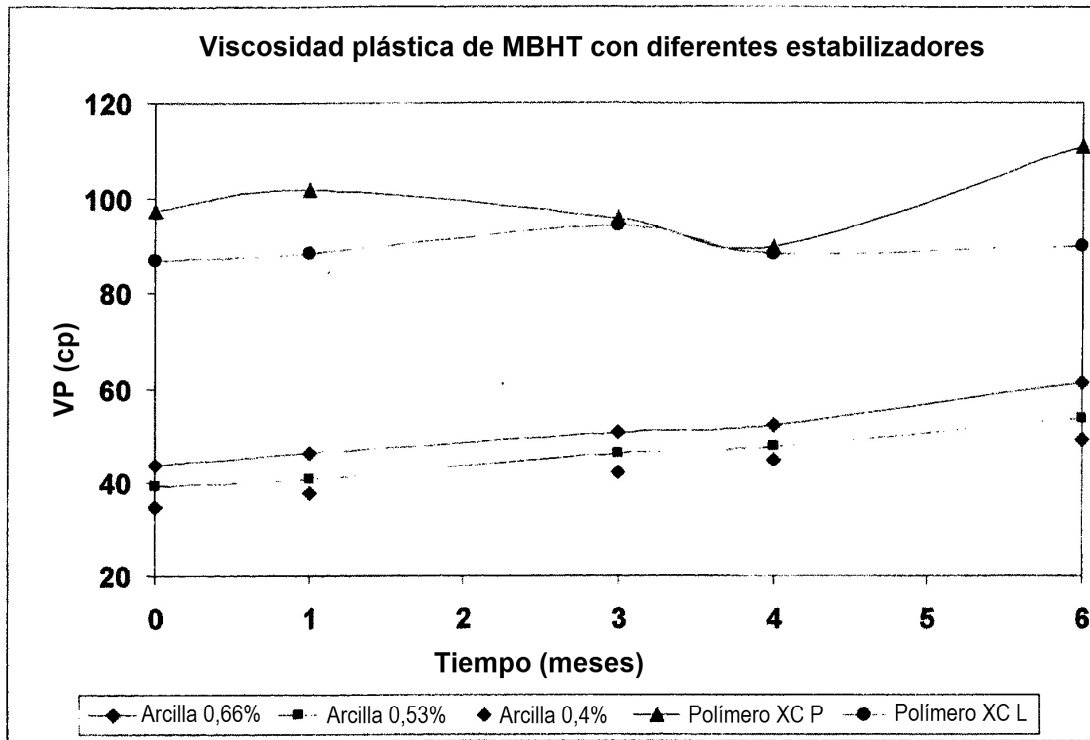


Figura 10: Viscosidad plástica como una función del tiempo de almacenamiento.

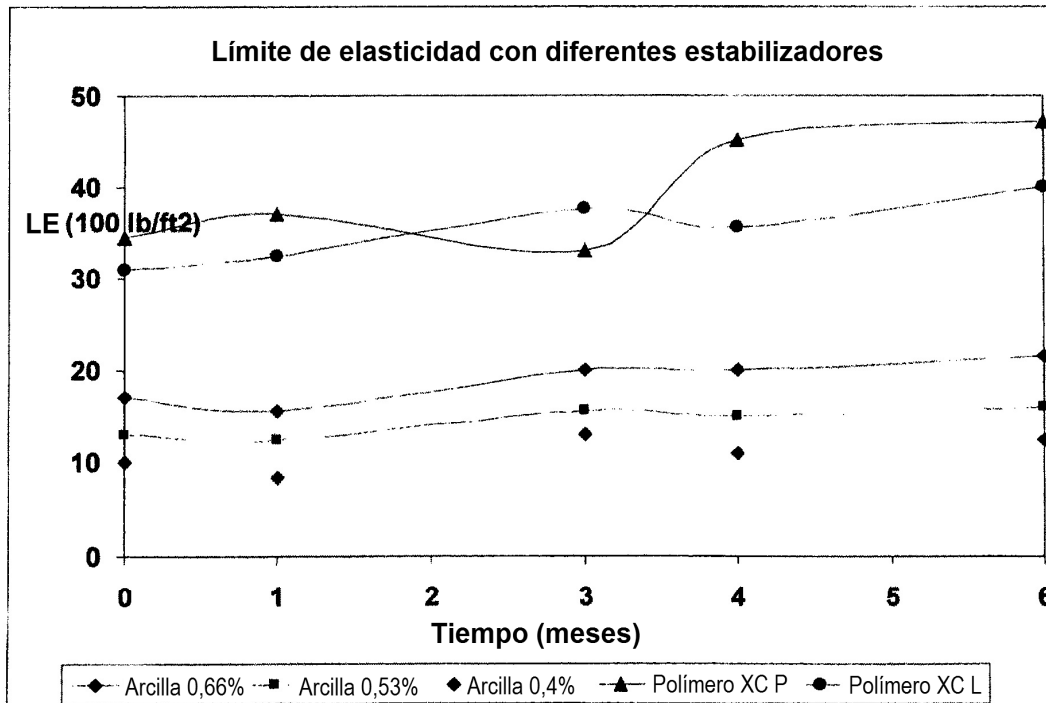


Figura 11: Límite de elasticidad como una función del tiempo de almacenamiento.