

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 056**

51 Int. Cl.:

C09K 8/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2013 PCT/EP2013/000487**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13124058**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2013 E 13705396 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2817382**

54 Título: **Composición que comprende un compuesto de amina alcoxilado y un compuesto de ácido carboxílico, su uso en emulsiones de agua en aceite y proceso de uso de la composición como fluido de perforación o como parte de un fluido de perforación**

30 Prioridad:

20.02.2012 DE 102012003224

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

08.09.2017

73 Titular/es:

**SASOL PERFORMANCE CHEMICALS GMBH
(100.0%)
Anckelmannsplatz 1
20537 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**NAPIERALA, HEINZ y
BÖSING, LUDGER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 632 056 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

5 Composición que comprende un compuesto de amina alcoxilado y un compuesto de ácido carboxílico, su uso en emulsiones de agua en aceite y proceso de uso de la composición como fluido de perforación o como parte de un fluido de perforación

10 La presente invención se refiere a una composición que contiene compuestos de amina y de ácido carboxílico en forma de aceite en el sistema emulsionante de agua, el uso de los mismos en fluidos de perforación a base de aceite y un proceso que utiliza los fluidos de perforación.

Técnica relacionada

15 Un fluido de perforación, también denominado lodo de perforación, es un fluido que se bombea a través de un pozo perforado mientras se lleva a cabo la perforación con el fin de facilitar el proceso de perforación. Las diversas funciones de un fluido de perforación incluyen la eliminación de material perforado por debajo de la cabeza de perforación, el transporte del material perforado (recortes) fuera del orificio, el enfriamiento y la lubricación de la broca de perforación, el apoyo a la tubería de perforación y la broca de perforación, la estabilización de las paredes de pozo de perforación, la suspensión de los recortes cuando se detiene la circulación, el suministro de una columna de líquido para regular la presión hidrostática en la superficie y la prevención de un "reventón". Las composiciones de fluidos de perforación a menudo se adaptan a las propiedades de una formación geológica dada con el fin de optimizar un proceso de perforación. Los fluidos de perforación normalmente son sistemas densos capaces de fluir con una base de agua o aceite. Los fluidos de perforación a base de aceite se utilizan por ejemplo en aplicaciones de perforación mar adentro y para la perforación a través de capas y/o acuíferos sensibles al agua.

25 Los fluidos de perforación a base de aceite generalmente se dividen en fluidos de perforación de emulsión invertibles o fluidos de perforación no invertibles convencionales. Ambos comprenden un sistema de tres fases: una fase oleosa continua, una fase dispersa en agua y los sólidos finamente particulados. Estas composiciones son del tipo de emulsión de agua en aceite. Esto significa que la fase acuosa, que constituye la fase interna, está finamente distribuida en la fase oleosa y la fase oleosa forma la fase externa.

30 Los fluidos de perforación a base de aceite contienen un aceite de base, que forma la fase externa, una solución acuosa que contiene una sal como fase interna, y un emulsionante o sistema emulsionante, que actúa en la superficie límite entre las fases interna y externa. Otros aditivos se utilizan para estabilizar y ajustar las características funcionales.

35 La ventaja de los fluidos de perforación a base de aceite se encuentra en sus excelentes propiedades lubricantes. Estas propiedades lubricantes permiten llevar a cabo una perforación con un considerable desplazamiento vertical, por ejemplo, como es típico en operaciones de perforación en alta mar o aguas profundas. En pozos horizontales y casi horizontales, el tubo de perforación se encuentra en el lado inferior del pozo de perforación, lo que resulta en pares de torsión altos cuando se perfora y cuando se extrae la tubería de perforación. En estas condiciones, el riesgo de atascamiento de la tubería es mayor cuando se utilizan fluidos de perforación a base de agua. En contraste, los fluidos de perforación a base de aceite forman tortas de filtración planas y delgadas en las paredes del pozo perforado y también tienen mejores características que los fluidos de perforación a base de agua con respecto a la hinchazón de tizas que suelen estar presentes en la roca de formación.

45 Además de sus propiedades lubricantes, características funcionales importantes de los fluidos de perforación a base de aceite también incluyen viscosidad, densidad y control del filtrado. El control del filtrado es particularmente importante en formaciones permeables no consolidadas. En tales condiciones, bajo la presión hidrostática del material perforado forma una capa semipermeable impermeable a los fluidos (por ejemplo en forma de una torta de filtro) en las paredes del pozo perforado, reduciendo así la pérdida de fluido, estabilizando la presión de la formación y reduciendo el riesgo de que las paredes del pozo perforado se colapsen.

50 Cuando se usan emulsionantes convencionales, puede ser necesario el uso de disolventes y otros aditivos de superficie activa con el fin de penetrar en la torta de filtro y alterar la humectabilidad de las partículas de la torta de filtro. Los sólidos humedecidos en agua son esenciales para un lavado con ácido posterior, para disolver o dispersar las partículas de la torta de filtro, por ejemplo.

60 Los emulsionantes a base de amina para los fluidos de perforación de emulsión inversa que se pueden convertir a partir de una emulsión de aceite en agua en una emulsión de agua en aceite se describen en el documento WO 98/05733.

65 El documento de Estados Unidos 3.125.517 desvela fluidos de perforación a base de una emulsión de agua en aceite que comprende agua, un aceite y un sistema emulsionante basado en dos componentes que son (a) un ácido graso monocarboxílico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, y (b) aminas etoxiladas.

La complejidad y la imprevisibilidad de las condiciones externas y las interacciones de los componentes del fluido, tanto entre sí como con las condiciones durante la perforación significa que un fluido de perforación debe ser capaz de sostener cargas considerables, lo que plantea un reto para los desarrolladores. Hay una necesidad constante, y por lo tanto también un interés sin menoscabo en toda la industria de nuevos fluidos de perforación que ofrezcan un mejor rendimiento y, al mismo tiempo una mejor aceptación ecológica y económica.

Sumario de la invención

El objetivo de la invención es proporcionar una composición que comprende un sistema emulsionante de agua en aceite para el uso en o como un fluido de perforación de agua en aceite, en lo sucesivo también denominado para abreviar como fluido de perforación, un uso de los mismos, y un proceso como se describe en las reivindicaciones independientes. También se reivindica el uso de la composición emulsionante para emulsión de agua en aceite. Las realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones subordinadas o en el presente documento a continuación.

Sorprendentemente, se ha comprobado que un sistema emulsionante de agua en aceite para su uso en "fluidos de perforación en emulsión". Los fluidos de perforación basados en el sistema emulsionante según la invención son notables por su estabilidad sorprendentemente buena y otras características funcionales ventajosas. En particular, se observa un aumento de la estabilidad con respecto a influencias tales como un contenido variable de agua y sal (salinidad), así como la facilidad de uso en un amplio intervalo de temperaturas. El sistema emulsionante de agua en aceite también es adecuado para otras aplicaciones, tales como agentes emulsionantes de agua o salmuera en aceites pesados, reduciendo la viscosidad y mejorando las propiedades de flujo de las fracciones pesadas del petróleo.

Las áreas de aplicación importantes para los fluidos de perforación son perforaciones para el desarrollo de campos de petróleo y gas, perforaciones geotérmicas o pozos de perforación de agua, o también taladros de perforación geo-científicos o pozos de perforación minera.

El fluido de perforación de acuerdo con la invención comprende una grasa, también conocida como fase de aceite, un sistema emulsionante que comprende al menos dos emulsionantes, agua, opcionalmente en forma de salmuera, agentes espesantes y otros aditivos.

Un ejemplo de aditivos utilizados en la composición según la invención son los aditivos para agentes humectantes, agentes de carga para aumentar el peso o la densidad, aditivos de "pérdida de fluido" para minimizar la pérdida de fluido, aditivos para la creación de una reserva de alcalinidad, aditivos para el control de la filtración y/o para el control de las propiedades reológicas.

Cuando los componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención se mezclan entre sí, se forma un compuesto de tipo salino que es estable en un intervalo de pH entre 4 y 10, preferentemente entre 3 y 11.

El sistema emulsionante contenido en la composición tiene el efecto de disminuir la tensión interfacial, debido a las cargas parciales positivas y negativas en la molécula. La actividad interfacial se puede ajustar en forma dirigida por la selección adecuada del grado de alcoxilación de los componentes del sistema emulsionante.

Mediante la mezcla de los componentes del sistema emulsionante que comprende la amina alcoxilada y el compuesto ácido carboxílico se pueden ajustar los valores apropiados de HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance; equilibrio hidrófilo-lipófilo) para producir fluidos de perforación estables de emulsión de agua en aceite invertibles.

Las propiedades emulsionantes se pueden optimizar adicionalmente por una variación adicional opcional de la longitud de la cadena C hidrófoba en los componentes emulsionantes. De esta manera, por ejemplo, es posible producir micro-emulsiones en condiciones de temperatura óptima y salinidad óptima. Formulaciones especiales de tensioactivos con agua y aceite forman una micro-emulsión (Winsor tipo III). La aparición de ciertas fases se determina por parámetros internos (composición) y externos (tales como la temperatura y la salinidad). La fase Winsor III, también conocida como micro-emulsión de tres fases (en la que la micro-emulsión real es la fase media, que coexiste con agua y un exceso de fase de aceite), es notable por sus tensiones interfaciales (IFT) extremadamente bajas. Este estado, por lo tanto, también se describe como "óptimo", y los parámetros asociados se describen como "salinidad óptima" y "temperatura óptima". La fase intermedia generalmente tiene baja viscosidad. Una viscosidad más baja es deseable para el transporte en tuberías de petróleos crudos pesados altamente viscosos o aceites crudos pesados adicionales, por ejemplo.

De esta manera, también es posible producir fluidos de perforación de emulsión inversa estables con excelentes características funcionales para una gama de condiciones extremadamente amplia. Como regla general, el grado de alcoxilación se ajusta de acuerdo con la concentración del aceite y la salmuera utilizados, y posteriormente se ajusta adicionalmente según sea necesario dependiendo de las condiciones de perforación específicas.

Según la invención, por ejemplo, se puede conseguir el mismo modo de acción con una dodecilamina alcoxilada en combinación con un éter de ácido carboxílico en una base de alcohol oleílico alcoxilado tal como con una amina de oleilo alcoxilado junto con un éter de ácido carboxílico a base de alcohol dodecílico.

- 5 De esta manera, el sistema emulsionante según la invención permite posibilidades de variación en el ajuste de las funciones emulsionantes deseadas y la adaptación de dichas funciones a las características de funcionamiento requeridas de un fluido de lavado de perforación de emulsión inversa.

Descripción detallada de la invención

- 10 A continuación, se describirá el sistema emulsionante, la composición de agua en aceite y su aplicación.
- La composición comprende uno o más compuestos de amina (A) que son uno o más compuestos de amina primaria y/o secundaria alcoxilados o mezclas de los mismos, y un componente de ácido carboxílico (B). Los componentes (A) y (B) forman el sistema emulsionante.

- Los compuestos de amina alcoxilados adecuados de acuerdo con el componente de formación de la invención (A) son sustancias de superficie activa derivadas de o basadas en, por ejemplo, butilamina, pentilamina, hexilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, lauril amina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, palmitil amina, estearil amina, araquidil amina, behenil amina, lignoceril amina, así como aminas insaturadas o ramificadas con el mismo número de C, por ejemplo oleil amina, 2-etilhexil amina o mezclas comerciales convencionales o de otro tipo, tales como amina de aceite de coco o amina de aceite de sebo. También son adecuados los compuestos de dialquil amina alcoxilados derivados de o basados en compuestos que contienen dichas longitudes de cadena C y/o compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, tales como imidazol y piperazina.

- Los compuestos de amina de partida utilizados para la preparación del compuesto de amina alcoxilada que forma el componente (A) son aminas que tienen al menos una valencia NH, por ejemplo, aminas primarias y/o secundarias. La conversión de la amina con alcóхidos se consigue mediante la adición con uno o más de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, que incluye distribuciones en bloque y/o estadísticas, en el que el valor promedio en número de unidades alcoxileno se encuentra entre 0,5 y 30, preferentemente entre 1 y 10, y lo más preferentemente superior de 1 a 6. El término "aminas alcoxiladas" de acuerdo con otra realización incluye alcanolaminas o dialcanolaminas o, en otras palabras, aminas alcoxiladas con solo uno o solo dos grupo(s) alcoxilato.

- Los compuestos alcoxilados se componen preferentemente en mezclas (cuasi) estadísticas, por ejemplo, incluso con un grado de alcoxilación de 0,5 (y superior) que siempre existan compuestos con un grado de alcoxilación de dos y tres por molécula. En este caso están presentes varios compuestos de amina diferentes dentro de componentes (A) con diferentes grados de alcoxilación.

- Los grados de alcoxilación indicados a lo largo de esta invención son valores promedio (promedio en número).

- El componente formador de compuesto de ácido carboxílico (B) del sistema emulsionante se selecciona entre uno o más miembros del grupo de los ácidos carboxílicos de polialquilenglicol éter de un monoalcohol y ácidos carboxílicos de polialquilenglicol éter de un poliol.

- También adecuados son ácidos carboxílicos de éter de alcohol de polialquilen glicol basado en, por ejemplo, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, alcohol laurílico, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, alcohol behenílico y los correspondientes tipos ramificados o insaturados que tienen la misma cadena C, tales como alcohol oleílico o iso-octanol. Los alcoholes y polialquilenglicoles mencionados con diferentes longitudes de cadena forman la base de los ácidos carboxílicos de éter de polialquilenglicol (B) que se producen por poliadición con cualquiera de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o mezclas de los mismos incluyendo las estructuras aleatorias o de bloques seguido por carboximetilación, por ejemplo, con ácido cloroacético o cloroacetato de sodio, en el que el valor promedio en número de las unidades de óxido de alquilen está comprendido entre 0 y 30, preferentemente entre 0,5 y 10, en particular entre 1 y 8.

- La composición emulsionante que comprende el componente (A) y el componente (B) de acuerdo con la invención, preferentemente se debe mezclar en relación equimolar con los grupos funcionales, en los que el grado medio de alcoxilación de todos los compuestos de amina y todos los compuestos de ácidos carboxílicos que forman la mezcla total debe estar preferentemente entre 0,5 y 30, en particular entre 1 y 10 y lo más preferentemente mayores de 1 a 6. Los grupos alcoxi están únicamente dentro de los compuestos de amina o dentro de ambos, los compuestos de ácido carboxílico y los compuestos de amina.

- 65 El sistema emulsionante de acuerdo con la invención preferentemente es soluble a 25 °C en el aceite.

Las combinaciones de emulsionantes a modo de ejemplo se enumeran en la sección experimental, otros incluyen: mezcla de amina-C18-glicol (2 OE)-éter/ácido láctico (MARLAZIN OL2/ácido láctico), mezcla de oleil-imidazolina/oxo-alcohol-C9 (2 OE-2 PO)-éter de ácido carboxílico (Marlowet 5440/Marlowet 4539), mezcla de amina-C18-glicol (7EO)/ácidos de aceite coco (MARLAZIN T7/2/ácido de aceite de coco) o mezcla de oleil-imidazolina/alcohol-C6-glicol-(3EO-3PO)-éter de ácido carboxílico (Marlowet 5440/Marlowet 4556).

La combinación adecuada de los componentes emulsionantes (A) y (B) de acuerdo con la invención permite utilizar aceites de diferentes composiciones. Ejemplos de aceites que forman el componente (C) son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como alfa-olefinas (LAO), polialfa-olefinas (PAO), olefinas internas (IO), diésel, biodiésel, destilados de Fischer-Tropsch, ésteres, especialmente acetato y/o metil-ésteres (C12 a C22) de ácidos grasos, alcoholes, éteres, acetales, (oligo)amidas, (oligo)imidaz y/o (oligo)cetonas, también triglicéridos o mezclas de los mismos.

El aceite se compone de tal manera que sea líquido a 25 °C, preferentemente a 0 °C y más preferentemente a -10 °C. El fluido de perforación que resulta de la adición de la composición según la invención es estable en el intervalo de valores de pH entre 4 y 10, preferentemente entre 3 y 11. Este intervalo de pH describe los límites de estabilidad. Por encima y por debajo de estos límites, la emulsión se rompe y permite la separación selectiva de los diversos componentes.

La emulsión de fluido de perforación invertible obtenida del sistema emulsionante descrito anteriormente se puede romper e invertir por alcalinización con soluciones cáusticas fuertes tales como KOH o NaOH por encima de valores de pH de 11 o ya a valores de pH por encima de 10. En este caso, el componente emulsionante aniónico se hidrofiliiza y en este estado tiene las propiedades de un emulsionante de aceite en agua. También se puede lograr una inversión mediante la adición de ácidos fuertes, por ejemplo, HCl o H₂SO₄ por debajo de un valor de pH de 3. En este caso la amina se protonará y forma una sal con el anión correspondiente del ácido añadido.

La conversión se facilita de manera especialmente ventajosa mediante el reajuste del valor del pH de las emulsiones de fluidos de perforación invertidas escindidas en el intervalo de valores de pH entre 4 y 10, preferentemente entre 3 y 11, en una emulsión homogénea de aceite en agua (volteo), de modo que se pueden reutilizar como fluido de perforación.

Es posible volver a utilizar una gran parte del fluido de perforación mediante la introducción y el ajuste de los aditivos necesarios enumerados anteriormente para dicho uso. En la práctica, se traduce en ahorros financieros y etapas del proceso de reacondicionamiento más cortas, que presenta ventajas significativas, sobre todo en las operaciones de perforación mar adentro.

La invertibilidad de los fluidos de perforación de acuerdo con la invención permite la penetración de la torta de filtro y la humectación de las partículas de la torta de filtro a invertir. Los sólidos que se pueden humedecer con agua son esenciales para el lavado posterior con ácido, de modo que por ejemplo las partículas de la torta de filtro se pueden disolver con ácido o se pueden dispersar, y también hace que sea más fácil llevar a cabo las etapas necesarias para la regeneración del material de perforación cargado de aceite y su eliminación posterior, por ejemplo las superficies sólidas contaminadas de aceite de limpieza con adyuvantes de lavado a base de agua.

La composición según la invención contiene, además, el componente que forma agua (F). La fase acuosa del fluido de perforación puede contener, por ejemplo, agentes de carga, aditivos de pérdida de fluido, reservas alcalinas, reguladores de la viscosidad, sales solubles e insolubles en agua y similares.

El fluido de perforación según la invención puede contener hasta el 70 % en peso de agua, preferentemente del 20 al 40 % en peso, por ejemplo el 30 % en peso de agua, en particular, por lo general se utiliza una fase acuosa que contiene sal (salmuera).

Los componentes emulsionantes se ajustan adecuadamente y se utiliza una concentración apropiada dentro de los límites de esta invención. El fluido de perforación de acuerdo con la invención es capaz de emulsionar cantidades sustanciales de agua, incluso de agua rica en electrolitos, tales como por ejemplo soluciones de CaCl₂ o salmuera. Esta propiedad del fluido de perforación de acuerdo con la invención significa que también se puede utilizar para absorber el agua que se asienta en la región inferior del pozo perforado causado por la entrada de agua, sin interrumpir la operación de perforación.

También se pueden utilizar otros aditivos además del emulsionante o sistema emulsionante, incluyendo, por ejemplo agentes humectantes, agentes de carga para aumentar el peso o la densidad, aditivos de "pérdida de fluido" para minimizar la pérdida de fluido, aditivos para la creación de una reserva de alcalinidad, para el control de la filtración y/o para el control de las propiedades reológicas.

Se puede añadir cal u otras sustancias alcalinas a los fluidos de perforación a base de aceite con el fin de crear una reserva de alcalinidad. La reserva de alcalinidad sirve para mantener la viscosidad y la estabilidad del fluido de perforación cuando el fluido de perforación está expuesto a influencias externas variables. Esto es particularmente

importante en las zonas donde se encuentran gases ácidos tales como CO₂ o H₂S durante la perforación. En ausencia de una reserva de alcalinidad, los gases ácidos pueden disminuir el valor de pH del fluido de perforación y por lo tanto debilitar la estabilidad de la emulsión y cambia de manera no deseable la viscosidad de los fluidos de perforación convencionales. La reparación o la eliminación del fluido de perforación son caras y por lo tanto indeseables.

El fluido de perforación de acuerdo con la invención puede contener agentes espesantes tales como arcillas que consisten en bentonita, hectorita, atapulgita y/o mezclas de las mismas, particularmente dichas mezclas que se hayan vuelto organófilas por tratamiento de superficie. El tratamiento de superficie se puede llevar a cabo con compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo, de modo que las arcillas son hacen hidrófobas. Las arcillas se usan en una concentración del 1 al 10 % en peso. El carácter polar del componente emulsionante de acuerdo con la invención puede reducir la cantidad de agente espesante necesario en función del tipo del agente espesante en cuestión.

Aditivos seleccionados del grupo que incluye haluros, sulfatos, carbonatos, hidrogenocarbonatos alcalinos y alcalinotérreos, y también hidróxidos y óxidos de hierro, crean lo que se conoce como una reserva de alcalinidad.

Por ejemplo, en la "perforación de gas ácido" se pueden absorber gases ácidos tales como CO₂ y H₂S. El fluido de perforación según la invención es estable en el intervalo de valores de pH de 4 a 10, preferentemente de 4 a 10, y por lo tanto proporciona una reserva de alcalinidad sustancial en el intervalo de valor de pH superior (10 a 10,5). La densidad del fluido de perforación también se puede modificar a través de la concentración de sal en la fase acuosa.

Los componentes emulsionantes (A) y (B) se utilizan preferentemente en una relación molar con respecto a los respectivos números de grupos funcionales (amina o ácido carboxílico) de 1:1,5 a 0,5 a 1, en particular de 1: 1,2 a 0,8 a 1.

El valor de pH del fluido de perforación según la invención se puede ajustar a valores de pH por encima de 4, preferentemente de 8 a 10,0 o de 10 a 10,5 mediante mezcla adecuada de los componentes emulsionantes (A) y (B) según la invención, de tal manera que el fluido de perforación ya cuenta con su propia reserva alcalina.

Al mismo tiempo, los componentes emulsionantes (A) y (B) de acuerdo con la invención tienen un efecto inhibitor de la corrosión para superficies metálicas y reducen las resistencias de fricción, funcionando así como lubricantes.

La invención se refiere además a una composición (el fluido de perforación) que comprende al menos los componentes (A) a (F):

- (A) uno o más compuestos de amina primaria, secundaria o terciaria alcoxilados y
- (B) uno o más compuestos de ácido carboxílico seleccionado entre uno o más miembros del grupo de ácidos monocarboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos carboxílicos de polialquilenglicol éter de un monoalcohol y ácidos carboxílicos de polialquilenglicol éter de un poliol,
- (C) un aceite que es líquido a 25 °C, y
- (D) uno o más agentes espesantes para espesar el aceite o la fase de aceite, seleccionado del grupo que incluye arcillas, polímeros, alúmina y sílice, y
- (E) uno o más aditivos seleccionados del grupo que incluyen haluros, sulfatos, carbonatos, hidrogenocarbonatos alcalinos y alcalinotérreos, también hidróxidos y óxidos de hierro, y
- (F) agua

y opcionalmente agentes humectantes, agentes de carga para aumentar el peso o la densidad, aditivos de "pérdida de fluido" para minimizar la pérdida de fluido y un método para la perforación de un pozo de perforación utilizando la composición/fluido de perforación anterior que comprende la etapa de introducir el fluido de perforación en el pozo perforado durante la operación de perforación.

En este contexto, el método puede comprender además las etapas según las cuales se extrae el fluido de perforación que incluye el material perforado (recortes), el material perforado se separa del fluido de perforación, por ejemplo mediante tamizado o centrifugación, y el fluido de perforación se reintroduce limpio en el pozo perforado, opcionalmente después de la adición de componentes, tales como los descritos anteriormente, que han sido empobrecidos en el fluido de perforación durante la operación de perforación.

El material perforado separado se puede tratar con un álcali o una solución de ácido para romper el fluido de perforación residual en forma de emulsión de agua en aceite mediante el ajuste a un valor de pH inferior a 3 o superior a 10, particularmente superior a 11, y por lo tanto obtener una emulsión de aceite en agua como fluido de lavado y fluido para eliminar el aceite del material perforado, con el fin de obtener un material perforado incluso aún más empobrecido del aceite.

Otro uso del sistema emulsionante según la presente invención es la mejora de las propiedades de fluidez en frío de aceites crudos pesados y crudos súper pesados. Los crudos pesados se definen como cualquier licuado del petróleo con una densidad API de menos de 20°. El aceite superpesado se define con una gravedad API por debajo de 10,0 °API. En este uso el aceite crudo pesado o superpesado se convierte en el aceite (C) o la fase oleosa de la composición según la invención. El API se mide de acuerdo con la norma ASTM D287.

Sección experimental

Se prepararon diversas composiciones usando los siguientes componentes.

Solución de CaCl ₂ al 25 %	MISwaco, Houston
Sulfato de bario	M-I Bar, MISwaco, Houston
Cal	Austin White Lime Company, Austin
Aceite mineral	Gravex 915, Shell
Agente humectante	FM WA II, Fluid Management Ltd. Houston
Agente espesante polimérico	HRP, MI Swaco, Houston
Cuarzo	Milwhite Inc.
Arcilla	FM VIS LS, Fluids Management, Houston

Ejemplo 1

Se preparó un fluido de perforación a base de diésel a temperatura ambiente a partir de los componentes enumerados a continuación, combinado en el orden descrito, habiendo sido homogeneizado de antemano usando un mezclador suspendido Hamilton Beach a plena potencia durante unos 40 minutos y se homogeneizaron dentro de 5 minutos después en un mezclador Silverson L4RT a 3500 rpm. La mezcla se evaluó visualmente teniendo en cuenta la precipitación de las fases orgánicas, acuosas e inorgánicas.

Producto	Unidad	1,1	1,2	1,3	1,4
Diésel	% en peso	28,0	28,0	28,0	28,0
Arcilla	% en peso	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente espesante polimérico	% en peso	0,2	0,2	0,2	0,2
Cal	% en peso	0,7	0,7	0,7	0,7
Emulsionante 1: Oxo-C13-alcohol glicol (3EO)-éter (MARLIPAL® 013/30)	% en peso	1,8	-	-	-
Emulsionante 2: Mezcla de amina-C18-glicol (2 OE)-éter/alcohol C1214-glicol-(3EO)-ácido carboxílico-éter (Marlain OL2/Marlowet 4541)	% en peso	-	1,8	-	-
Emulsionante 3: Amina-C18-glicol (2 OE)-éter (MARLAZIN OL 2)	% en peso	-	-	1,8	-
Emulsionante 4: C1214-glicol (3EO) ácido carboxílico-éter (Marlowet 4541)	% en peso	-	-	-	1,8
Agente humectante	% en peso	0,003	0,003	0,003	0,003
Solución de CaCl ₂ al 25 %	% en peso	18,3	18,3	18,3	18,3
Sulfato de bario	% en peso	45,0	45,0	45,0	45,0
Cuarzo	% en peso	5,0	5,0	5,0	5,0
Estabilidad	Horas	<2/<1	> 16 / > 16	<1/<1	<4/<2
Temperatura	°C	20/70	20/70	20/70	20/70
(Unidad de monómero de óxido de etileno EO =, PO = unidad de monómero de óxido de propileno)					

El Ejemplo 1 muestra que la selección de un sistema emulsionante que consiste en amina-C18-glicol (2 OE)-éter/alcohol C1214-glicol (3EO) de ácido carboxílico-éter permite mantener la estabilidad durante > 16 horas tanto a temperatura ambiente como a 70 °C.

Esto no podría lograrse usando los componentes individuales descritos como Emulsionante 3 y Emulsionante 4, ni tampoco con el Emulsionante 1.

Ejemplo 2

Se preparó un fluido de perforación a base de éster metílico de colza como en el ejemplo 1. La selección de un sistema emulsionante que consiste en amina-C18-glicol (2 OE)-éter/alcohol requiere C1214-glicol (5EO) ácido

carboxílico-éter permite la estabilidad para esta aplicación que se mantiene durante > 16 horas tanto a temperatura ambiente y a 70 °C.

Producto	Unidad	2,1	2,2
Éster metílico de colza	% en		
	peso	28,0	28,0
Arcilla	% en		
	peso	1,0	1,0
Agente espesante polimérico	% en		
	peso	0,2	0,2
Cal	% en		
	peso	0,7	0,7
Emulsionante 1: Oxo-C13-alcohol-glicol (5EO)-éter (MARLIPAL® 013/50)	peso	1,8	-
Emulsionante 2: mezcla de amina-C18-glicol (2 OE)-éter/alcohol C1214-glicol (5EO) ácido carboxílico-éter (MARLAZIN OL 2/Marlowet 1072)	% en		
	peso	-	1,8
Agente humectante	% en		
	peso	0,003	0,003
Solución de CaCl ₂ al 25 %	% en		
	peso	18,3	18,3
Sulfato de bario	% en		
	peso	45,0	45,0
Cuarzo	% en		
	peso	5,0	5,0
Estabilidad	Horas	<1/<1	> 16 / > 16
Temperatura	°C	20/70	20/70

5 Ejemplo 3

Se preparó un fluido de perforación a base de éster metílico de colza como en el ejemplo 1. La selección de un sistema emulsionante que consiste en amina-C18-glicol (2 OE)/ácido láctico permite mantener la estabilidad requerida para esta aplicación durante > 16 horas tanto a temperatura ambiente como a 70 °C.

10

Producto	Unidad	3,1	3,2
Aceite mineral	% en peso	28,0	28,0
Arcilla	% en peso	1,0	1,0
Agente espesante polimérico	% en peso	0,2	0,2
Cal	% en peso	0,7	0,7
Emulsionante 1: nonil fenol-glicol (3EO)-éter (MARLOPHEN NP3)	% en peso	1,8	-
Emulsionante 3: Mezcla de amina-C18-glicol (2 OE)/ácido láctico (MARLAZIN OL2/ácido láctico)	% en peso	-	1,8
Agente humectante	% en peso	0,003	0,003
Solución de CaCl ₂ al 25 %	% en peso	18,3	18,3
Sulfato de bario	% en peso	45,0	45,0
Cuarzo	% en peso	5,0	5,0
Estabilidad	Horas	<3/<1	> 16 / > 16
Temperatura	°C	20/70	20/70

Ejemplo 4

15

Se preparó un fluido de perforación a base de aceite de parafina (aceite técnico convencional de bajo contenido de compuestos aromáticos) como en el ejemplo 1. La selección de un sistema emulsionante que consiste en amina-C12-glicol (2 OE)-éter/alcohol-C1618-glicol (2EO -2PO) ácido carboxílico-éter permite mantener la estabilidad requerida para esta aplicación durante > 16 horas tanto a temperatura ambiente como a 70 °C.

Producto	Unidad	4,1	4,2
Parafina	% en peso	28,0	28,0
Arcilla	% en peso	1,0	1,0
Agente espesante polimérico	% en peso	0,2	0,2
Cal	% en peso	0,7	0,7
Emulsionante 1: C18-alcohol-glicol (5EO)-éter (Marlowet 5001)	% en peso	1,8	-
Emulsionante 2: mezcla de amina-C12-glicol (2 OE)-éter/Alcohol c1618-glicol (2 OE-2 PO) ácido carboxílico-éter (Producto de prueba/Marlowet 4560)	% en peso	-	1,8
Agente humectante	% en peso	0,003	0,003

ES 2 632 056 T3

Solución de CaCl ₂ al 25 %	% en peso	18,3	18,3
Sulfato de bario	% en peso	45,0	45,0
Cuarzo	% en peso	5,0	5,0
Estabilidad	Horas	<3 / <1	> 16 / > 16
Temperatura	°C	20/70	20/70

Ejemplo 5

5 Con el fin de estudiar la mejora de las propiedades de fluidez en frío de aceites crudos pesados y crudos superpesados obtenidos mediante la adición del sistema de emulsionante y agua se utilizó el siguiente líquido modelo que consiste en:

- Aceite MERKUR WOP 240 (Mineral con el 30 % de nafténico unido a CW y el 70 % de parafina del mismo son 80 % de iso-parafina y 20 % de n-parafinas (C25 a C42),
- 10 • PARAFOL 22-95 n-Docosan (min 95 %),
- PARAFOL 18-97 n-octadecan (min. 97 %),
- SASOLWAX 3971 iso-parafina (C24 a C80), cera microcristalina

15 que tiene la siguiente composición:

Líquido modelo	[% en peso]
Merkur WOP 240	60
PARAFOL 22-95	10
PARAFOL 18-97	5
SASOLWAX 3971	25

Composición de la emulsión de agua en aceite:

Emulsión	[% en peso]
Éter de ácido carboxílico C12-C14 2 EO + amina grasa de sebo 1 EO	0,75
Líquido modelo	94,25
Agua que comprende el 10 % en peso de CaCl ₂ .	5,0

20 El emulsionante se añade a la fase oleosa. A continuación se añade el agua mientras se agita suavemente consiguiendo espontáneamente una emulsión, que muestra las siguientes viscosidades a diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	Emulsión [mPas]	Modelo líquido [mPas]
30	4300	5550
40	1700	2650
50	900	1400
60	350	450

25 La viscosidad se mide usando un sistema de placa y cono Haake Marte 2 (35/2°) a una velocidad de cizallamiento de 10/s.

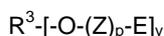
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende

- 5 (A) uno o más compuestos de aminas primarias alcoxiladas, secundarias alcoxiladas o terciarias alcoxiladas,
 (B) uno o más compuestos de ácido carboxílico seleccionados entre uno o más miembros del grupo de los
 ácidos carboxílicos de polialquilenglicol éter de un monoalcohol y ácidos carboxílicos de polialquilenglicol éter de
 un poliol,
 10 (C) un aceite que es líquido al menos a 25 °C, y
 (F) agua,

en la que la composición comprende además sales disueltas en el agua (F) a una concentración superior al 1 % en
 peso y la composición es una emulsión de agua en aceite en la que el aceite (C) forma la fase continua y el agua (F)
 forma la fase dispersa.

15 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los ácidos carboxílicos de éter de polialquilenglicol
 de un monoalcohol ($y = 1$) y/o un poliol ($y > 1$) tienen la fórmula general



20 en la que

- R^3 representa un resto de hidrocarburo con 1 a 24 átomos de hidrocarburo, preferentemente de 8 a 18 átomos
 de carbono y lo más preferentemente de 12 a 14 átomos de carbono,
 25 Z representa grupos alcoxilato $-CH_2-CHR^2-O-$ o $-CHR^2-CH_2-O-$ que pueden o pueden no ser diferentes para cada
 p ,
 R^2 representa H, un grupo metilo o un grupo etilo, que puede o puede no ser diferente para cada p ,
 E representa $-CH_2-COOH$,
 p representa valores numéricos promedio de más de 0 a 15 y particularmente de 1 a 8 e
 30 y es 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los compuestos de amina tienen la siguiente fórmula
 general



o



en las que

- R^1 , R^4 representan en cada caso un resto de hidrocarburo con 4 a 24 átomos de hidrocarburo o R^1 y R^4 forman
 opcionalmente uno o más anillos con un total de 4 a 24 átomos de hidrocarburo,
 45 X representa CH_2-CHR^2-O- o $-CHR^2-CH_2-O-$, y pueden o pueden no ser diferentes para cada m y n,
 R^2 representa H, un grupo metilo o un grupo etilo y puede o puede no ser diferente para cada m y n,
 n y m independientemente entre sí representan valores numéricos promedio de más de 0 a 30, preferentemente
 de más de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 6 y de forma independiente la suma de n más m es igual a un
 valor de más de 0, 5 a 30.

50 4. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en la que $n + m + p$ está comprendido entre 2 y 8 o $n +$
 p está comprendido entre 2 y 8 para $(R^1-)(R^4-)N(-X_nH)$.

55 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto de amina es un imidazol alcoxilado o
 una piperazina alcoxilada o mezclas de los mismos.

60 6. La composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el aceite (C)
 comprende hidrocarburos, ésteres, alcoholes o mezclas de los mismos y los hidrocarburos son preferentemente
 alifáticos o cicloalifáticos y los ésteres son preferentemente etilo y/o metil-ésteres de ácidos grasos (C12 a C22).

7. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición además comprende
 sales disueltas en el agua (F) a una concentración superior al 5 % en peso, preferentemente superior al 15 % en
 peso o más preferentemente superior al 20 % en peso.

65 8. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición comprende además

(D) uno o más agentes espesantes para espesar el aceite, seleccionados preferentemente de uno o más miembros del grupo que consiste en arcillas, polímeros, alúmina y sílice, y/o

(E) uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en haluros alcalinos y alcalinotérreos, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos y óxidos de hierro.

5 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que

10 (D) el agente espesante es una arcilla seleccionada entre bentonita, hectorita, atapulgita y mezclas de las mismas, preferentemente modificadas orgánicamente y lo más preferentemente modificadas orgánicamente con una amina grasa.

10. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en la que el aditivo

15 (E) es carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de hierro (III) o mezclas de los mismos y puede o puede no estar en la forma de minerales que contienen los compuestos anteriores.

11. La composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende independientemente entre sí

20 (A) y (B) del 0,05 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 5 % en peso del compuesto de amina (A) y del compuesto de ácido carboxílico (B),

(C) del 5 % en peso al 50 % en peso, preferentemente del 10 % en peso al 20 % en peso del aceite,

(D) del 0,05 % en peso al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 % en peso al 3 % en peso, del agente espesante,

25 (E) del 1 % en peso al 60 % en peso, preferentemente del 30 % en peso al 50 % en peso, del aditivo,

(F) del 2 % en peso al 50 % en peso, preferentemente del 2 % en peso al 40 % en peso o del 2 % en peso al 30 % en peso de agua.

30 12. La composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores que comprende el compuesto de amina (A) y el compuesto de ácido carboxílico (B) en una relación molar de 1:1,5 a 0,5 a 1, preferentemente de 1:1,2 a 0,8 a 1, cada uno relacionado con el número de grupos funcionales de amina y ácido carboxílico en (A) y (B).

35 13. Un método para la perforación de un pozo de perforación utilizando una composición que contiene los componentes (A) a (C) y (F), en particular (A) a (F) o (A) a (D) y (F), de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como un fluido de perforación o parte de un fluido de perforación, que comprende la etapa de

- introducir el fluido de perforación en el pozo de perforación durante la operación de perforación.

40 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, que incluye además la etapa de

- extraer el fluido de perforación que incluye el material perforado,

- separar el material perforado del fluido de perforación, y

45 - devolver el fluido de perforación al pozo perforado menos el material perforado separado, opcionalmente después de la adición de uno o más de otros componentes (A) a (F) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12.

15. El método de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, que incluye además la etapa de

50 - extraer el fluido de perforación que incluye el material perforado,

- poner en contacto el fluido de perforación o partes del mismo, opcionalmente menos el material perforado o partes del material perforado, con una base o un ácido para romper la emulsión de agua en aceite mediante el establecimiento de un valor de pH inferior a 3 o superior a 11 para obtener una emulsión invertida que es una emulsión de aceite en agua.

55 16. El método de acuerdo con la reivindicación 15, que incluye la etapa de exponer la emulsión invertida que es una emulsión de aceite en agua a una base o un ácido, estableciendo así un valor pH de 3 a 11 a obtener una emulsión de agua en aceite.

17. El método de acuerdo con la reivindicación 14, que incluye además la etapa de

60 - poner en contacto el material perforado con una base o un ácido para romper la emulsión de agua en aceite mediante el establecimiento de un valor de pH inferior a 3 o superior a 11, obteniéndose un fluido de lavado y un material perforado menos el aceite.

65 18. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como fluido de perforación o parte de un fluido de la perforación, en particular para el desarrollo de campos de petróleo y gas, en operaciones de

perforación geotérmica u operaciones de perforación de agua, en forma de una emulsión de agua en aceite.

19. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como emulsionante de agua en aceite.

5 20. El uso de una composición que comprende

- (A) uno o más compuestos de aminas primarias alcoxiladas, secundarias alcoxiladas o terciarias alcoxiladas,
10 (B) uno o más compuestos de ácido carboxílico seleccionados entre uno o más miembros del grupo de los ácidos carboxílicos de polialquilenglicol éter de un monoalcohol y ácidos carboxílicos de polialquilenglicol éter de un poliol,
(F) agua,

15 en donde la composición comprende además sales disueltas en el agua (F) a una concentración de más del 1 % en peso y la composición es una emulsión de agua en aceite en la que el aceite (C) forma la fase continua y el agua (F) forma la fase dispersa,
para la mejora del flujo de aceites crudos pesados o crudos superpesados por formación de emulsiones de agua en aceite con una viscosidad reducida.

20 21. Uso de una composición que consiste en

- (A) uno o más compuestos de aminas primarias alcoxiladas, secundarias alcoxiladas o terciarias alcoxiladas, y
25 (B) uno o más compuestos de ácido carboxílico seleccionados entre uno o más miembros del grupo de los ácidos carboxílicos polialquilenglicol éter de un monoalcohol y ácidos carboxílicos polialquilenglicol éter de un poliol,

como sistema emulsionante para la obtención de emulsiones de agua en aceite.