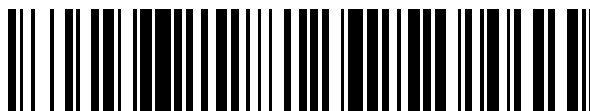


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 304**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/22** (2006.01)  
**C08J 3/12** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)  
**C09K 8/03** (2006.01)  
**C09K 8/04** (2006.01)  
**C09K 8/32** (2006.01)  
**C09K 8/36** (2006.01)  
**C08J 5/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2010 PCT/FR2010/051996**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11036411**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2010 E 10769020 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2480595**

54 Título: **Mezcla maestra para la fabricación de fluido de perforación**

30 Prioridad:

**25.09.2009 FR 0956637**  
**30.09.2009 US 247186 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.03.2019**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**KORZHENKO, ALEXANDER;**  
**HAVEL, MICKAEL y**  
**BLUTEAU, CATHERINE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 704 304 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

Mezcla maestra para la fabricación de fluido de perforación

## Descripción

5 La presente invención se refiere a una mezcla maestra a base de aceite que contiene nanotubos de carbono, a su procedimiento de preparación y a su utilización para la fabricación de un fluido viscoelástico, diseñado a la perforación en formaciones subterráneas.

10 Los fluidos de perforación, también conocidos como lodos de perforación, son fluidos complejos que se utilizan para la perforación de pozos petrolíferos. Estos se inyectan, generalmente de forma continua, a través de la columna de tubos en el pozo de perforación. Sus múltiples funciones comprenden, por ejemplo, el transporte de escombros rocosos hasta la superficie, el mantenimiento en el pozo de perforación de una presión hidrostática suficiente para prevenir el colapso de la formación rocosa transversal, o incluso la lubricación y el enfriamiento del cabezal de perforación. Existen dos familias principales de lodos de perforación: los lodos a base de aceite (generalmente emulsiones inversas de salmuera en una fase de aceite) y los lodos a base de agua.

15 El mantenimiento de una presión hidrostática suficiente para compensar la presión lateral de la formación rocosa atravesada por los pozos de perforación, requiere el aumento progresivo de la densidad del fluido de perforación a medida que la perforación avanza hacia las zonas profundas. Este aumento de la densidad se obtiene mediante la adición de agentes de ponderación (en inglés *weighting agents*), es decir, materiales sólidos finamente molidos de alta densidad e insolubles en el fluido de perforación. Cuanto mayor sea la profundidad de los pozos de perforación, mayor será la cantidad y/o densidad del agente de ponderación utilizado, y más eficaz debe ser el sistema para mantener en suspensión al agente de ponderación en el fluido de perforación.

20 De hecho, la decantación del agente de ponderación, por ejemplo, durante la detención temporal de la inyección de lodo, puede tener consecuencias desastrosas, tales como un taponamiento de los pozos, o incluso una disminución local de la presión hidrostática de la columna de fluido, lo que resulta en el colapso del pozo.

25 El mantenimiento en suspensión del agente de ponderación es garantizado típicamente por los agentes de viscosidad, elegidos de forma tradicional entre las arcillas, organofílicas o no, y los polímeros orgánicos solubles en el fluido de perforación. Sin embargo, más allá de una cierta profundidad de perforación, cuando el sistema de mantenimiento en suspensión del agente de ponderación debe ser particularmente eficaz, los polímeros orgánicos sufren una degradación ocasionada por las altas temperaturas que reinan a estas profundidades y se vuelven parcial o totalmente ineficaces.

30 El problema de la degradación térmica de los polímeros orgánicos ya no se puede resolver mediante su reemplazo con arcillas. Las arcillas utilizadas clásicamente como agentes espesantes (bentonita, montmorillonita, atapulgita, arcillas organofílicas) resisten, de manera efectiva, temperaturas significativamente más altas que los polímeros orgánicos, pero para la perforación a grandes profundidades, la cantidad de arcilla necesaria para mantener en suspensión grandes cantidades del agente de ponderación muy denso, es considerable. Por lo tanto, los lodos de perforación presentan un contenido de sólidos excesivamente alto que plantea problemas para mantener el lodo en circulación debido a una excesiva viscosidad.

35 Los sistemas utilizados en la actualidad, ya sea a base de polímeros o de arcillas, desafortunadamente no pueden garantizar el mantenimiento en suspensión del agente de ponderación más allá de una temperatura de aproximadamente 250 °C.

40 Para paliar estas desventajas de los agentes espesantes convencionales, la solicitante ha propuesto en la solicitud WO 2009/030868 sustituir todos o parte de los nanotubos de carbono (o NTC) que tienen un diámetro medio y un área de superficie particulares. Estos presentan una excelente estabilidad al calor y permiten mantener en suspensión grandes cantidades del agente de ponderación muy denso, tal como la barita o la calcita, pero sin conferir al fluido de perforación una viscosidad excesiva que afectaría negativamente de manera particular a su facilidad de bombeo.

45 Como se recomienda en este documento, es deseable que la composición de este fluido de perforación se modifique durante el proceso de perforación, aumentando progresivamente el contenido de NTC a medida que aumenta la profundidad, la temperatura y/o la presión de perforación. Sin embargo, los NTC se introducen en el fluido de perforación en forma de polvo, lo que no es fácil de manipular para los fabricantes de lodos de perforación; además, su dosificación es difícil y es probable que su manejo ocasione su dispersión en el medio ambiente, lo que requiere el empleo de sistemas complejos de campanas, filtros, colocación en depresiones locales y otros sistemas que limiten dicha dispersión.

50 Por lo tanto, sería deseable disponer de un medio que permita superar esta desventaja al mismo tiempo que se asegura la fácil dispersión de los nanotubos de carbono en la base líquida del fluido de perforación.

55 La solicitante ha tenido el mérito de desarrollar una mezcla maestra en forma sólida, que contiene una alta cantidad

de nanotubos de carbono y al menos un aceite, que permite satisfacer esta necesidad.

El documento US-4 735 733 muestra, de manera efectiva, composiciones oleosas con un alto contenido de NTC. Sin embargo, se trata de grasas que contienen de 5 a 15% en peso de nanotubos de carbono, que tienen un diámetro medio de 50 a 200 nm y una superficie específica menor que 190 m<sup>2</sup>/g, asociadas a un aceite lubricante, tal como un aceite mineral, que tiene una viscosidad cinemática de al menos 25 mm<sup>2</sup>/s. Estas grasas, que se encuentran en forma de gel viscoelástico a temperatura ambiente, no se destinan de manera explícita ni son adecuadas para ser utilizadas como mezclas maestras de NTC para la fabricación de fluidos de perforación.

Otras composiciones que contienen NTC asociados a un aceite se describen en los documentos FR 2 893 946, WO 03/050332, WO 2005/060648, WO 2005/037966, WO 2006/076728, EP 1 995 274, JP2007-231219 y US 2007/293405. En estos documentos, ninguno de los cuales se relaciona con el campo de la perforación petrolífera, las composiciones que contienen altos niveles de NTC no se encuentran en forma de gránulos ni contienen una resina además de NTC y del aceite (silicona o cloroparafina). En particular, el documento FR 2 893 946 describe las composiciones en polvo caracterizadas por un tamaño mediano menor que un milímetro y menos del 10% con un tamaño menor que 40 micras. Estos datos caracterizan a un polvo compacto que consta de una distribución de partículas que no tienen la forma final de gránulos. Por lo tanto, estas composiciones no son adecuadas para su uso como mezcla maestra en la fabricación de fluidos de perforación.

La presente invención tiene precisamente como objetivo principal una mezcla maestra en forma de gránulos, que comprende al menos un aceite, seleccionado de entre una lista dada, y más del 3% en peso de nanotubos de carbono que tienen un diámetro medio, medido por microscopía electrónica de transmisión, comprendido entre 5 y 30 nm y una superficie específica, determinada mediante el método BET para adsorción de nitrógeno, mayor que 200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente comprende entre 200 m<sup>2</sup>/g y 350 m<sup>2</sup>/g. Los aceites que se pueden utilizar según la invención se eligen de entre: los aceites vegetales de alto grado, en particular que comprenden al menos 50% de triglicéridos constituidos de ésteres de ácidos grasos y de glicerol; los aceites sintéticos de fórmula R5COOR6 en los que R5 representa un grupo arilo o el resto de un ácido graso superior, lineal o ramificado, que comprende de 7 a 30 átomos de carbono y R6 representa una cadena de hidrocarburo, ramificada o no ramificada, opcionalmente hidroxilada, que contiene de 3 a 30 átomos de carbono; el éter de petróleo; los alcoholes grasos de C6 a C26 lineales o ramificados, saturados o insaturados; los hidrocarburos lineales o ramificados; los hidrocarburos cíclicos; los hidrocarburos aromáticos; los perfluoroalcanos de C8 a C24; los aceites de fluorosilicona; y mezclas de los mismos.

Estas mezclas maestras permiten resolver de manera particular las desventajas anteriores. Permiten una dosificación precisa de los NTC por parte del fabricante de lodos y un manejo fácil sin la necesidad de un complejo sistema anti-dispersión.

Los nanotubos de carbono utilizados en la presente invención se conocen bien. Se trata de estructuras cristalinas particulares, de forma tubular, huecas, con una relación longitud media/diámetro medio mayor que 1 y compuestas por una o más capas (llamadas paredes) de grafito, enrolladas de manera coaxial a lo largo del eje longitudinal de los nanotubos. De esta manera se pueden distinguir los nanotubos de pared simple (*Nanotubos de Pared Simple* o *SWNT*) y los nanotubos de pared múltiple (*Nanotubos de Pared Múltiple* o *MWNT*). Según la invención, resulta ventajoso utilizar los NTC de paredes múltiples; estos pueden comprender, por ejemplo, de 3 a 15 hojas y más preferiblemente de 5 a 10 hojas.

Como se indicó con anterioridad, los NTC utilizados en la presente invención tienen un diámetro medio, medido por microscopía electrónica de transmisión, que comprende entre 5 y 30 nm, preferiblemente entre 8 y 15 nm. Su longitud media ventajosamente comprende entre 0,1 y 10 μm. La relación longitud/diámetro medio es ventajosamente mayor que 10 y más a menudo mayor que 100.

La superficie específica de los NTC utilizados en la presente invención, determinada mediante el método BET para adsorción de nitrógeno, es mayor que 200 m<sup>2</sup>/g, y preferiblemente comprende entre 200 m<sup>2</sup>/g y 350 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo entre 200 m<sup>2</sup>/g y 250 m<sup>2</sup>/g. Su densidad aparente no compactada, preferiblemente está comprendida entre 0,03 y 0,5 g/cm<sup>3</sup> y en particular entre 0,05 y 0,2 g/cm<sup>3</sup>. Esta densidad aparente es la relación de una masa dada de nanotubos de carbono, en relación con el volumen de esta misma masa, medida después de tres inversiones sucesivas de un tubo de ensayo que contiene dichos nanotubos.

Los nanotubos de carbono de pequeño diámetro medio y gran área de superficie específica, utilizados en la presente invención, se pueden preparar de acuerdo con los métodos sintéticos descritos en la solicitud internacional WO2006/082325.

Los nanotubos de carbono en bruto, es decir, sin modificar químicamente, que presentan las características técnicas anteriores, también están disponibles comercialmente por parte de la compañía ARKEMA con el nombre comercial Graphistrength® C100.

Según la invención, los nanotubos se pueden purificar y/o oxidar y/o moler, antes de la incorporación en la mezcla maestra de la presente invención.

La molienda de los NTC se puede implementar, en caliente o en frío, en dispositivos tales como molinos de bolas, martillos, amoladoras, cuchillas, chorro de gas o cualquier otro sistema de molienda que pueda reducir el tamaño de la red enredada de NTC. Se prefiere que esta etapa de molienda se realice de acuerdo con una técnica de molienda por chorro de gas y en particular en un molino por chorro de aire.

- 5 La purificación de los NTC en bruto o molidos se puede llevar a cabo mediante lavado con la ayuda de una solución de ácido sulfúrico, de manera que se eliminan las posibles impurezas minerales y metálicas residuales, que provengan de su proceso de preparación. La relación en peso de los NTC/ácido sulfúrico utilizado para este lavado puede estar comprendida entre 1:2 y 1:3. La operación de purificación también se puede llevar a cabo a una temperatura que oscila entre 90 y 120 °C, por ejemplo, durante un período de 5 a 10 horas. De manera ventajosa, a esta operación le pueden seguir etapas de enjuague con agua y de secado de los NTC purificados.

La oxidación de los NTC en bruto, molidos y/o purificados se puede llevar a cabo al poner en contacto los nanotubos con una solución de hipoclorito de sodio, por ejemplo, a una relación en peso de NTC/hipoclorito de sodio que oscila entre 1:0,1 a 1:1, preferiblemente a temperatura ambiente. De manera ventajosa, esta operación de oxidación es seguida de etapas de filtración y/o centrifugación, lavado y secado de los NTC oxidados.

- 15 Los NTC utilizados en la presente invención pueden ser modificados químicamente mediante la introducción de grupos funcionales a través de enlaces covalentes. Estos grupos funcionales, tales como los grupos sulfato, sulfonato, carboxilo, bencensulfonato, amina opcionalmente cuaternizada o bien los grupos obtenidos por polimerización de monómeros en la superficie de los NTC, por lo general mejoran la dispersabilidad de los nanotubos en el agua o en los solventes orgánicos.

- 20 Además, los NTC pueden someterse a un tratamiento térmico de al menos 900 °C y, más preferiblemente, de al menos 1000 °C, para eliminar las trazas metálicas de su catalizador de síntesis, que posiblemente están presentes.

En la presente invención, preferiblemente se utilizarán NTC no modificados.

- 25 La mezcla maestra según la invención contiene más de 3% en peso, en relación con el peso total de la mezcla, y generalmente de 10% a menos del 60% en peso de nanotubos de carbono, preferiblemente de 10 a 55% en peso, y más preferiblemente de 15 a 50% en peso de nanotubos de carbono.

- 30 El aceite incluido en la mezcla maestra según la invención se define como un medio, líquido a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica, inmiscible en agua (formación de 2 fases visibles a simple vista a temperatura ambiente y presión atmosférica). Este medio líquido tiene en particular una solubilidad en agua, medida según el método OECD TG 105, inferior o igual a 1 mg/l. Este medio líquido puede ser más o menos viscoso; en particular, presenta una viscosidad dinámica a temperatura ambiente de entre 0,1cp y 500cp y preferiblemente entre 0,3 y 300cp.

Según la invención, se pueden utilizar uno o más aceites que generalmente son miscibles entre sí. Estos aceites pueden ser polares o, preferiblemente, apolares.

Los ejemplos de aceites adecuados para uso en la presente invención incluyen:

- 35 - aceites vegetales con un alto contenido (por ejemplo, al menos 50% en peso) de triglicéridos constituidos de ésteres de ácidos grasos y de glicerol, cuyos ácidos grasos pueden tener varias longitudes de cadena, siendo estos últimos lineales o ramificados, saturados o insaturados; estos aceites incluyen los aceites del germen de trigo, de maíz, de girasol, de lino, de karité, de ricino, de almendras dulces, de macadamia, de albaricoque, de soja, de algodón, de alfalfa, de amapola, de calabaza, de ajonjolí, de calabacín, de aguacate, de avellana, de uva o de grosella negra, de onagra, de mijo, de cebada, de quinoa, de oliva, de centeno, de cártamo, de lambán, de pasiflora, de rosa mosqueta; o bien los triglicéridos de ácidos caprílico/cáprico;

- 40 - los aceites sintéticos de fórmula R5COOR6 en los que R5 representa un grupo arilo o el resto de un ácido graso superior lineal o ramificado que contiene de 7 a 30 átomos de carbono y R6 representa una cadena de hidrocarburo, ramificada o no, opcionalmente hidroxilada, que contiene de 3 a 30 átomos de carbono, como por ejemplo el aceite PurCellin® (octanoato de alcohol cetosteárico), isononanoato de isononilo, benzoato de alcoholes de C12-C15, benzoato de isoestearilo, miristato de isopropilo, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o de polialcoholes;

- los éteres sintéticos como el éter de petróleo;

- 50 - los alcoholes grasos de C6 a C26 lineales o ramificados, saturados o insaturados, tales como alcohol oleico u octil dodecanol;

- opcionalmente, los aceites siliconados como los polidimetilsiloxanos, que son líquidos a temperatura ambiente; los polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, colgantes y/o al final de la cadena de silicona, grupos que tienen de 2 a 24 átomos de carbono; las fenil siliconas tales como las fenil

## ES 2 704 304 T3

trimeticonas, fenil dimeticonas, fenil trimetilsiloxi difenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenil metildifenil trisiloxanos;

5 - los aceites de origen mineral, como los hidrocarburos lineales o ramificados, tales como los aceites de parafina y sus derivados, opcionalmente refinados, la vaselina, polidecenos, poliisobuteno hidrogenado tal como Parleam®, escualano;

- los hidrocarburos cíclicos, como los (alquil) cicloalcanos y los (alquil) cicloalquenos, en los que la cadena de alquilo es lineal o ramificada, saturada o no, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, tales como el ciclohexano, dioctilciclohexano, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno y dipenteno;

- los hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, p-cimeno, naftaleno, antraceno;

10 - los aceites fluorados como los perfluoroalcanos de C8 a C24;

- los aceites fluorosiliconados;

- y mezclas de los mismos.

15 Es preferible utilizar un aceite mineral, tal como un aceite de parafina como los comercializados por Shell con el nombre comercial Sarapar® o el comercializado por TOTAL con el nombre comercial EDC® 99-DW o EDC® 95-11; este aceite presenta una viscosidad de 3,5 cps. De manera alternativa, se puede utilizar un aceite parafínico refinado que tiene un contenido de compuestos aromáticos policíclicos menor que 3% en peso (determinado por extracción con DMSO de acuerdo con el método IP 346) y una temperatura de transición vítrea menor que -45 °C, por ejemplo de -58 °C ± 3 °C (según lo determinado de acuerdo con la norma ASTM E 1356). Los aceites refinados de este tipo incluyen:

20 - los MES, producidos mediante extracción con disolvente de destilados pesados de petróleo o mediante tratamiento de estos destilados con hidrógeno en presencia de un catalizador (hidrotratamiento),

- los TDAE, que son extractos aromáticos tratados con destilados tratados.

25 Los ejemplos de dichos aceites se comercializan principalmente por SHELL con el nombre comercial Catenex® SNR, por EXXON MOBIL con el nombre comercial Flexon® 683, por TOTAL con el nombre comercial Plaxolene® MS o por H&R European con el nombre Vivatec® 500.

Aunque se prefieren los aceites anteriores, es posible utilizar aceites más viscosos, a menudo llamados grasas. El tamaño de los NTC y su superficie específica permiten la fabricación de mezclas maestras bajos en grasa, adecuados para la perforación petrolera a diferencia de los NTC recomendados en la técnica anterior.

Los ejemplos de grasas son en particular:

30 - las grasas industriales, como aquellas de sulfonato de calcio complejo, disponibles en particular en la escala de CERAN o bajo la referencia AXA GR1 de la compañía TOTAL;

35 - las grasas especiales, tales como las grasas semisintéticas, las grasas a base de bentonita, que contienen de manera opcional los compuestos fluorados, las grasas de jabón de litio/calcio y las grasas que contienen cobre, en particular aquellas disponibles por parte de la compañía TOTAL con los nombres comerciales MARSON SY 00 y SY 2, SPECIS CU, CALORIS 23 y MS23, STATERMIC XHT y NR, TIFORA PG, BIOMULTIS SEP 2, MULTIS COMPLEX HV2; y

- mezclas de los mismos.

Los aceites pueden representar de 40 a 96,9% en peso, preferiblemente de 45 a 90% en peso y, más preferiblemente de 50 a 70% en peso, con respecto al peso de la mezcla maestra.

40 Según la invención, además de los NTC y del aceite, la mezcla maestra de acuerdo con la invención puede contener aditivos tales como viscosificadores, sales, especialmente de trietanolamina, presentes en una pequeña cantidad, es decir representando un total de, por ejemplo, 0 a 10% en peso, con base en el peso de la mezcla maestra.

45 Los agentes viscosificadores se pueden seleccionar de entre los homopolímeros y copolímeros espesantes, los copolímeros que pueden ser aleatorios, estadísticos o en bloque, los oligómeros espesantes, los tensioactivos y mezclas de los mismos.

Los ejemplos de polímeros espesantes son aquellos utilizados de manera convencional en los fluidos de perforación, y los ejemplos que se pueden mencionar incluyen goma guar, hidroxipropilguar, carboximetilguar, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa y carboxi. metilcelulosa sódica, goma xantana, almidón, poliacrilatos, poli(cloruro de dialildimetilamonio) y mezclas de los mismos.

50 Los tensioactivos se pueden elegir de entre todos los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfóteros o

bipolares capaces de formar micelas (esféricas, cilíndricas, tubulares o de otras formas) más allá de una cierta concentración, llamada concentración micelar crítica. Los ejemplos de tales tensioactivos se proporcionan en la solicitud EP 1 634 938.

5 La invención también se refiere a un método de preparación de la mezcla maestra según la primera o segunda realización de la invención.

Este método comprende los pasos de:

(a) introducir y mezclar los nanotubos y dicho al menos un aceite, en un dispositivo de composición, para obtener un compuesto,

(b) extruir y enfriar dicho compuesto de manera que se obtenga una mezcla maestra en forma sólida,

10 (c) dar forma a dicha mezcla maestra para obtener gránulos.

Se entiende que el método anterior puede comprender otros pasos preliminares, intermedios o posteriores, además de aquellos mencionados anteriormente. Por lo tanto, puede incluir un paso preliminar de mezcla de los nanotubos y el aceite, ya sea en el aparato de composición, o con la ayuda de un dispositivo de mezcla independiente.

15 Los dispositivos de composición se conocen bien por los expertos en la técnica. Estos se utilizan de manera convencional en la industria del plástico para la mezcla en estado fundido de polímeros termoplásticos y aditivos para producir compuestos. Estos dispositivos, por lo general, comprenden medios de alimentación, en particular al menos una tolva para los materiales pulverulentos (en este caso, los NTC) y/o al menos una bomba de inyección para los materiales líquidos (en este caso, el aceite); medios de mezcla de alto cizallamiento, por ejemplo, una extrusora de doble tornillo co-rotatoria o contra-rotatoria (por ejemplo, una microextrusora de DSM) o una máquina de amasar, que generalmente comprende un tornillo sin fin dispuesto en un cilindro (tubo) calentado; un cabezal de salida que da forma al material saliente; y medios de refrigeración, con aire o con la ayuda de un circuito de agua, del material. Este suele encontrarse en forma de varilla saliente de modo continuo fuera del dispositivo y se puede cortar o darle una forma granular después del enfriamiento. Sin embargo, es posible obtener otras formas adaptando un troquel de la forma deseada en el cabezal de salida.

25 Según los inventores, la forma sólida se debe a una adsorción del aceite por los NTC.

Los ejemplos de co-amasadores que se pueden utilizar según la invención son los co-amasadores BUSS® MDK 46 y aquellos de la serie BUSS® MKS o MX, comercializados por la compañía BUSS AG, todos los cuales consisten en un eje de tornillo provisto de aletas, dispuestas en un manguito de calentamiento que puede estar constituido de varias partes y cuya pared interior está provista de dientes amasadores adaptados para cooperar con las aletas para producir un corte del material amasado. El eje gira y está provisto de un movimiento de oscilación en la dirección axial por un motor. Estos co-amasadores pueden estar equipados con un sistema de fabricación de gránulos, adaptado, por ejemplo, a su orificio de salida, que puede estar constituido de un tornillo de extrusión.

35 Los co-amasadores que se pueden utilizar según la invención preferiblemente tienen una relación de tornillo L/D que varía de 7 a 22, por ejemplo de 10 a 20, mientras que los extrusores co-rotativos tienen ventajosamente una relación L/D de 15 a 56, por ejemplo de 20 a 50.

La etapa de composición por lo general se lleva a cabo a una temperatura cercana (por ejemplo,  $\pm 5$  °C) a la temperatura ambiente (25 °C).

La mezcla maestra según la invención, obtenida por ejemplo, de acuerdo con el método antes descrito, se puede diluir en una base líquida destinada a la fabricación de un fluido de perforación.

40 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de la mezcla maestra anteriormente descrita para la fabricación de un fluido de perforación viscoelástico en formaciones rocosas subterráneas, que comprende mezclar dicha mezcla maestra con una base líquida acuosa y/u orgánica y opcionalmente al menos un agente de ponderación en forma de partículas.

45 La presente invención también se refiere a un proceso para fabricar un fluido de perforación viscoelástico en formaciones rocosas subterráneas, que comprende la mezcla de la mezcla maestra anteriormente descrito con una base líquida acuosa y/u orgánica y, opcionalmente, al menos un agente de ponderación en forma de partículas.

50 La mezcla maestra se puede introducir en la base líquida que contiene opcionalmente el agente de ponderación en suspensión. Y en particular, según una realización de la invención, la mezcla maestra se incorpora directamente a la formulación final del fluido de perforación viscoelástico. Sin embargo, se prefiere que el agente de ponderación se agregue a la base líquida después de la introducción de la mezcla maestra en la misma.

La introducción de NTC en una base líquida para fluido de perforación (o lodo) se realiza fácilmente utilizando la mezcla maestra de la invención, a diferencia de una introducción directa de NTC en el fluido de perforación, y en particular en el mismo sitio de perforación.

- La base líquida puede ser, en principio, cualquier base convencionalmente utilizada en fluidos de perforación. Puede ser, por ejemplo, una base acuosa, utilizada de manera ventajosa por razones económicas y ecológicas. Se sabe que estas bases acuosas contienen sales hidrosolubles destinadas principalmente a aumentar la densidad de la base. Las sales preferidas incluyen haluros y formiatos de sodio, potasio, calcio, zinc, cesio y combinaciones de los mismos. Las sales particularmente preferidas son cloruro de calcio, bromuro de calcio, formiato de potasio, formiato de cesio/potasio y combinaciones de las mismas. Estas bases acuosas también pueden contener pequeñas fracciones de disolventes orgánicos miscibles en agua y/o no miscibles en agua. Opcionalmente, estos se pueden dispersar en forma de gotitas en la base acuosa para formar una dispersión/suspensión o una emulsión de aceite-en-agua (O/W).
- En los casos antes mencionados, la introducción de la mezcla maestra en la base acuosa da como resultado la formación de un fluido de perforación en forma de una suspensión, dispersión o emulsión, en especial de aceite-en-agua (O/W).
- Alternativamente, puede ser ventajoso, incluso necesario, limitar el contenido de agua de los fluidos de perforación, por ejemplo, cuando el pozo atraviesa formaciones rocosas que contienen una gran fracción de componentes hidrosolubles o que se pueden dispersar en agua, que pueden ser arrastrados por el fluido. Por lo tanto, la base líquida puede ser un aceite, una suspensión, una dispersión o una emulsión de agua-en-aceite (W/O) que contiene preferiblemente a lo sumo 50% en peso, en particular a lo sumo 20% en peso de agua. La introducción de la mezcla maestra en estas bases conduce entonces, respectivamente, a la obtención de un fluido de perforación en forma de un aceite o de una dispersión o bien de una emulsión múltiple de aceite-en-agua-en-aceite (H/E/H, por sus siglas en francés).
- Cuando la base líquida se encuentra en forma de una dispersión o emulsión W/O u O/W, la fabricación del fluido viscoelástico implica además la introducción en la base líquida de al menos un agente tensioactivo (emulsionante W/O u O/W, respectivamente) o un dispersante capaz de estabilizar la emulsión, con respecto a la dispersión, que se puede elegir entre los agentes tensioactivos no iónicos o aniónicos y representa, por ejemplo, de 1 a 5% en peso, en relación con el peso total del fluido de perforación.
- El aceite que constituye la base líquida o el aceite que forma la fase continua de la dispersión o de la emulsión de agua-en-aceite o la fase discontinua de la dispersión o de la emulsión de aceite-en-agua, es preferiblemente un aceite mineral, un aceite fluorado, un aceite diesel o un aceite sintético, preferiblemente un aceite mineral y en particular una mezcla de hidrocarburos o un aceite sintético. En general se prefieren los aceites apolares a los aceites polares. De manera ventajosa, el aceite de la base líquida es idéntico a aquel de la mezcla maestra. Un aceite convencionalmente utilizado es, por ejemplo, un aceite de parafina tal como el producto comercial EDC® 99-DW de la compañía TOTAL.
- La base líquida anteriormente descrita también contiene opcionalmente al menos un agente de ponderación. En principio, es posible utilizar como agente de ponderación cualquier sólido en forma de partículas que tenga una densidad mayor que la de la base líquida, preferiblemente una densidad de al menos 2 g/cm<sup>3</sup> y, para perforación a gran profundidad, preferiblemente una densidad mayor que 3 g/cm<sup>3</sup>, o incluso 4 g/cm<sup>3</sup>. Estos agentes de ponderación se conocen bien y se eligen, por ejemplo, de entre barita (BaSO<sub>4</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) y siderita (FeCO<sub>3</sub>). El agente de ponderación utilizado de una manera particularmente preferida es la barita.
- La cantidad del agente de ponderación depende esencialmente de la densidad que se desee impartir al fluido de perforación. Esta densidad, y por lo tanto, la cantidad del agente de ponderación utilizado, generalmente aumentan de manera progresiva con la profundidad de los pozos de perforación. Los fluidos de perforación de la presente invención son preferiblemente para perforación profunda y, por lo tanto, tienen una densidad relativamente alta, preferiblemente una densidad total de al menos 1,5, preferiblemente mayor que 2,5. El límite superior del contenido del agente de ponderación se determina esencialmente por los problemas de viscosidad causados por el exceso de contenido de sólidos. En general, el agente de ponderación se utiliza en el fluido de perforación producido según la presente invención a una concentración de entre 10 y 70% en peso, por ejemplo entre 20 y 50% en peso. El porcentaje del agente de ponderación es muy variable dependiendo de la densidad deseada.
- La cantidad de la mezcla maestra introducida en los fluidos de perforación de la presente invención depende, entre otras cosas, de la cantidad y densidad del agente de ponderación utilizado, la profundidad de perforación, la naturaleza de la base líquida y la ausencia o presencia de otros agentes espesantes en el fluido de perforación.
- De preferencia, esta cantidad es tal que los nanotubos de carbono representan de 0,1% a 6% en peso, por ejemplo de 0,1% a 3% en peso, en relación con el peso total del fluido de perforación.
- Además, según la invención, se prefiere que la mezcla maestra y la base líquida se sometan a un tratamiento mecánico, preferiblemente antes de mezclar con el agente de ponderación. Este tratamiento puede ser de cualquier tipo, siempre que permita obtener una dispersión homogénea de los NTC en la base líquida. Según la invención, se prefiere que este tratamiento comprenda un tratamiento ultrasónico o un cizallamiento de la mezcla por medio de un sistema rotor-estator o por medio de un mezclador de aspas.

Dicho sistema rotor-estator generalmente comprende un rotor controlado por un motor y provisto de sistemas de guía del fluido, perpendiculares al eje del rotor, tales como cuchillas o aspas dispuestas de manera sustancialmente radial o un disco plano provisto de dientes periféricos, dicho rotor está provisto opcionalmente de una corona dentada, y un estator dispuesto de manera concéntrica en relación con el rotor, y a una corta distancia fuera del mismo, estando equipado dicho estator en al menos una parte de su circunferencia de aberturas, formada por ejemplo en una rejilla o definiendo entre ellas una o más filas de dientes, que se adaptan al paso del fluido aspirado en el rotor y expulsado por los sistemas de guía hacia dichas aberturas. Uno o más de los dientes anteriormente mencionados pueden tener bordes afilados. De este modo, el fluido se somete a una cizalla significativa, tanto en el espacio entre el rotor y el estator como a través de las aberturas en el estator.

Un ejemplo de un sistema de rotor-estator se comercializa, en particular, por la compañía SILVERSON con el nombre comercial Silverson® L4RT. Otro tipo de sistema de rotor-estator es comercializado por la compañía IKA-WERKE con el nombre comercial Ultra-Turrax®. Otros sistemas de rotor-estator aún consisten en molinos coloidales, turbinas defloculantes y mezcladores de alto cizallamiento del tipo rotor-estator, tales como los aparatos comercializados por la compañía IKA-WERKE o por la compañía ADMIX.

Se prefiere, según la invención, que la velocidad del rotor se ajuste a por lo menos 1000 revoluciones/min y preferiblemente a al menos 3000 revoluciones/min o incluso al menos 5000 revoluciones/min, por ejemplo durante 5 a 15 minutos. Además, se prefiere que la anchura del espacio de aire entre el rotor y el estator sea menor que 1 mm y preferiblemente menor que 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que 100  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente menor que 50  $\mu\text{m}$  o menor que 40  $\mu\text{m}$ . Además, el sistema de rotor-estator utilizado según la invención imparte de manera ventajosa una cizalla de 1000 a  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .

En una realización particular de la presente invención, los NTC constituyen el único agente espesante, es decir, el fluido de perforación está sustancialmente libre de otros agentes espesantes conocidos tales como los polímeros orgánicos, ácidos grasos, arcillas o sistemas espesantes a base de agentes tensioactivos y electrolitos, tales como aquellos descritos en el documento EP 1 634 938. La concentración de los NTC en el fluido de perforación es entonces relativamente alta, preferiblemente comprende entre 1 y 6% en peso, y en particular entre 1,5 y 3% en peso, en relación con el peso del fluido de perforación viscoelástico. De hecho, los experimentos han demostrado que en ausencia de otros agentes espesantes, el punto de turbidez de los fluidos de perforación aumenta dramáticamente más allá de un valor mínimo del orden del 1% en peso de NTC.

Los nanotubos de carbono también son útiles para mejorar el efecto de los sistemas de espesamiento convencionales, por ejemplo los sistemas de espesamiento a base de polímeros. En otra realización de la presente invención, los fluidos de perforación obtenidos según la invención, contienen además uno o más polímeros orgánicos solubles en la fase acuosa y/o en la fase oleosa de la base líquida. La concentración de NTC comprende entonces preferiblemente entre 0,1 y 1% en peso, con respecto al peso del fluido de perforación viscoelástico.

El fluido de perforación obtenido a partir de la mezcla maestra según la invención está destinado a ser utilizado en un método de perforación en las formaciones rocosas subterráneas.

Gracias a la excelente resistencia térmica de los NTC utilizados según la invención, estos últimos son particularmente adecuados para perforaciones a gran profundidad, es decir, en condiciones de alta temperatura - generalmente superiores o iguales a 200 °C, en particular superiores a 250 °C - y a alta presión - generalmente superior a  $6,89 \cdot 10^7$  (10000 Psi) para un pozo HTHP, e incluso mayor que  $2,07 \cdot 10^8$  Pa (30000 Psi) para un pozo extremo HTHP.

Durante la perforación, es posible sustituir gradualmente uno o más agentes espesantes presentes en el fluido, por ejemplo seleccionados de entre las arcillas (bentonita, montmorillonita, atapulgita, arcillas organofílicas) o polímeros orgánicos, los nanotubos de carbono, conforme aumente la profundidad de perforación, la temperatura de perforación y/o la presión del pozo. En efecto, puede ser interesante, principalmente por razones de coste de producción de los fluidos de perforación, el empleo al inicio de la perforación, de agentes espesantes bien conocidos y de bajo coste, tales como los polímeros orgánicos y/o arcillas espesantes, y no introducir los NTC sino a partir de una cierta profundidad cuando debido a la degradación térmica de los polímeros orgánicos o al contenido excesivo de sólidos proporcionados por las arcillas, comiencen a surgir los problemas descritos en la introducción.

La invención se comprenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos, que se proporcionan puramente a modo de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

## Ejemplos

### Ejemplo 1: Preparación de una mezcla maestra

Se introducen los nanotubos de carbono (Graphistrength® C100 de ARKEMA) en el pozo de alimentación de la zona 1 de un co-amasador BUSS® MDK 46 (L/D = 11). Se introduce una cantidad en peso de aceite mineral (EDC® 99 DW de TOTAL) idéntica a la de los NTC en la bomba de inyección de la primera zona del aparato, antes del primer anillo de restricción. La mezcla se lleva a cabo a temperatura ambiente. A la salida del co-amasador, se obtienen varillas sólidas que se cortan, sin el uso de un chorro de agua, para obtener una mezcla maestra en forma de



## ES 2 704 304 T3

gránulos sólidos que contienen 50% en peso de NTC y 50% en peso de aceite.

Ejemplo 2: Preparación de una mezcla maestra

5 Se introducen los nanotubos de carbono (Graphistrength® C100 de ARKEMA) en el pozo de alimentación de la zona 1 de un co-amasador BUSS® MDK 46 (L/D = 11). Se introduce una cantidad en peso de aceite mineral (EDC® 99 DW de TOTAL) idéntica a la de los NTC en la bomba de inyección de la primera zona del aparato, antes del primer anillo de restricción. La mezcla se lleva a cabo a temperatura ambiente. A la salida del co-amasador, se obtienen varillas sólidas que se cortan, sin el uso de un chorro de agua, para obtener una mezcla maestra en forma de gránulos sólidos que contienen 20% en peso de NTC y 80% en peso de aceite.

Ejemplo 3: Fabricación de un fluido de perforación.

10 La mezcla maestra del Ejemplo 2 se impregnó con el mismo aceite mineral que se utilizó para su preparación, en una cantidad de 1 parte en peso de la mezcla maestra por 2 partes en peso de aceite, durante al menos 8 horas. La suspensión se volvió a diluir a continuación, en el mismo aceite para conseguir un contenido NTC de 1% en peso. Esta suspensión se somete entonces a un tratamiento mecánico en un sistema de rotor-estator (Silverson® L4RT de Silverson) durante 10 minutos para obtener una dispersión de NTC estable, es decir, que no presenta sedimentación  
15 aparente después de 24 horas. A continuación se introduce un agente de carga tal como la barita en esta dispersión para obtener un fluido de perforación.

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla maestra en forma de granulados, que comprende al menos un aceite y más del 3% en peso de nanotubos de carbono que tienen un diámetro medio, medido por microscopía electrónica de transmisión, comprendido entre 5 y 30 nm y una superficie específica, determinada por el método BET para adsorción de nitrógeno, mayor que 200 m<sup>2</sup>/g, dicho aceite se elige de entre: los aceites vegetales que comprenden al menos 50% de triglicéridos constituidos de ésteres de ácidos grasos y glicerol; aceites sintéticos de fórmula R5COOR6 en los que R5 representa un grupo arilo o el resto de un ácido graso lineal o ramificado superior que contiene de 7 a 30 átomos de carbono y R6 representa una cadena de hidrocarburo, ramificada o no, opcionalmente hidroxilada, que contiene de 3 a 30 átomos de carbono; éter de petróleo; alcoholes grasos de C6 a C26 lineales o ramificados, saturados o insaturados; hidrocarburos lineales o ramificados; hidrocarburos cíclicos; hidrocarburos aromáticos; perfluoroalcanos de C8 a C24; aceites de fluorosilicona; y mezclas de los mismos.
2. La mezcla maestra según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho al menos un aceite se elige de entre los aceites que tienen una viscosidad dinámica a 25 °C que comprende entre 0,1cp y 500cp.
3. La mezcla maestra según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho al menos un aceite se elige de entre los aceites que tienen una viscosidad dinámica a 25 °C que comprende entre 0,3 y 300cp.
4. La mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que contiene de 10 a menos del 60% en peso de nanotubos de carbono.
5. La mezcla maestra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que contiene de 15 a 50% en peso de nanotubos de carbono.
6. Un proceso para la preparación de la mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que comprende los pasos de:
- (a) introducir y amasar los nanotubos y dicho al menos un aceite, en un dispositivo de composición, tal como una co-amasador o una extrusora de doble tornillo co-rotativa o contra-rotativa, para obtener un compuesto,
  - (b) extruir y luego enfriar dicho compuesto para obtener una mezcla maestra en forma sólida,
  - (c) dar forma a dicha mezcla maestra para obtener gránulos.
7. Uso de la mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, u obtenida de acuerdo con el proceso según la reivindicación 6, para la fabricación de un fluido de perforación viscoelástico en las formaciones rocosas subterráneas, que comprende mezclar dicha mezcla maestra con una base líquida acuosa y/u orgánica y, opcionalmente, al menos un agente de ponderación en forma de partículas.
8. Un método para fabricar un fluido de perforación viscoelástico en las formaciones rocosas subterráneas, que comprende mezclar la mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, u obtenido de acuerdo con el proceso según la reivindicación 6, con una base líquida acuosa y y/u orgánica y opcionalmente al menos un agente de ponderación en forma de partículas.
9. El método según la reivindicación 8, caracterizado por que dicho agente de ponderación tiene una densidad al menos igual a 2 g/cm<sup>3</sup>.
10. El método según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que el agente de ponderación es la barita.
11. El método según una de las reivindicaciones 8, 9 y 10, caracterizado por que el fluido viscoelástico contiene de 0,1 a 6% en peso de nanotubos de carbono.
12. El método según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que la mezcla maestra y la base líquida se someten a un tratamiento mecánico con la ayuda de ultrasonidos o de un sistema rotor-estator o de un mezclador de aspas.
13. El método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que la mezcla maestra se incorpora directamente en la formulación final del fluido de perforación viscoelástico.