

378356

P.-44.476

U.S. Serial No.
814.168

378356

Memoria descriptiva

SECRETARIA DE ECONOMIA	
CLASIFICACION	
CLASE	C-11 E-21
GRUPO	D B



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de CHEVRON RESEARCH COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 100 West 10th Street, Wilmington, Delaware,
Estados Unidos de América

por: "MEJORAS EN LA PRODUCCION DE UNA ESPUMA GASEOSA EN EL
LIQUIDO A CIRCULAR DENTRO DE UN POZO"
(Clase Internacional Cl1d E21b)



La presente invención está relacionada con líquidos de circulación de pozos. Más específicamente, está relacionada con concentrados útiles para la preparación de líquidos de limpieza mejorados de baja densidad y baja velocidad para la terminación de pozos. Aún más específicamente, está relacionada con concentrados acuosos amoniados útiles para la producción de espumas líquidas acuosas de gas que tengan características de fluidez mejoradas en su utilización como líquidos de circulación en pozos.

En las solicitudes de los Estados Unidos de América, Serie No. 704.832 presentada el 12 de Febrero de 1968 y Serie No. 720.977 presentada el 12 de Abril de 1968, se han expuesto métodos mejorados para la circulación de líquidos espumosos dentro de pozos. La presente solicitud es una continuación en parte de la Serie No. 720.977 en la cual se expone la utilización de líquidos espumosos amoniados para la circulación de pozos.

Se ha encontrado que la producción de espumas acuosas amoniadas de gas dentro del líquido se facilita mediante el uso de concentrados amoniados de agentes orgánicos espumantes. Los concentrados satisfactorios deberán contener, basados en 100 partes por peso de agua o de agua más un solvente auxiliar, por lo menos más o menos 14 partes de amoníaco sin neutralizar y, para cada parte de amoníaco sin neutralizar, más o menos 0,1 a 5 partes de un agente espumante.

Especiales ventajas de los concentrados instantáneos incluyen la eliminación de una variable en la operación de una unidad de circulación espumante en

378356



la cabeza del pozo, la conveniencia del ahorro de peso en el transporte de materiales generantes de espuma para el uso en el campo, y el mejor control de las cantidades relativas de agente espumante y el amoníaco sin neutralizar de lo que generalmente se podría lograr en el campo.

Los concentrados amoniacados de la presente invención son útiles para la producción de espumas acuosas que tienen características mejoradas, especialmente en su utilización como líquidos de circulación de baja velocidad dentro de un pozo en el cual las velocidades anulares están por debajo de más o menos 180-240 metros por minuto. Estos líquidos espumosos son superiores a las espumas no amoniacadas en vista de las presiones de reacción relativamente bajas que ellos exhiben en su circulación dentro del taladro del pozo y la corona.

Estos son útiles para la preparación de líquidos de circulación en pozos en general, y especialmente, para la producción de espumas preformadas, esto es, espumas preparadas fuera de contacto con los sólidos y/o líquidos que se encuentran naturalmente dentro de un taladro de pozo, esto es, una espuma formada fuera del contacto con contaminantes asociados con el ambiente de un taladro de pozo incluyendo cortes, aceite, salmuera, y demás por el estilo. Usos específicos representativos para las espumas que pueden prepararse de los concentrados amoniacados de la presente invención son los líquidos de circulación en el taladro de un pozo, en el retiro de sólidos o líquidos de un pozo, en el restregue y la limpieza de un pozo, y demás por el estilo.

378356



La altura inicial de espuma Ross-Miles tal como se utiliza aquí, quiere decir la altura inicial de espuma o al tiempo 0 tal como se entiende mediante el método de análisis de espumas normal de Ross-Miles (cf. 5 Ross, J. y Miles, G.D., "Un aparato para la comparación de propiedades espumantes de jabones y detergentes", Oil & Soap, Volumen T8, 1941, páginas 99-102, y McCutchson, J.W., "Detergentes sintéticos", McNair-Dorland Company, New York, N.Y., 1950, página 435).

10 Por altura acumulativa de espuma, como se usa aquí, quiere decir la causa de las alturas de espuma en los intervalos 0-, 1-, 2-, 5- y 10- minutos tal como se obtiene por el método Ross-Miles.

15 Por amoníaco no neutralizado se entiende amoníaco más amoníaco hidratado, esto es, NH_3 y NH_4OH , en exceso del ácido que forma sal de amoníaco que puede estar presente con el concentrado. Para conveniencia, aquí los concentrados que contengan amoníaco no neutralizado se refieren como concentrados amoniacados.

20 Por circulación dentro de un pozo tal como se usa aquí, se entiende la fluidez a través de un sistema tubular dentro de un pozo como por entre un tubo, un taladro de pozo, una corona de pozo, un canal natural, un canal artificial, y demás por el estilo. El tipo específico de fluidez contemplado aquí es aquel en el cual 25 el líquido retorna a la cabeza del pozo.

Tal como se utiliza aquí, por las relativas proporciones en partes se entiende partes por peso.

30 En el conjunto preferido de la presente invención más o menos 5 partes de una sal de sulfonato,

378356



tal como sulfonato polipropilbenzeno (tetramar) de sodio se disuelve en 100 partes de amoníaco acuoso concentrado (-28%) del comercio. El concentrado sulfonato amoniacado resultante, si se desea, puede ser aclarado o liberado de materia en partículas mediante filtración a través de una ayuda entrante adecuada o puede usarse así para la distribución al mercado y finalmente para las unidades generantes de espuma en el campo donde el concentrado se introduce junto con aire y agua diluyentes dentro de una unidad adecuada productora de espuma y la espuma resultante se circula dentro de un pozo. También puede agregarse aditivos que no interfieran, tal como los agentes reductores de viscosidad, solventes auxiliares y demás por el estilo.

Solventes polares tal como el agua y mezclas solventes auxiliares de agua son medios satisfactorios para los concentrados materia de estudio. El agua es preferible. Uno o más solventes auxiliares tales como los alcanoles inferiores (alcanoles C1-C3), y acetona pueden utilizarse junto con agua, y el último deberá constituir por lo menos más o menos 50% en peso de la mezcla solvente.

La cantidad de ingredientes activos, esto es, el agente espumante y el amoníaco no neutralizado, que deberán estar presentes en los concentrados de la presente invención, varía dentro de una gama. Para una ventaja razonable, el ahorro de peso, etc., el concentrado debería contener por lo menos más o menos 50% del amoníaco requerido para la saturación de la solución. Cuando agua es el solvente, esta cantidad constituye más o

378356



5 menos 14 partes de amoníaco por 100 partes de agua. Más ventajosamente, el concentrado debería contener una cantidad de amoníaco no neutralizado dentro de la gama de 75 a 100% del valor de la saturación. Generalmente, los concentrados más deseables y preferidos contienen la cantidad de amoníaco por saturación o casi saturación, esto es, por lo menos más o menos 90% del valor de la saturación.

10 La cantidad de agente espumante orgánico que debería estar presente en el concentrado varía. En general, para cada parte de amoníaco no neutralizado, los concentrados instantáneos deberían contener por lo menos más o menos 0,1 parte del agente espumante. La gama de 0,2-1 partes del agente por parte de amoníaco se
15 prefiere. Cantidades relativas mayores, esto es, hasta 5 a 1 y mayor, respectivamente podrán utilizarse; sin embargo, con el aumento de las cantidades relativas del agente espumante, el efecto del amoníaco no neutralizado se disminuye en cantidad no deseable en las espumas
20 que pueden prepararse de dichos concentrados.

Los agentes espumantes orgánicos son, en general, satisfactorios para la preparación de concentrados amoniacados de la invención motivo de estudio; y estas proporcionan líquidos de circulación de pozo mejorados cuando contienen suficiente amoníaco no neutralizado. Los agentes espumantes preferidos son aquellos que
25 tienen una altura de espuma inicial Ross-Miles de por lo menos 10 cm una altura de espuma acumulativa de por lo menos 30 cm (ASTM D1173-53 (1965); también, ver Bureau
30 of Mines, Monograph 11, por H.N. Dunning, J.L. Eakin y

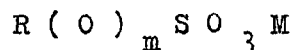
378356



C.J. Walker, pp. 11-14) en la concentración que se utilice.

5 Por agentes espumantes orgánicos se entienden de compuestos orgánicos, en general, cuyas soluciones forman espuma cuando un gas se burbujea a través de ello, incluyendo agentes activos de superficie aniónicos, catiónicos anfotéricos y no iónicos, y mezclas de ello. (Véase, por ejemplo, "Detergents and Emulsifiers", 1966 Annual, John W. McCutcheon, INC., también "Surface Active Agents", Volúmenes I y II, A.M. Schwartz, J.W. Parry y 10 J. Berch, Interscience Publishers, Inc., New York (1949 y 1958)).

15 Agentes espumantes aniónicos se prefieren para la utilización en la preparación de los concentrados de agentes espumantes amoniacados objetos del estudio. De estos agentes, los surfactantes aniónicos de la fórmula



20 en la cual R representa un radical oleofílico, M representa el amoníaco o un catión de metal álcali, y m es cero o uno, son preferidos para el uso aquí. Estas producen espumas que son especialmente benéficas cuando se utilizan como líquidos de circulación de pozos por la presencia de amoníaco no neutralizado. El radical R puede ser un radical hidrocarburo que contiene desde más o 25 menos 8 hasta 20 átomos de carbono o un radical de la fórmula $R'(OCH_2CH_2)_n$, donde R' es un radical de hidrocarburo oleofílico que contiene desde más o menos 8 hasta

378356



18 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 20, y n es un numeral entero en la órbita desde 1 a más o menos 15, preferiblemente 3 a 10, inclusive.

5 Los radicales de hidrocarburo en general que tengan un contenido específico de átomos de carbono se contemplan como los grupos R o R' en las fórmulas arriba indicadas. Las clases representativas incluyen tales radicales como el alquil, cicloalquil, aril, alquil- aril, alquenil, alquilcicloalquil, alquenilcicloalquil, 10 alquenilaril, arilalquenil y demás radicales por el estilo. Los radicales hidrocarburos preferidos son los radicales de hidrocarburos alifáticos o alquilaril.

15 Las clases representativas preferidas de los agentes espumantes útiles en la presente invención incluyen los sulfonatos alquilbenceno, los sulfonatos de parafina, los sulfonatos alfa-olefinos, los sulfonatos olefinos internos, y demás por el estilo, esto es, donde m de la fórmula arriba es cero y el agente espumante tiene la fórmula RSO_3M y R y M se definen como se ha estipulado arriba. De estos agentes espumantes, los sulfonatos alfa-olefinos son especialmente preferidos. Estos ma- 20 teriales son principalmente sulfonatos alquenilos y son una mezcla compleja de compuestos que producen una espuma amoniacada que es especialmente efectiva en el líquido de circulación de pozos. En general, estas se producen espumas que son espesas y compuestas de burbujas pequeñas relativamente uniformes. El tamaño pequeño de burbuja parece que promueve la estabilidad de la espuma y que imparte a ellas excelentes características de cir- 25 culación.

30

378356



Semejante a los sulfonatos alfa-olefinos, los sulfonatos de la fórmula $R'(OCH_2CH_2)_3OSO_3M$, donde M es un numeral dentro de la órbita de 3 a 10, inclusive, M está definida como se especificó arriba y R' es un radical alquil que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, producen espumas excepcionales amoniacadas para la circulación en pozos.

La definición, tal como se usa aquí, del término "sulfonato olefino" se entiende el producto de mezcla obtenido en una reacción a la temperatura dentro de los límites de más o menos 10 a 100°C de un alfa-olefino, $RCH=CH_2$, o un olefino interno donde R es un radical alquil de los límites C_8-C_{18} con trióxido de azufre diluido por aire con el producto que debe ser neutralizado e hidrolizado utilizando hidróxido de sodio acuoso o una base mineral fuerte equivalente a una temperatura dentro de los límites de más o menos 50 a 160°C. (Véase por ejemplo, "Alpha-Olefins in the Surfactant Industry" por T.H. Liddicoet, de la Sociedad Americana de Químicos de Petróleo, Noviembre de 1963, Volumen 40, No. 11. pp. 631-636, y "Alpha-Olefin Sulfonates from a Commercial SO_3 -Air Reactor" por D.M. Marquis et al, *ibid*, Volumen 43, No.11, pp. 607-614 (1966).

Se contempla el uso de mezclas moleculares de una especie dada de agente espumante así como también especies moleculares individuales de los agentes orgánicos espumantes arriba descritos. También se contemplan las mezclas que contengan dos o más especies de agentes espumantes. En especial, de las especies mezcladas de agentes espumantes, se prefieren los sulfonatos alquil-

378356



benzenos y los sulfonatos alfa-olefinos para la utilización en la producción de espumas amoniacadas en la cual cada especie de agente espumante es a su turno una mezcla molecular, por ejemplo, una mezcla molecular de sulfonato alquilbenzeno-C₁₀-C₁₅ más una mezcla de sulfonato alfa-olefino C₁₄-C₁₈.

Agentes espumantes representativos útiles para la práctica motivo de la presente invención incluyen sulfonatos benzenos tetramer polipropilenos de sodio, potasio y amoníaco, sulfonato benzeno pentamer polipropileno, sulfonato N-dodecilbenzeno, sulfonato S-tetradecil-benzeno, sulfonato S-hexadecilbenzeno, y demás por el estilo; las mezclas de sulfato lauril, sulfato octadecil, N-C₁₁-H₂₁SO₃, N-C₁₀-C₁₅SO₃; las mezclas de sulfonato C₁₂-C₁₅-alfa-olefino, sulfonato-1-dodeceno-1; sulfonato-tetradeceno-2; n-C₁₀-H₂₁-SO₃, n-C₁₀-C₁₅SO₃; laurato, dodecanato, y agentes espumantes por el estilo.

Otros agentes espumantes representativos útiles en el proceso presente incluyen: el complejo etanolado alquil-amino-guanididno, el sulfonato naftaleno isopropil de sodio, sulfosuccinato dioptil de sodio, cloruro dicoco dimetil de amoníaco, cloruro ensebado trimetil de amoníaco, sulfato grasoso de alcohol alquil-olamina, condensación de amida ensebado hidrogenado y óxido etileno, alquilolamida grasosa modificada, dietanolamida láurica, ácido grasoso alcanolamida, producto condensado de óxido de etileno con glicol propileno, betaína C-cetil, éter polioxietileno alquil aril, sulfonato naftaleno alquil de sodio, alcohol alquil aril poliéter, sorbitán mono-oleato, octilfenoxietanoles, sulfosuccinato dioctil de sodio, resina modificada ftálica

378356

27 J



(8) la sal de amoníaco de un sulfonato lineal de alquil benzeno ($RC_6H_4SO_3NH_4$) en los cuales los grupos alquil, R, son una mezcla de C_1-C_{14} ;

5

(9) la sal de sodio de un sulfonato alfaolefínico $C_{10}-C_{20}$ (preparado del producto de fraccionamiento $C_{10}-C_{20}$ de la fase evaporada del fraccionamiento termal de la cera parafínica normal, esto es, cera Minas).

10

Otro método representativo para la preparación de los concentrados amoniacados de la presente invención es el de la introducción de amoníaco gaseoso dentro de soluciones acuosas concentradas solventes, o solventes de agua de alcohol inferior del agente espumante hasta tanto ocurra poca o ninguna absorción de gas.

15

Se apreciará fácilmente de la presente exposición y los Ejemplos, qué variaciones pueden efectuarse por aquellos experimentados en el arte, sin apartarse del alcance y base de las reivindicaciones adjuntas.

7-7-70

- 12 -

378356



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras en la producción de una espuma gaseosa en el líquido a circular dentro de un pozo, en la cual dicha espuma se produce a partir de una solución acuosa que forma espuma, un agente orgánico espumante y un gas inerte, que comprenden utilizar en la preparación de la solución que forma espuma un concentrado acuoso amoniacado del agente, en la cual, en partes en peso para cada 100 partes de solvente en el concentrado, existe una cantidad de amoníaco no neutralizado que es por lo menos 50 por ciento del valor de saturación de amoníaco para dicho solvente y por lo menos más o menos 0,1 partes del agente por cada parte de amoníaco.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas además porque dicho agente tiene una altura de espuma inicial Ross-Miles de por lo menos 10 cm y una altura de espuma acumulativa de por lo menos 30 cm.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas además porque el agente tiene la fórmula $R(O)_m SO_3 M$ en donde R es un radical seleccionado del grupo que consiste de R' y $R'(OCH_2CH_2)_n$, donde R' es un radical hidrocarburo que tiene un contenido de átomos de

Handwritten signature and date '6.4.70'.

378356



carbono dentro de los límites de desde más o menos 8 hasta 26, y donde n es un numeral dentro de los límites de 1-15, m es 0 ó 1, y M es amoníaco, un catión de metal alcalino, o mezclas de ellos.

5 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas además porque para cada parte de dicho amoníaco existe una cantidad del agente dentro de los límites de desde 0,1 a 1 partes.

10 5.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas además porque la m de la fórmula es cero.

6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas además porque el anión de dicho agente es de la fórmula $R^{\prime\prime}C_6H_4SO_3^{(-)}$ donde $R^{\prime\prime}$ es un radical hidrocarburo que tiene un contenido de átomos de carbono dentro de los límites de 10-20.

15 7.- Mejoras según la reivindicación 5, donde el anión de dicho agente es de la fórmula $RSO_3^{(-)}$, donde R es un radical alcohilo que tiene un contenido de átomos de carbono dentro de los límites de más o menos 8-20.

20 8.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas además porque el agente es un alfa-olefin-sulfonato.

25 9.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas además porque m es 1 y n está en los límites de 3-5.

10.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas además porque el agente es un olefinsulfonato.

30 11.- Mejoras en la producción de una

378356



27

espuma gaseosa en el líquido a circular dentro de un pozo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUN 1970
P.A.

Alberto J. ...
Por Poderes
[Handwritten signature]

[Large handwritten signature]

378356

16.6.70
JJV