



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	19 AI
	21	445.407	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21.2.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B, E21B	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO DE CEMENTACION DE POZOS DE PETROLEO, GAS Y SIMILARES.

71 SOLICITANTE (S)
HALLIBURTON COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1015 Bois D'Arc Street, P.O. Drawer 1431, Duncan, Oklahoma 73533 U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
GRABIEL WARREN OSTROOT

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 el periodo inicial de bombeo a consistencia delgada.

DESCRIPCION GENERAL DE LA INVENCION

5 Esta invención proporciona una nueva composición tixotrópica de cementación para pozos de petróleo y gas y similares que, cuando se constituye en forma de pasta y se agita por ejemplo por bombeo, alcanza una baja viscosidad, v.g. de 5 a 30 poises, pero que alcanza una viscosidad relativamente elevada, v.g. 50 a 200 o más poises, pero sin fraguado prematuro del cemento, cuando se interrumpe la agitación y la pasta queda en reposo. Cuando se reanuda la agitación o el bombeo, la viscosidad de la pasta disminuye rápidamente hasta un valor suficientemente bajo para ser bombeable de nuevo. Esta secuencia puede ser repetida varias veces o hasta que la fase de cemento de la pasta se hidrata y fragua.

15 Esta invención proporciona además un nuevo aditivo que comunica propiedades tixotrópicas a una pasta de cemento. Este aditivo es un complejo formado por la reacción de una sal de un metal polivalente seleccionado entre el grupo formado por circonio, plomo, cromo, hierro férrico, hafnio, lantano e itrio, con un éter celulósico soluble en agua y capaz de formar dicho complejo. El éter celulósico puede ser del tipo hidroxialquílico, carboxialquílico o carboxialquilhidroxialquílico.

20 La sal de metal polivalente preferida es el cloruro de circonilo (oxicloruro de circonio) y la práctica de la invención será ilustrada con respecto al uso de este compuesto pero se sobreentiende que esta selección es fundamentalmente con fines ilustrativos y que la invención no debe considerarse limitada a la misma. Otros ejemplos de sales de metales polivalentes que pueden hacerse reaccionar con los éteres

25

30

1 celulósicos para formar el aditivo de la invención son el ni-
trato de cromo, cromato de plomo, cloruro férrico y circonato
de plomo.

5 Los éteres de celulosa solubles en agua que pueden
ser empleados para formar el aditivo de la invención son los
éteres de hidroxialquilcelulosa, v.g. hidroxietilcelulosa;
éteres de carboxialquilcelulosa, v.g. carboximetilcelulosa; y
éteres mixtos como los de carboxialquil-hidroxialquil-celulosa,
v.g. carboximetilhidroxietilcelulosa. Estos productos, que ha-
10 bitualmente se encuentran en forma de sus sales de sodio o de
otros metales alcalinos, son polvos blancos fluidos que de-
ben ser compatibles con el cemento y deben poseer un grado su-
ficiente de polimerización para actuar como agentes dotadores
de viscosidad para la pasta de cemento. También deben presen-
15 tar un peso molecular que comunique la viscosidad deseada a
la mezcla. El número promedio de grupos hidroxialquilo y/o
carboxialquilo que están sustituidos por unidad de anhidroglu-
cosa de la celulosa es conocido como "grado de sustitución" o
"G.S.". Las calidades que son útiles para los fines de esta
20 invención generalmente tienen un G.S. comprendido entre 0,1
y 2,5 aproximadamente, de preferencia entre 0,3 y 1,5. Por
ejemplo, la carboximetilcelulosa sódica ("CMC") con un G.S. de
0,7 a 1,2 es un polielectrolito que es iónico en solución y
forma soluciones acuosas transparentes dentro de un intervalo
25 de pH de 4 a 12, de las que precipita solamente por acidula-
ción a un pH de 1 a 3. Por otra parte, la hidroxietilcelulosa
es no iónica en solución y puede ser preferida cuando se de-
sea una gran tolerancia por los cationes multivalentes.

30 Estos éteres de hidroxialquilcelulosa solubles en
agua se preparan por métodos conocidos, haciendo reaccionar

1 una celulosa alcalina con un óxido de olefina, como óxido
de etileno, con lo que se obtiene un grado de sustitución
que depende de la cantidad de agente alquilante empleada. El
5 grado de sustitución influye en las propiedades de solubili-
dad del éter de hidroxialquilcelulosa. Los éteres de hidroxietilcelulosa adecuados se encuentran en el mercado, por ejemplo bajo la denominación de "Natrosol 250" (Hercules, Inc) en diferentes calidades que presentan diversas viscosidades en solución acuosa, medidas a concentraciones del 2 % o del 5 %. Así, por ejemplo, la hidroxietilcelulosa Natrosol M tiene una viscosidad Brookfield de 4500 a 6500 en solución al 2 % a 25°C.

10 Un ejemplo de un éter mixto soluble en agua es la carboximetilhidroxietilcelulosa, también habitualmente en forma de su sal sódica. Una forma adecuada de este material ha sido introducida en el mercado por la firma Hercules, Inc, bajo el nombre comercial de "CMHEC-37M"; su G.S. promedio es aproximadamente 0,3 grupos carboximetilo y 0,7 grupos hidroxietilo y tiene una viscosidad Brookfield comprendida entre 200 y 1000 centipoises en solución acuosa al 2 % a 25°C. Una calidad comercial diferente de la carboximetilhidroxietilcelulosa, conocida bajo el nombre de "CMHEC-43L", presenta un grado de sustitución promedio de 0,4 grupos carboximetilo y 0,3 grupos hidroxietilo y una viscosidad Brookfield comprendida entre 20 y 100 centipoises a una concentración del 2 % a 25°C.

25 Todos los tipos anteriores de éteres alquílicos de celulosa solubles en agua deben presentar grados similares de sustitución y polimerización. Así, un intervalo apropiado de pesos moleculares es el comprendido entre 500.000 y

30

1 3.000.000 aproximadamente. Un peso molecular más bajo no proporcionarí­a una viscosidad suficiente mientras que un peso molecular más alto aumentaría la viscosidad hasta un grado indeseable.

5 El aditivo actualmente preferido de acuerdo con la invención es un complejo de cloruro de circonilo e hidroxietilcelulosa y la práctica de la invención será ilustrada refiriéndonos a éste.

10 En lo que se refiere al cemento hidráulico, este puede ser cualquier cemento hidráulico Portland, aluminoso o pozolánico, siendo preferido el cemento Portland.

También puede incluirse como espesador una pequeña cantidad de bentonita, v.g. alrededor de 1 % a 3 %!

15 La adición de éteres de hidroxialquilcelulosa a las pastas de cemento para cementaciones de pozos está descrita en la patente estadounidense 3.483.007, pero no se utiliza ninguna sal de metal polivalente y no hay indicaciones de que sean comunicadas propiedades tixotrópicas a la pasta de cemento. En la patente estadounidense 3.378.070 se describe un complejo tenaz cauchífero de hidroxietilcelulosa y un ion metálico polivalente para formar un tapón tenaz y viscoso en una formación subterránea pero no se emplea cemento y no aparecen propiedades tixotrópicas.

25 El agua utilizada en esta invención puede ser cualquier agua fresca, preferiblemente agua que no esté contaminada de calcio o carbonatos. Se ha encontrado que las sales de calcio, como el cloruro cálcico, destruyen la estabilidad de algunos agentes espumantes que pueden ser opcionalmente incluidos para atrapar el aire contenido en el cemento. Tam-
30 bién se ha encontrado que los carbonatos producen un fraguado

1 instantáneo del cemento imprevisible, que es indeseable.

5 El agua utilizada en esta invención puede contener otros cloruros, como cloruro sódico y cloruro potásico, en cantidades de hasta alrededor del 10 % del peso del agua sin afectar adversamente a ninguna de las propiedades del cemento ligero.

10 El agua debe estar presente en la composición de esta invención a concentraciones comprendidas aproximadamente entre 23 % y 60 % del peso del cemento seco. Las concentraciones de agua inferiores a alrededor del 23 % del peso del cemento dan lugar a un cemento con resistencias inaceptablemente bajas. Se cree que esto es debido a que a una concentración de agua de alrededor del 23 % del peso del cemento, no hay agua suficiente para mojar todas las partículas del mismo.

15 Unas concentraciones de agua superiores a alrededor del 60 % del peso del cemento reducen considerablemente la resistencia del cemento fraguado y, por lo tanto, no son normalmente útiles en esta invención.

20 La concentración de agua preferida es alrededor del 30 % del peso del cemento. Se ha encontrado que esta concentración de agua da las máximas resistencias en el cemento fraguado.

25 La composición de esta invención también puede contener opcionalmente diversos auxiliares o aditivos, como los llamados densificadores o agentes reductores de la fricción o agentes dispersantes o una combinación de ambos para mejorar las propiedades de la mezcla, como es sabido en la técnica. El densificador, que puede ser un polímero como, por ejemplo, polivinilpirrolidona, sirve para provocar la reten-

30

1 ción de agua en la mezcla mientras que el agente dispersante
aumenta la fluidez y favorece el mojado de las partículas
de cemento por el agua. Esto hace posible utilizar proporcio-
5 nes menores de agua para formar la suspensión de cemento,
proporcionando con ello una mayor resistencia cementosa des-
pués de que la composición ha fraguado. Un tipo adecuado de
agente densificador-dispersante combinado es el descrito en
la patente estadounidense 3.359.225, publicada el 19 de Di-
ciembre de 1967, que se encuentra en el mercado bajo la de-
10 nominación CFR-2 y comprende una combinación de polivinilpi-
rrolidona y la sal sódica de un naftalensulfonato condensado
con formaldehído. Otros preparados útiles de este tipo son
los vendidos bajo los nombres comerciales de Lomar D, Tamol
SM y TIC.

15 Cuando se utilizan estos aditivos densificadores,
pueden estar presentes en la composición a concentraciones
comprendidas aproximadamente entre 0,5 % y 2 % del peso del
cemento. Unas concentraciones inferiores a alrededor del 0,5 %
del peso del cemento no ejercen un efecto dispersante signi-
20 ficativo. Se ha encontrado que las concentraciones superiores
a alrededor del 2 % del peso del cemento no aumentan el efec-
to dispersante por encima del proporcionado por un 2 %.

25 La concentración preferida de densificador es alre-
dedor de 0,75 % del peso de cemento. Esta concentración de
densificador hace posible una concentración de agua de alre-
dedor del 30 % del peso del cemento. Se ha encontrado que es-
ta concentración de agua proporciona las máximas resistencias
cementosas después de que la composición ha fraguado.

30 Con objeto de preparar una pasta tixotrópica de ce-
mentación de acuerdo con esta invención, se agita una canti-

1 dad predeterminada de agua mientras se agrega una mezcla se-
ca del cemento, la hidroxialquilcelulosa y la sal del metal
5 polivalente. La agitación se prosigue hasta que la pasta for-
ma una mezcla homogénea. Así, una pasta que contiene el adi-
tivo proporcionado por la reacción de cloruro de circonilo y
la hidroxietilcelulosa "Natrosol 250" tiene una viscosidad
inicial del orden de alrededor de 17 poises. La pasta está
10 lista para ser bombeada en el pozo y esto puede hacerse con
poca variación de la viscosidad. Cuando se interrumpe el pe-
riodo de bombeo, la viscosidad puede aumentar hasta un nivel
de alrededor de 75 a 100 poises dentro de unos 20 minutos.
Cuando se reanuda el bombeo, la viscosidad disminuye rápida-
mente haciendo que la pasta sea bombeable de nuevo. El deriva-
do de celulosa soluble en agua no ejerce ningún efecto adver-
15 so sobre el cemento.

El porcentaje de hidroxialquilcelulosa o de carboxi-
alquilcelulosa no es crítico y puede variar entre 0,10 % y
0,75 % del peso del cemento seco, aproximadamente, dependien-
do la concentración óptima en cualquier caso dado del tipo de
20 cemento y de la calidad del derivado éter celulósico utilizado.

El porcentaje de sal metálica empleado dependerá del
tipo de cemento, del tipo de éter celulósico y de las condi-
25 ciones del pozo pero normalmente estará comprendida aproxima-
damente entre 0,10 y 3,0 % del peso del cemento seco.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la
práctica de la invención pero no deben ser considerados limi-
tativos.

EJEMPLO 1

30 Se prepara una mezcla seca mezclando 100 partes en

1 peso de cemento Portland (API Clase H) con 0,25 partes
en peso de hidroxietilcelulosa "Natrosol 250" y 2,0 par-
tes en peso de cloruro de circonilo (oxicloruro de cir-
5 conio). La mezcla seca se agrega a 46 partes de agua
con intensa agitación y se continúa agitando hasta que
se obtiene una pasta homogénea. La viscosidad inicial
de esta pasta es 17 poises. La pasta se bombea en un po-
zo simulado durante 10 minutos sin que prácticamente
10 varíe la viscosidad. Cuando se interrumpe el bombeo, la
viscosidad aumenta a 75-100 poises dentro de un periodo
de 20 minutos pero al reanudar el bombeo, la viscosidad
disminuye rápidamente de nuevo de manera que la pasta
es bombeable una vez más. Esta secuencia se repite varias
15 veces hasta que la fase de cemento de la pasta se hidra-
ta y fragua. El tiempo de fraguado total es alrededor
de 2 horas.

EJEMPLO 2

20 Procediendo como en el Ejemplo 1, se realizaron
ensayos análogos utilizando dos partes en peso de ni-
trato de cromo, cromato de plomo o cloruro férrico.
Los resultados fueron esencialmente iguales.

25 El alcance de esta invención está especialmente
establecido en las reivindicaciones del apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se soli-
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1
5
10
1. Un método de cementación de pozos de petróleo, gas y similares, que consiste en mezclar en un medio alcalino una sal de un metal polivalente y un éter celulósico soluble en agua para producir un agente tixotrópico, mezclar dicho agente tixotrópico con agua y cemento para producir una pasta caracterizada por una viscosidad relativamente alta en reposo y una viscosidad baja en condiciones turbulentas, introducir dicha pasta en el citado pozo y dejar que la pasta fragüe.

15
2. Un método según la Reivindicación 1, donde el cemento es cemento Portland y el agente tixotrópico es un complejo formado por reacción de cloruro de circonio con hidroxietilcelulosa, siendo la viscosidad de la pasta de cemento del orden de 5 a 30 poises cuando se agita y del orden de 50 a 200 poises cuando está en reposo.

20
3. Un método según la Reivindicación 1, donde se utiliza además un agente densificador y un agente dispersante.

25
4. Un método según la Reivindicación 1, donde el cemento es un cemento hidráulico y el agente tixotrópico ha sido producido formando un complejo de una sal de un metal polivalente seleccionado entre el grupo formado por circonio, plomo, cromo, hierro férrico, hafnio, lantano e itrio y un éter celulósico soluble en agua seleccionado entre el grupo formado por hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa, hidroxietilcarboximetilcelulosa o combinaciones de las mismas.

30
5. Un método según la Reivindicación 4, donde el agente tixotrópico se forma complejando, en presencia del

1 cemento, una sal de un metal polivalente y un éter celulósico soluble en agua.

6. Un método según la Reivindicación 5, donde la sal de metal polivalente es una sal de circonio.

5 7. Un método según la Reivindicación 5, donde la sal de metal polivalente es una sal de plomo.

8. Un método según la Reivindicación 5, donde la sal de metal polivalente es una sal de cromo.

10 9. Un método según la Reivindicación 5, donde la sal de metal polivalente es una sal de hierro férrico.

10. Un método según la Reivindicación 5, donde la sal de metal polivalente es una sal de hafnio.

11. Un método según la Reivindicación 5, donde la sal de metal polivalente es una sal de lantano.

15 12. Un método según la Reivindicación 5, donde la sal de metal polivalente es una sal de itrio.

13. Un método según la Reivindicación 6, donde el éter celulósico soluble es carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa o combinaciones de las mismas.

20 14. Un método según la Reivindicación 7, donde el éter celulósico soluble es carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa o combinaciones de las mismas.

15. Un método según la Reivindicación 8, donde el éter celulósico soluble es carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa o combinaciones de las mismas.

25 16. Un método según la Reivindicación 9, donde el éter celulósico soluble es carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa o combinaciones de las mismas.

30 17. Un método según la Reivindicación 10, donde el éter celulósico soluble es carboximetilcelulosa, carboxietil

1 celulosa o combinaciones de las mismas.

18. Un método según la Reivindicación 11, donde el éter celulósico soluble es carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa o combinaciones de las mismas.

5 19. Un método según la Reivindicación 12, donde el éter celulósico soluble es carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa o combinaciones de las mismas.

10 20. Un método según la Reivindicación 6, donde la sal de circonio es cloruro de circonilo. y el éter celulósico soluble en agua está seleccionado entre el grupo formado por hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa, hidroxietilcarboximetilcelulosa o combinaciones de las mismas.

15 21. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN METODO DE CEMENTACION DE POZOS DE PETROLEO, GAS Y SIMILARES".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas -- mecanografiadas.

Madrid, 21 Febrero 1.976

BERNARDO UNGRIA

p.p.


25


30