

REPUBLICA DE COLOMBIA



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-197884- -00000-0000

Fecha: 2014-09-08 15:48:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 86

187

PATENTE INVENCION

EXPEDIENTE No. _____

Contiene los documentos relativos a la solicitud de Patente de invención de:

Título: NUEVOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN QUE
CONTIENEN NANOPARTÍCULAS PARA ATENUAR
LA PÉRDIDA DE FLUIDO

Solicitante: NFLUIDS INC.

De Calgary, Alberta, Canadá

Apoderado: MAURICIO JARAMILLO C.

Bogotá, D.C., Septiembre de 2014

WF- 7758



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-197884- -00000-0000

Fecha: 2014-09-08 15:48:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

radicación

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I		☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II	
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)				
Solicitud Internacional No.		PCT/CA2012/050075		Fecha	09/02/2012
Publicación Internacional No.		WO2013116920		Fecha	15/08/2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)				
NUEVOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS PARA ATENUAR LA PÉRDIDA DE FLUIDO					
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)				
C09K 8/03 (2006.01), C09K 8/36 (2006.01), C09K 8/42 (2006.01), E21B 21/00 (2006.01), E21B 33/03 (2006.01)					
5	SOLICITANTE (S) Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria				
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE		IDENTIFICACIÓN	TIPO
NFLUIDS INC.					
6	DATOS DEL SOLICITANTE				
DIRECCIÓN		3553-31 Street NW		No. TELÉFONO	
CIUDAD		Calgary		CORREO ELECTRÓNICO	
DEPARTAMENTO/ESTADO		Alberta		NACIONALIDAD O	
PAÍS DE RESIDENCIA		Canadá		LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria				
APELLIDOS		NOMBRES		NACIONALIDAD	
1. HUSEIN		Maen Moh'd		Canadá	
2. ZAKARIA		Mohammad Ferdous		Canadá	
3. HARELAND		Geir		Canadá	
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:					
8	DATOS INVENTOR (ES)				
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO		CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Canadá		Alberta		Calgary	239 Evanston View NW
2. Canadá		Alberta		Calgary	133-1340 University Drive NW
3. Canadá		Alberta		Calgary	18 Silver Springs Road NW
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)					
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.					
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO				
APELLIDOS		NOMBRES		IDENTIFICACIÓN	
JARAMILLO CAMPUZANO		MAURICIO		C.C.80.421.942 T.P.74.555	
DIRECCIÓN		Calle 67 NO. 7 – 35, oficina 1204		No. TELÉFONO 3192900 Ext. 240	
CIUDAD		Bogotá D.C.		CORREO ELECTRÓNICO apenaranda@gpzlegal.com	
PAÍS		Colombia		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO				

2

(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1.				
2.				
3.				
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento. Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro ☐				
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☒ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)				
17	ANEXOS			
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: 60 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 34 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 14 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.		Documentación Jurídica 9. ☐ Poderes, si fuera el caso. 10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.		

**NUEVOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS
PARA ATENUAR LA PÉRDIDA DE FLUIDO**

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a fluidos de perforación y en particular a fluidos de perforación con nanopartículas para atenuar la pérdida de fluido en formaciones subterráneas.

Antecedentes de la Invención

10 Los hidrocarburos tales como el petróleo y el gas, se recuperan de formaciones subterráneas a través de pozos perforados. El éxito de cualquier operación de perforación de pozos depende de muchos factores y uno de los más importantes es el fluido de perforación. Los fluidos de
15 perforación, también llamados lodos de perforación, se hacen circular desde la superficie a través de la cadena de perforación y se introducen al fondo del pozo de sondeo como fluido que sale a chorro de las boquillas de barrena y subsecuentemente se hace circular de nuevo hacia la
20 superficie a través del espacio anular entre la cadena de perforación y el pozo de sondeo. Los fluidos de perforación se formulan para enfriar y lubricar la barrena, para retirar los recortes del pozo, para prevenir el daño de la formación, para suspender los recortes y los materiales lastrantes
25 cuando se detiene la circulación, y para taponar la formación

permeable retardando el paso del fluido hacia la formación.

Las operaciones de perforación enfrentan grandes retos técnicos siendo el más notable la pérdida de fluido de perforación. La pérdida de fluido es también un problema para otros fluidos del pozo tales como fluidos pesados, fluidos de terminación y fluidos de estimulación. La pérdida de fluido de perforación es la pérdida parcial o completa del fluido hacia la formación durante la perforación. La pérdida de fluido, a su vez, impacta el costo de la perforación. En consecuencia, los fluidos de perforación y otros del pozo se formulan típicamente con materiales o aditivos de pérdida de circulación (LCM). La función principal del LCM es taponar la zona de pérdida en la formación, lejos de la superficie del pozo de sondeo de manera que la operación subsecuente no sufra de pérdidas de fluido adicionales. El LCM forma una barrera, tal como un tapón de filtro, que limita la cantidad del fluido de perforación que penetra la formación y previene la pérdida. En los pasados 10 años se han desarrollado nuevos materiales de pérdida de circulación. Sin embargo, estos materiales de pérdida de circulación no son suficientemente efectivos para cumplir su objetivo principal de eliminar la pérdida de fluido.

Frecuentemente es imposible reducir la pérdida de fluido con estos aditivos de pérdida de fluido tipo micro y macro debido a sus características fisio-químicas y

mecánicas. Un LCM con diámetros en el rango de 0.1 a 100 μM puede jugar un importante papel cuando la causa de la pérdida de fluido se presenta en formaciones porosas de 0.1 μM a 1 mm. Sin embargo, en la práctica, el tamaño de las aberturas de poro en formaciones tales como esquisto que pueden ocasionar pérdida de fluido se encuentra en el rango de 10 nm a 0.1 μm , y estos aditivos de pérdida de fluido tipo micro y macro más grandes no son efectivos para reducir la pérdida de fluido.

10 Se han utilizado nanopartículas en fluidos de pozo para numerosos propósitos.

La Patente de E.U. 3,622,513 (1971) se dirige a fluidos de perforación a base de aceite con propiedades de enlucido mejoradas y reducidas propiedades de pérdida de fluido en condiciones extremas de temperatura y presión de la perforación. Los fluidos de perforación contienen un material asfáltico y un agente de carga, comúnmente sulfato de bario que tiene un tamaño de partícula de 100 a 200 μm , lo cual da como resultado principalmente la formación del tapón de filtro para prevenir la pérdida de fluido hacia la formación. Los fluidos de perforación también contienen una pequeña cantidad de un material secundario de carga inerte al fluido y que tiene un tamaño de partícula de menos de 3 μm . Los materiales inertes preferidos para la fase secundaria de carga incluyen óxidos de metal tales como óxidos de hierro y

15
20
25

6
óxidos de titanio. Los fluidos mostraron alguna reducción del fluido. Sin embargo, las composiciones requirieron aditivos adicionales, tales como el material asfáltico, que se enlazan a las nanopartículas y actuaron como un relleno-
5 o argamasa entre las partículas a alta temperatura para reducir la pérdida de fluido. El fluido también puede contener otros aditivos de pérdida de circulación.

La Patente de E.U. 3,658,701 (1972) se dirige a un fluido de perforación a base de aceite que incluye un fluido
10 de perforación de emulsión invertida, que emplea óxidos particulares, tales como óxido de manganeso, para reducir la pérdida de fluido. El óxido se utiliza con constituyentes asfálticos. Los materiales asfálticos se unen al óxido de metal a alta temperatura y actuaron como un relleno-
15 las partículas para reducir la pérdida de fluido. Con la adición de MnO_2 , y el material asfáltico, la reducción de pérdida de fluido fue de aproximadamente 66% en comparación con la muestra de control a 300°F sustancialmente sin descomposición de la emulsión. La patente no describe el
20 tamaño de las partículas. Además, parece que el material asfáltico es necesario para obtener el beneficio de pérdida de fluido.

La Patente de E.U. 6,579,832 (2003) se dirige a un método para ajustar rápidamente la densidad de fluido de los
25 fluidos de perforación utilizando nanopartículas súper-

paramagnéticas. Las partículas fueron efectivas para cambiar el estado de densidad del fluido requerido para controlar las presiones sub-superficiales, y para preservar y proteger el orificio perforado hasta introducir y cementar una tubería de revestimiento. Las nanopartículas se dimensionaron entre 0.5 y 200 nm y se formaron en grupos teniendo un tamaño promedio de entre 0.1 y 500 μm . Los grupos se formaron incorporando las nanopartícula en una matriz de vidrio o cerámica. Se descubrió que los metales del grupo VIII Cd, Au y sus aleaciones proporcionan un excelente resultado en el ajuste de la densidad de fluido de manera irreversible. Se recuperó el 90% de las nanopartículas súper-magnéticas del fluido de perforación tratado proveniente de la ubicación en el fondo del pozo de sondeo mediante un campo magnético en la superficie dando como resultado el ajuste de la densidad del fluido de perforación dentro de un corto período de tiempo y la circulación de las nanopartículas magnéticas hacia el nivel de superficie para su reutilización en el fluido de perforación. Esta patente, sin embargo, no describe el uso de las nanopartículas para reducir la pérdida de fluido. Las nanopartículas controlaron solamente la densidad del fluido. Las nanopartículas se formaron en grupos en una matriz y requirieron un campo magnético externo para su recuperación.

La Solicitud de Patente de E.U. 2009/314549 (2009) consideró compuestos para reducir la permeabilidad de

formaciones de esquisto utilizando nanopartículas específicas en los fluidos de perforación. Mediante la identificación de los radios de cuello de poro de las muestras de esquisto, se seleccionaron las partículas finas que caben en los cuellos de poro durante el proceso de perforación y crean una superficie de esquisto no permeable. El lodo de la perforación fue un lodo a base de agua con nanopartículas teniendo un rango de tamaño de 1 a 500 nm seleccionadas de sílice, hierro, aluminio, titanio u otros óxidos e hidróxidos de metal y compuestas también de un agente activo de superficie. El fluido acuoso de perforación de pozos contenía entre aproximadamente 5 y 50 por ciento por peso, en base al peso de la fase acuosa y dio como resultado una reducción en la permeabilidad del esquisto, la cual dio como resultado una drástica reducción del agua absorbida y el potencial de colapso. La concentración mínima requerida para reducir la penetración del fluido fue de 10% por peso de nanopartículas y, en algunos casos, requirió altas concentraciones de nanopartículas de 41% por peso.

La aplicación de este fluido concernió a la reducción del cuello del nanoporo más que a la reducción de la pérdida general del fluido que puede presentarse en poros tipo macro, micro y nano. La reducción de la permeabilidad y la obstrucción del cuello de poro requiere que las partículas de fluido interactúen con los poros internamente. Esto

bloquea el canal del poro y puede ocasionar daños a la formación que reducirán o interrumpirán la producción de petróleo y gas. Además, la reducción de la permeabilidad tomó un tiempo más largo con mayor cantidad de nanopartículas de sílice. Sería más preferible obstruir el poro externamente y evitar la reducción de la permeabilidad y el daño a la formación.

Los fluidos de perforación en base acuosa requieren generalmente una concentración más alta de nanopartículas que otros tipos de fluidos de perforación. También requieren aditivos adicionales tales como surfactantes para estabilizar las nanopartículas en el sistema de fluido mientras otros fluidos basados, tales como los fluidos de perforación en emulsión invertida, no necesitan incluir otros aditivos para dispersar completamente las nanopartículas. Las nanopartículas que tienen un grupo hidroxilo tienden a aglomerarse más rápido en fluidos de base acuosa. Esta aglomeración ocasiona bajas dispersiones y la adición de surfactantes reduce este problema. La baja dispersión a su vez ocasiona pérdida de fluido incluso después de la adición de las nanopartículas. Asimismo, las suspensiones floculadas o bajamente dispersas forman sedimentos más voluminosos. El tapón de filtro resultante no es tan denso e impermeable en comparación con el formado a partir de una suspensión estable. En consecuencia, el uso de nanopartículas en

fluidos de base acuosa muestra poco acerca de su uso en fluidos no de base acuosa tales como las emulsiones invertidas. Esta publicación tampoco consideró las condiciones de alta temperatura y alta presión.

5 Una publicación relacionada es "Use of Nanoparticles for Maintaining Shale Stability" (Uso de nanopartículas para mantener la estabilidad del esquisto) (2009). También describe el uso de nanopartículas en un fluido de perforación acuoso para la reducción del cuello del
10 nanoporo. Se descubrió que el 5% por peso de las nanopartículas en el fluido fue menos efectivo y que el nivel mínimo de las nanopartículas fue de al menos 10% por peso. También probó niveles más altos de 29% por peso y de 41% por peso. La publicación concluye que fueron preferibles
15 cantidades más altas de nanopartículas para lograr la reducción del cuello del nanoporo. Esta publicación no expone la reducción de la pérdida de fluido de perforación hacia la formación.

La Patente de E.U. 7,559,369 (2009) se dirige a una
20 composición para un fluido de tratamiento de pozos y específicamente a una composición de cementación de pozos y a un método para cementar una formación subterránea. La composición de cementación comprende cemento, agua y al menos una nanopartícula encapsulada seleccionada del grupo que
25 consiste de particulados de nano-sílice, nano-albúmina, nano-

óxido de zinc, nano-boro, nano-óxido de hierro y combinaciones de los mismos. Las nanopartículas tienen un tamaño de partícula en el rango de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm y se encuentran presentes en una cantidad en el rango de aproximadamente 1% a aproximadamente 25% por peso. Estas reducen el tiempo de fraguado del cemento e incrementan la resistencia mecánica del cemento resultante. Esta patente no muestra nada acerca del uso de nanopartículas como materiales de pérdida de circulación en fluidos de perforación y sus efectos en la pérdida de fluido hacia la formación.

La Solicitud de Patente de E.U. 2011/59871 (2010) se refiere a un fluido de perforación que incluye grafeno y grafenos en nanoplaquetas químicamente convertidos con grupos funcionales. El grafeno comprendió de aproximadamente 0.001% a aproximadamente 10% en volumen del fluido de perforación. Las láminas de grafeno químicamente convertido funcionalizado fueron de aproximadamente 1.8 a aproximadamente 2.2 nm de grosor. Un Whatmann 50 permitió el paso de algo del óxido de grafeno a través del filtro. Las nanopartículas pasan a través del papel filtro junto con el filtrado lo cual puede bloquear la interporosidad de la roca y crear daños a la formación. Esto puede dar como resultado un daño a la permeabilidad y por tanto conducir a una reducción en la producción de petróleo y gas.

La Solicitud de Patente de E.U. 2009/82230 (2009) se refiere a un fluido de tratamiento de pozos de base acuosa, incluyendo fluidos de perforación, que contiene un aditivo de viscosidad. El aditivo tiene nanopartículas de carbonato de calcio con un tamaño medio de partícula menor que o igual a 1 μm . La cantidad utilizada de nanopartículas de carbonato de calcio en el fluido de perforación fue de aproximadamente 20% por peso. Las nanopartículas utilizadas en el fluido de tratamiento de pozos tuvieron la capacidad de ser suspendidas en el fluido con ayuda de un agente polimérico de viscosidad. La adición de las nanopartículas alteró la viscosidad del fluido. Las nanopartículas suspendidas en un fluido de tratamiento de pozos incluso a una temperatura alta como 350°F exhibieron típicamente un hundimiento (propiedades de suspensión inapropiadas) no mayor que aproximadamente 8%. Los cambios en la viscosidad de un fluido con la adición de nanopartículas son muy conocidos. Sin embargo, incluso con la alta cantidad de nanopartículas agregadas a la formulación del fluido, no se reporta ningún valor de pérdida de fluido.

La Patente de E.U. 2011/162845 describe un método para dar mantenimiento a una perforación. Éste introduce una composición de pérdida de circulación en una zona de pérdida de circulación para reducir la pérdida de fluido hacia la formación. La composición de pérdida de circulación

comprendió cemento Portland en una cantidad de aproximadamente 10% por peso a aproximadamente 20% por peso (de la composición de pérdida de circulación), nanopartículas y en particular nano-sílice en una cantidad de aproximadamente 0.5% por peso a aproximadamente 4% por peso y 5 teniendo un tamaño de partícula de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm, sílice amorfo en una cantidad de aproximadamente 5% por peso a aproximadamente 10% por peso, arcilla sintética en una cantidad de aproximadamente 0.5% por 10 peso a aproximadamente 2% por peso, carbonato de calcio dimensionado en sub-micras en una cantidad de aproximadamente 15% por peso a aproximadamente 50% por peso y agua en una cantidad de aproximadamente 60% por peso a aproximadamente 75% por peso. Las composiciones de pérdida de circulación 15 desarrollaron rápidamente una resistencia a la gelificación estática y permanecieron sin capacidad de bombeo durante al menos aproximadamente 1 día. La muestra se observó gelificada mientras estuvo estática pero regresó al estado líquido a la aplicación de cizallamiento.

20 Los aditivos de pérdida de circulación se forman con una mezcla de nano-componentes y cemento para reducir el tiempo de fraguado para la formación del tapón de lodo y el desarrollo de la resistencia a la gelificación. Sin embargo, se requieren altas cantidades de las nanopartículas con el 25 cemento para desarrollar la formación del tapón de lodo y la

resistencia a la gelificación.

En consecuencia existe la necesidad de un aditivo para fluidos de perforación para reducir de manera efectiva la pérdida de fluido hacia la formación, para la formación de
5 tapones de filtro delgados, para prevenir el daño a la formación, y que no afecte las características del fluido de perforación.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención supera al menos una
10 desventaja de los fluidos de la técnica anterior.

En particular, la presente invención se dirige a fluidos de tratamiento de pozos y, en particular, a fluidos de perforación, fluidos pesados, fluidos de pre-estimulación y fluidos de terminación que tienen nanopartículas. Estas
15 nanopartículas actúan como un material de pérdida de circulación para reducir o prevenir la pérdida de fluido hacia la formación. En un aspecto preferido, la invención se dirige a fluidos de perforación de emulsión invertida que tienen nanopartículas como material de pérdida de circulación
20 para reducir la pérdida de fluido hacia la formación. Las nanopartículas son preferentemente nanopartículas de hidróxido, óxido, sulfato, sulfuro y carbonato. Las nanopartículas se encuentran presentes en el fluido en bajas cantidades. Como resultado, las nanopartículas no alteran
25 significativamente las otras características del fluido.

En un aspecto adicional de la invención, la presente invención se dirige a nuevos métodos ex situ e in situ para preparar los fluidos de perforación que contienen nanopartículas.

5 En una modalidad, la invención proporciona un fluido de pozo que contiene nanopartículas que comprende un fluido base a aproximadamente 5% por peso o menos de nanopartículas. Las nanopartículas actúan como agentes de pérdida de fluido para reducir o prevenir la pérdida de
10 fluido hacia una formación subterránea. Preferentemente, el fluido de pozo es fluido de perforación, fluido pesado, fluido de terminación o fluido de pre-estimulación.

En una modalidad adicional, la invención proporciona un uso para el fluido que contiene nanopartículas
15 para reducir o prevenir la pérdida de fluido hacia una formación subterránea. Preferentemente, el fluido es un fluido de perforación, y la pérdida de fluido se previene o se reduce durante la perforación de un pozo en la formación.

En una modalidad adicional, la invención
20 proporciona un método para producir el fluido de pozo que contiene nanopartículas formando las nanopartículas ex situ, que comprende las etapas de proporcionar soluciones precursoras de base acuosa para formar las nanopartículas, mezclar las soluciones precursoras bajo alto cizallamiento, y
25 agregar la solución precursora mezclada al fluido de pozo

para formar el fluido que contiene nanopartículas, en donde las nanopartículas actúan como material de pérdida de fluido para reducir la pérdida de fluido en una formación subterránea.

5 En una modalidad adicional, la invención proporciona un método para producir el fluido de pozo que contiene nanopartículas formando las nanopartículas in situ, que comprende las etapas de proporcionar soluciones precursoras de base acuosa para formar las nanopartículas,
10 agregar las soluciones precursoras al fluido de pozo y someter el fluido a mezclado y cizallamiento para formar el fluido que contiene nanopartículas, en donde las nanopartículas actúan como un material de pérdida de fluido para reducir la pérdida de fluido en una formación
15 subterránea.

Las características y ventajas de la presente invención serán aparentes para los expertos en la técnica y se describen más adelante en mayor detalle con referencia a modalidades específicas.

20 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Las modalidades de la invención se describirán con referencia a las figuras que ilustran aspectos de la invención pero no deben considerarse limitantes, en las cuales:

25 La Figura 1 es una representación esquemática del

esquema ex situ de la preparación de las nanopartículas y el fluido de perforación a base de nanopartículas;

La Figura 2 es una representación esquemática del esquema in situ de la preparación de las nanopartículas y el
5 fluido de perforación a base de nanopartículas;

La Figura 3 es un patrón del difractograma de rayos X de las nanopartículas preparadas ex situ;

Las Figuras 4a) a c) son fotografías TEM y la distribución del tamaño de partícula correspondiente para
10 nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ex situ;

Las Figuras 5a) a d) muestran imágenes SEM del tapón de lodo a) sin nanopartículas (SE); b) sin nanopartículas (BSE); c) nanopartículas in situ (SE) y d) nanopartículas in situ (BSE);

15 Las Figuras 6a) y b) muestran elementos que contienen el tapón de lodo sin nanopartículas y b) el tapón de lodo con nanopartículas de datos EDAX;

Las Figuras 7a) a c) muestran una evaluación de estabilidad del fluido de perforación a base de
20 nanopartículas;

Las Figuras 8a) y b) muestran el comportamiento de reología del fluido de perforación, 90 aceite: 10 agua (v/v), con a) LCM y nanopartículas producidas mediante métodos tanto ex situ como in situ y b) solamente con nanopartículas
25 producidas mediante métodos tanto ex situ como in situ;

Las Figuras 9a) y b) muestran el comportamiento de resistencia a la gelificación del fluido de perforación 90 aceite:10 agua (v/v) con a) LCM y nanopartículas producidas mediante métodos tanto ex situ como in situ y b) solamente con nanopartículas producidas mediante métodos tanto ex situ como in situ;

La Figura 10 muestra la vida en anaquel de muestras del fluido de perforación utilizando el comportamiento de reología;

10 La Figura 11 muestra el efecto de envejecimiento de muestras del fluido de perforación utilizando el comportamiento de resistencia a la gelificación;

La Figura 12 muestra el tapón de lodo antes y después de la adición de las nanopartículas;

15 La Figura 13 muestra la pérdida de fluido API de diferentes muestras del fluido de perforación sin utilizar LCM;

La Figura 14 muestra la reducción de pérdida de fluido de los filtrados del fluido de perforación a alta temperatura y alta presión;

La Figura 15 muestra el tapón de filtro del fluido de perforación a alta temperatura y alta presión;

La Figura 16 muestra el efecto de cizallamiento en el control de la pérdida de fluido;

25 La Figura 17 muestra la calidad de lodos de

perforación no mezclados y mezclados;

La Figura 18 muestra el efecto de arcillas organofílicas en el control de la pérdida de fluido;

La Figura 19 muestra las evaluaciones de
5 estabilidad del fluido de perforación que contiene nanopartículas para 4 fluidos de perforación adicionales que contienen nanopartículas; y

La Figura 20 muestra el tapón de filtro del fluido de perforación que contiene nanopartículas para 4 fluidos de
10 perforación adicionales que contienen nanopartículas.

DESCRIPCIÓN DE LAS MODALIDADES DE LA INVENCION

La presente invención es un método económico y efectivo de control de la pérdida de circulación. El uso de las nanopartículas en los fluidos del pozo prevendrá o
15 reducirá la pérdida de fluido hacia la formación en comparación con un fluido sin materiales de pérdida de circulación.

Los fluidos que contienen nanopartículas tienen una o más de las siguientes ventajas. Los fluidos que contienen
20 nanopartículas reducen la pérdida de fluido hacia la formación en comparación con los fluidos sin las nanopartículas. Las nanopartículas forman un tapón de filtro delgado y firme en la formación. Éstas ocasionan mínimo daño a la formación. Son estables a temperaturas extremadamente
25 altas. Las nanopartículas se encuentran presentes en los

fluidos a bajas concentraciones y pueden utilizarse sin otros materiales de pérdida de circulación. Las nanopartículas pueden formarse ex situ o in situ en el fluido. Esto da como resultado ahorros en tiempo y costos. Debido a que se pierde
5 menos fluido hacia la formación, el costo del fluido es más bajo. Las nanopartículas dan como resultado menor torque y arrastre, incrementando así el alcance de extensión del pozo. Debido a que se utiliza una concentración de nanopartículas más bajas, existe un daño menor a la formación, ningún cambio
10 significativo a las características del fluido, y un incrementado índice de productividad. Las nanopartículas también pueden ser efectivas para reducir la pérdida de fluido en ambientes tanto de baja temperatura como de baja presión y en ambientes tanto de alta temperatura como de alta
15 presión.

El fluido base de la presente invención puede ser un fluido de terminación de pozo y preferentemente es un fluido de perforación, un fluido pesado, un fluido de pre-estimulación, o un fluido de terminación. Más
20 preferentemente, es un fluido de perforación y, en particular, un fluido de perforación de emulsión invertida. Estos fluidos, y en particular los fluidos de perforación, son muy conocidos en la técnica.

Los fluidos de perforación son preferentemente
25 fluidos de emulsión invertida. Las emulsiones de perforación

a base de hidrocarburos contienen una gran cantidad, i.e., 95%, de un material a base de hidrocarburos (petróleo) como la fase continua de la emulsión. El resto de la emulsión es una cantidad menor de una fase acuosa como la fase discontinua de la emulsión. Las emulsiones invertidas son un tipo de emulsiones de agua en aceite que utilizan materiales a base de hidrocarburos pero que contienen cantidades menores del material a base de hidrocarburos en la fase continua y cantidades mayores de la fase discontinua acuosa en comparación con otros fluidos a base de hidrocarburos.

Los fluidos de perforación pueden contener numerosos aditivos comunes tales como agentes de carga, emulsionantes, agentes de formación, etc. Las nanopartículas se seleccionan de manera que no afecten las otras características de los fluidos de perforación.

Las nanopartículas (NPs) actúan como un material de pérdida de circulación (LCM) en virtud de su dominio de tamaño, propiedades hidrodinámicas y potencial de interacción con la formación. Las nanopartículas se seleccionarán de acuerdo con el fluido de pozo específico, la formación, las presiones y temperaturas del fondo del pozo de sondeo, y otros parámetros del pozo y de operación.

Las nanopartículas se seleccionan preferentemente de hidróxidos de metal, e.g., hidróxido de hierro, óxidos de metal, e.g., óxido de hierro, carbonatos de metal, e.g.,

carbonato de calcio, sulfuros de metal, e.g., sulfuro de hierro y sulfato de metal, e.g., sulfato de bario. Más preferentemente, son hidróxidos de metal tales como hidróxido de hierro. En algunos casos, las nanopartículas específicas
5 pueden formarse bajo las condiciones de la formación. Por ejemplo, el hidróxido de hierro puede convertirse en óxido de hierro bajo condiciones de alta temperatura y alta presión. Si las nanopartículas seleccionadas son nanopartículas de sulfuro o sulfato, pueden actuar como el material de carga
10 adicional al material de pérdida de circulación.

Se consideraba previamente que se requerían altas cantidades de nanopartículas, en combinación con otros LCM y/o materiales asfálticos, para reducir la pérdida de fluido. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que niveles muy
15 bajos de nanopartículas en el fluido de perforación reducirán sustancialmente la pérdida de fluido hacia la formación, incluso sin que se encuentre presente otro LCM. El uso de las nanopartículas en los fluidos da como resultado una capa fina, delgada, impermeable de partículas que forman un tapón
20 de filtro de buena calidad en la pared de la perforación. Este tapón de filtro reduce la pérdida de fluido hacia la formación. El tapón de filtro se forma incluso con bajas concentraciones de nanopartículas.

Las nanopartículas se encuentran presentes en el
25 fluido base en cantidades por debajo de aproximadamente 5%

por peso, más preferentemente por debajo de aproximadamente 4% por peso, más preferentemente por debajo de aproximadamente 3% por peso, incluso más preferentemente por debajo de aproximadamente 1% por peso. Cantidades adicionales preferidas de las nanopartículas en el fluido se encuentran entre aproximadamente 0.5% por peso y aproximadamente 1%, preferentemente entre aproximadamente 0.6% por peso y aproximadamente 1% por peso, y de mayor preferencia en una cantidad entre aproximadamente 0.74% por peso y aproximadamente 1% por peso. Debido a que la cantidad de nanopartículas es baja, generalmente no se requieren otros aditivos para estabilizar las partículas aunque en algunos fluidos de perforación a base de agua, pueden requerirse surfactantes o aditivos poliméricos. Además, las nanopartículas no se aglomeran en el fluido incluso después de varias semanas.

Preferentemente las nanopartículas tienen un tamaño de partícula en el rango de 1 a 300 nm, más preferentemente de 1 a 120 nm e incluso más preferentemente la mayoría o muchas de las nanopartículas tienen un tamaño de partícula en el rango de 1 a 30 nm. Más preferentemente, sustancialmente todas las nanopartículas tienen un tamaño de partícula en el rango de 1 a 30 nm.

Los tamaños de partícula de las nanopartículas no se limitan a estos rangos específicos. El tamaño de

partícula variará de acuerdo con el fluido de perforación de emulsión invertida. Las gotas de agua en la emulsión invertida del fluido de perforación proporcionan control sobre los tamaños de partícula y por tanto los tamaños de las nanopartículas pueden variar de acuerdo con el diámetro de los depósitos de agua en la emulsión invertida. Cualquier surfactante en el fluido influirá también en el tamaño de las nanopartículas debido a que los surfactantes retienen estrechamente los depósitos de agua en la fase oleosa.

10 Un beneficio del uso de bajas concentraciones de nanopartículas es que las nanopartículas no afectan significativamente otras características del fluido. En particular, después de la adición de las nanopartículas, no debería haber ningún cambio significativo en la gravedad específica, la viscosidad aparente, el pH o el peso del lodo del fluido. Tampoco habrá ningún cambio significativo en la reología del fluido.

20 El uso del fluido de perforación que contiene nanopartículas de la presente invención dio como resultado una reducción significativa en la pérdida de fluido hacia la formación. En formaciones a baja presión y baja temperatura (LPLT), la pérdida de fluido podría reducirse por tanto como 70% cuando se utiliza un fluido de perforación con LCM con nanopartículas formadas ex situ y tanto como 80% cuando se utiliza un fluido de perforación con LCM y nanopartículas

formadas in situ, en comparación con los fluidos de perforación sin LCM o nanopartículas. Las referencias previas utilizaron tanto como 30% por peso de nanopartículas y se descubrió que la reducción de pérdida de fluido fue menor que 40%. Ver, Amanullah et al., (2011) y Srivatsa (2010). Cabe destacar que el uso previo de nanopartículas de óxido/hidróxido de hierro dio como resultado una reducción de pérdida de fluido menor al 7%. En formaciones a alta presión y alta temperatura, la pérdida de fluido utilizando la presente invención se redujo por más del 50% con LCM y nanopartículas ex situ y tanto como 60% con LCM y nanopartículas in situ, en comparación con el fluido de perforación sin LCM o nanopartículas.

Las nanopartículas en el fluido de perforación no ocasionan un daño significativo a la formación. Éstas tapan los poros en la formación de manera externa para reducir la pérdida de fluido más que internamente, evitando así el daño a la formación. Las nanopartículas controlan la salida a chorro y la pérdida de fluido hacia la formación y por tanto controlan el daño a la formación. Éstas forman un tapón de lodo delgado, no erosionable e impermeable. Pequeñas partículas de altas concentraciones pueden formar un puente a través del cuello de poro. Partículas más pequeñas se agregan alrededor de unas más grandes y llenan los espacios más pequeños y tapan de manera efectiva los espacios del

poro.

El uso de nanopartículas también puede reducir la concentración de sólidos total. El uso de las nanopartículas para producir mejor control de la pérdida de fluido significa
5 que no son necesarias altas cantidades de arcillas en el fluido. Esto también evita el daño a la formación lo cual disminuye la tasa de penetración.

La presente invención también incluye el uso de estos fluidos que contienen nanopartículas como un fluido de
10 tratamiento pre-estimulación. Las nanopartículas generarán un sellador casi perfecto desde la perforación hasta la formación. Al retirar el tapón de filtro en secciones seleccionadas de la perforación, puede llevarse a cabo la estimulación de manera selectiva ya sea mediante fracturación
15 hidráulica o para tratamientos con ácido.

El fluido de perforación que contiene nanopartículas puede utilizarse en una variedad de formaciones. Sin embargo, se utiliza preferentemente en formaciones con tamaños de poro más pequeños, y de mayor
20 preferencia en formaciones de esquisto que tienen aberturas de poro más pequeñas que 100 μm . También es preferido en formaciones naturalmente fracturadas debido a que tiene una capacidad de acumulación de puentes con otros fluidos.

En un aspecto adicional de la invención, la
25 presente invención se dirige a un método para producir el

fluido que contiene nanopartículas. El fluido puede producirse utilizando un proceso ya sea in situ o ex situ. Se prefiere el proceso in situ.

Las nanopartículas pueden formarse y suspenderse in situ en el fluido de perforación. Esto elimina la necesidad de preformar las nanopartículas. En este método, se preparan precursores de las nanopartículas, preferentemente como soluciones acuosas. La selección de los precursores apropiados se encuentra dentro del conocimiento común en este campo, de acuerdo con la nanopartícula deseada. Las soluciones precursoras se agregan al fluido de perforación preparado y se mezclan. Se aplica cizallamiento al fluido de perforación para asegurar el mezclado de los precursores de nanopartículas y completar la formación de las nanopartículas en el fluido de perforación.

Se considera que este método in situ utiliza los depósitos de agua dispersos del fluido de perforación de emulsión invertida como nano-reactores para formar las nanopartículas. Los resultados siguientes más adelante en esta descripción muestran que las nanopartículas formadas in situ pueden proporcionar mejorada reducción de la pérdida de fluido sobre fluidos que tienen nanopartículas formadas ex situ.

En el proceso ex situ, las nanopartículas se forman a partir de sus precursores. Los precursores,

preferentemente en soluciones precursoras acuosas, se mezclan y se aplican a alto cizallamiento. Las nanopartículas formadas se agregan entonces al fluido de perforación preparado. El fluido y las nanopartículas se mezclan.

5 En ambos procesos, ya sea in situ o ex situ, el mezclado y la aplicación de cizallamiento se aplican antes del almacenamiento del fluido de perforación para evitar la formación de ojos de pez.

10 En un ejemplo del método ex situ, se forma un fluido de perforación de emulsión invertida que tiene un hidróxido de hierro (III) como el material de pérdida de circulación, en donde el fluido tiene menor pérdida de fluido en una operación de perforación. El fluido se forma mediante las etapas de solubilizar una cantidad deseada de un polvo de
15 cloruro y hierro (III) anhidro, agregar una cantidad estequiométrica de gránulos de hidróxido de sodio, mezclar la solución preferentemente a 25°C, recuperar las nanopartículas de hidróxido de hierro (III) y formar una solución acuosa en volumen de nanopartículas, mezclar la solución de
20 nanopartículas en el fluido de perforación de emulsión invertida en una mezcla para formar el fluido de perforación que contiene nanopartículas. Las nanopartículas resultantes de hidróxido de hierro (III) preparadas ex situ se caracterizaron utilizando difracción de polvo con rayos X
25 (XRD) y microscopia de electrón de transmisión (TEM).

En un ejemplo del método in situ, las nanopartículas de hidróxido de hierro (III) se prepararon dentro del fluido de emulsión invertida, comenzando desde los precursores de FeCl_3 y NaOH . Las partículas in situ se

5 caracterizaron después de su recolección en el tapón de filtro utilizando microscopia de electrón de escaneo (SEM). Los resultados de la prueba API preliminar indicaron que se había logrado un óptimo control de la pérdida de fluido utilizando el fluido de perforación que contiene

10 nanopartículas. Además, al nivel de las nanopartículas agregadas, de aproximadamente 1% por peso, no se observó ningún impacto en la gravedad específica del fluido de perforación, en la viscosidad aparente ni en el pH.

1. Muestras del Fluido de Perforación

15 La emulsión invertida se suministró por una compañía de fluido de perforación a base de Calgary. Se probó una mezcla de los fluidos de perforación, es decir, 90 aceite: 10 agua (v/v). Las composiciones de fluido de perforación de emulsión invertida se muestran en la Tabla 1.

20 El contenido de LCM, principalmente gilsonita, del fluido de perforación se fijó a 1.6% por peso. En un ejemplo, no se utilizó LCM. La concentración de nanopartículas se mantuvo a 0.74% por peso para las partículas preparadas in situ y ex situ.

25 Tabla 1: Composiciones de muestras del fluido de

perforación

5

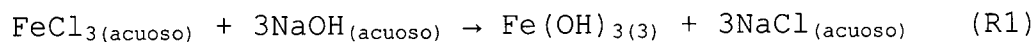
Aceite: Agua (v/v) = 90:10
Aceite Base = Aceite hidrotratado bajo en aromáticos
Salmuera = 30% Cloruro de Calcio
Arcillas Organofílicas = 15 kg/m ³
Limo Caliente = 35 kg/m ³
Emulsionante Primario = 10 l/m ³
Emulsionante Secundario = 5 l/m ³

2. Preparación de nanopartículas de Fe(OH)₃ y del fluido de perforación que contiene nanopartículas

Se prepararon nanopartículas de hidróxido de hierro
 10 (III) mediante una reacción acuosa entre FeCl₃ y NaOH a una temperatura y a una tasa de mezclado especificadas de acuerdo con la siguiente reacción. Las partículas de Fe(OH)₃ producidas se recolectaron y sus identidades se confirmaron utilizando XRD y se determinó su distribución de tamaño de
 15 partícula utilizando TEM.

Preparación ex situ: Se prepararon nanopartículas de hidróxido de hierro primeramente solubilizando la cantidad específica de polvo de cloruro de hierro (III) anhidro (grado de laboratorio, Fisher Scientific Company, catálogo # I89-
 20 500, Toronto, Canadá) en 2 ml de agua desionizada para proporcionar la concentración final de 2.5 M seguido por la adición de una cantidad estequiométrica de gránulos de NaOH₍₃₎ (Fisher Scientific Company, Toronto, Canadá) bajo 200 rpm de mezclado y a 25°C. El color de la solución acuosa se volvió
 25 café rojizo señalando la formación del precipitado de

$\text{Fe}(\text{OH})_{3(3)}$ de acuerdo con la reacción (R1).



Las partículas se recuperaron, parte se secó para caracterización y el resto se mezcló con el fluido de perforación de emulsión invertida en forma de mezcla como se muestra en la Figura 1. Los fluidos se mezclaron y se aplicó cizallamiento para lograr una mezcla homogénea utilizando un mezclador Hamilton Beach.

Preparación in situ: Esta síntesis de nanopartículas siguió el método de dos microemulsiones para la síntesis de nanopartículas. Se agregó 1 ml de 5 M de $\text{FeCl}_{3(\text{acuoso})}$ a 250 ml del fluido de perforación y en un vial separado se agregó 1 ml de 16 M de $\text{NaOH}_{(\text{acuoso})}$ a 250 ml del fluido de perforación. Los dos viales se mezclaron durante la noche a 200 rpm y a 25°C como se muestra en la Figura 2.

Se prepararon dos muestras de control, una conteniendo el $\text{FeCl}_{3(\text{acuoso})}$ en el fluido de perforación y otra conteniendo el $\text{NaOH}_{(\text{acuoso})}$ en el fluido de perforación. Las muestras se dejaron mezclar durante la noche a 200 rpm y a 25°C. Cabe destacar que no se observó ninguna separación de fase en los fluidos que contienen nanopartículas así como en las muestras de control, incluso durante un período de 6 semanas.

3. Métodos y técnicas de caracterización

Caracterización de partícula: Las nanopartículas de

Fe(OH)₃ preparadas ex situ se caracterizaron utilizando XRD. Las nanopartículas preparadas in situ se caracterizaron utilizando SEM después de su recolección en el tapón de filtro. Para las partículas preparadas ex situ, la
5 suspensión coloidal acuosa se centrifugó primero a 5000 rpm para recuperar las nanopartículas seguido por un lavado varias veces con agua desionizada. Las partículas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas. Las partículas secas se trituraron utilizando pastel y mantel
10 antes de introducirse a un sistema de difracción Ultima II Multipurpose con radiación de Cu K α operando a 40 KV y 44 mA (Rigaku Corp., TX). Se utilizó el software JADE para identificar la estructura. Se determinó a distribución del tamaño de partícula recolectando fotografías de microscopia
15 de electrón de transmisión en un Phillips Tecni TEM (voltaje de 200 KV) equipado con una cámara de escaneo lento. Las partículas trituradas se dispersaron en metanol y una gota de la dispersión en metanol se depositó en una rejilla de cobre cubierta con carbono y se dejó secar durante la noche antes
20 de poder recolectar las imágenes TEM.

Medición del tamaño de gota de la emulsión de agua en aceite: Se prepararon muestras con emulsionante primario utilizando la misma composición de 10% por volumen de agua a 90% por volumen de aceite como la muestra de fluido de
25 perforación excepto que se excluyeron los sólidos. El

diámetro de gota de agua se midió utilizando un microscopio Morphology G3 (Malvern Instruments Inc. EUA).

Caracterización del fluido de perforación: Se midieron las propiedades de filtración de los diferentes
5 fluidos de perforación de acuerdo con la prueba API de 30 minutos. Los datos se recolectaron utilizando una prensa de filtro FANN estándar (Fann Modelo 300 LPLT (100 psi y 25°C), Fann Instrument Company, EUA) y papel filtro (Fann Instrument Company, EUA). Un volumen de 500 ml del fluido de
10 perforación se vació en la taza de la prensa de filtro y se aplicó una presión de 100 ± 5 psi a través de un cilindro de suministro de CO₂ a temperatura ambiente de 25°C. El volumen del permeado se reportó después de 2.5 minutos y a 30 minutos a partir de la lectura del cilindro graduado. Se prepararon
15 tres réplicas para cada muestra y se reporta en las tablas un intervalo de seguridad de 95%. La finura del tapón de filtro final se reportó a través de observación visual, mientras el grosor se midió utilizando un calibrador digital (Calibradores digitales electrónicos 0-6' TTC modelo # T3506,
20 Canadá). El contenido de hierro y calcio en el filtrado se determinó mediante plasma acoplado inductivamente (ICP) (IRIS Intrepid IIXDL, ThermoInstruments Canada Inc., Mississauga, ON, Canadá). El contenido de hierro del filtrado se correlaciona con las nanopartículas que escapan al proceso de
25 filtración.

El efecto de las nanopartículas en las características del fluido de perforación se determinó como sigue: Se utilizó un balance de lodos Fann Modelo 140 (Fann Instrument Company, EUA) para medir la densidad del lodo en presencia y ausencia de nanopartículas. Se tomaron precauciones a fin de eliminar cualquier error debido al atrapamiento de aire. Las mediciones del pH se llevaron a cabo utilizando un papel de pH (0 a 14) (VWR international, Catálogo # 60775-702 Edmonton, Canadá). Se utilizó un viscosímetro giratorio Fann 35 (Fann Instrument Company, EUA) para medir las características de cizallamiento del fluido de perforación a seis velocidades diferentes. Un volumen de aproximadamente 500 ml del fluido se vació en la taza del viscosímetro y el lodo se cizalló a una tasa constante entre un plomo interior y una camisa calibradora exterior. El sistema se dejó girar a ciertas rpm hasta lograr la lectura en estado estable durante 5 minutos. Las lecturas se tomaron a 600, 300, 200, 100, 6 y 3 rpm y se anotaron. Los experimentos se condujeron a temperatura ambiente de 25°C. Las dimensiones del plomo y el rotor se seleccionaron de tal manera que la lectura del dial en el viscosímetro fuera equivalente a la viscosidad aparente en centipoises a una velocidad de rotor de 300 rpm. Las viscosidades aparentes para todas las velocidades de rotor se calculan utilizando la ecuación (E1) siguiente.

Viscosidad aparente/efectiva, $\mu_a = 300 \left(\frac{\theta}{N} \right)$ (E1)

en donde N es la velocidad del rotor (rpm) y θ es la lectura del dial del viscómetro ($^{\circ}$). La tasa de cizallamiento puede calcularse de acuerdo con la ecuación (E2).

Tasa de cizallamiento, $\text{seg}^{-1} = 1.7023 N$ (E2)

La viscosidad plástica y el punto de rendimiento se encuentran utilizando las siguientes ecuaciones:

Viscosidad plástica, $\mu_p = \theta_{600} - \theta_{300}$ (E3)

Punto de rendimiento, $Y_p = \theta_{300} - \mu_p$ (E4)

en donde μ_p es la viscosidad plástica (cP), Y_p es el punto de rendimiento (libras $_f/100$ pies ^{2}), y θ_{600} y θ_{300} son las lecturas de torque a 600 rpm y a 300 rpm respectivamente.

La resistencia a la gelificación del fluido de perforación se midió a una tasa de cizallamiento más baja después de que el lodo de perforación estuvo estático durante cierto período de tiempo. La lectura a 3 rpm se utilizó para calcular la resistencia a la gelificación después de agitar el fluido de perforación a 600 rpm desde el viscómetro Fann. La primera lectura se anota después de que el lodo está en una condición estática durante 10 segundos (resistencia a la gelificación a 10 segundos). La segunda resistencia a la gelificación se anota después de 10 minutos (resistencia a la gelificación a 10 minutos). La resistencia a la gelificación se expresa comúnmente en la unidad de presión libras $_f/100$

pies². La diferencia entre la resistencia a la gelificación inicial y el valor a 10 minutos se utilizó para definir qué tan espeso se encontraría el lodo durante los viajes redondos. Ver ASME Drilling Fluids Processing Handbook
5 (Manual de procesamiento de fluidos de perforación) (2005).

4. Caracterización de nanopartículas (NPs)

Las de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(3)}$ preparadas ex situ se identificaron utilizando análisis de difracción de rayos X (XRD). La distribución del tamaño de partícula de las
10 nanopartículas se determinó a partir de las fotografías TEM. Los detalles de la morfología de la partícula se describen en la presente.

4.1 Análisis de difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de las
15 nanopartículas preparadas ex situ se muestra en la Figura 3. El patrón de XRD muestra que no existe evidencia de fuertes picos distintos que se esperarían de un material cristalino. El pico máximo alrededor de $2\theta = 35^\circ$ puede atribuirse a la presencia de agregados dispersos en la fase amorfa. No
20 obstante, Streat et al (2008) también prepararon hidróxido férrico utilizando cloruro férrico y una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio con agua desionizada y observaron el mismo patrón de XRD. El pH de la reacción podría afectar la naturaleza final del material de óxido de
25 hierro. Ver Cai et al., (2001). Cai et al., (2001)

reportaron que el pH de la reacción afecta la cristalinidad del material de óxido de hierro. A bajo pH, $\text{pH} \geq 1.5$, los picos se encontraron estrechos y distintos, mientras a un $\text{pH} = 4$ hubo dos picos amplios y menos intensos aparentes en el factor de difracción, similares a los mostrados en la Figura 3, indicando baja cristalinidad. A un pH más alto, $\text{pH} \geq 6$, el patrón XRD mostró una estructura cristalina. Debe notarse que el hidróxido de hierro (II) amorfo puede transformarse en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-FeOOH}$ así como en $\alpha\text{-FeOOH}$ como resultado de la transformación adicional. Ver Nassar y Hussein (2007). Los rayos C de dispersión de energía (EDX) asociados con el SEM ayudaron a identificar las partículas formadas in situ como se muestra en las Figuras 5 a) a d) y en las Figuras 6 a) y b).

4.2 Resultados de la microscopia de electrón

4.2.1. Tamaño de gota

Las muestras de la emulsión conteniendo el emulsionante primario, aceite y agua, fueron caracterizadas utilizando un microscopio Morphology G3. Un diámetro de gota de agua típico en la emulsión invertida que contiene muchas gotas de agua fue de $20\text{ }\mu\text{m}$. No obstante, se observaron unas pocas gotas de agua más pequeñas ($> 5\text{ }\mu\text{m}$) en la emulsión. Se han reportado observaciones similares por Fjelde et al., (2007) para emulsiones de agua en aceite de 25/75 y 5/95 a diferentes temperaturas mientras se utilizaron emulsionantes

primarios. La velocidad de agitación también afecta la distribución del tamaño de gota. Ver Fjelde (2007). Kokal (2006) ha demostrado que las gotas de agua en la emulsión pueden variar en tamaño de menos de 1 μm a más de 1000 μm .

5 Típicamente, en fluidos de perforación a base de aceite, se utilizan macroemulsiones con tamaños de gota en el rango de 0.1 a 100 μm . Ver Bumajdad et al., (2011) y Kokal (2006).

4.2.2. Distribución del tamaño de partícula

Las Figuras 4a a c muestran las fotografías TEM y
10 los histogramas correspondientes de la distribución del tamaño de partícula para las partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ preparadas ex situ. Los histogramas muestran una extensión en la distribución de tamaño con la mayoría de la población cayendo en el rango entre 1 y 30 nm. La imagen TEM muestra algunos
15 agregados, que se considera que se forman durante la preparación de las nanopartículas debido al alto mezclado. Debe notarse que las nanopartículas resultantes no exhibieron propiedades magnéticas a temperatura ambiente, lo que descarta la atracción magnética. No obstante, la amplia
20 distribución del tamaño de las partículas dio lugar a la consideración adicional de las características de filtración del fluido de perforación que contiene nanopartículas sin LCM. Los resultados se detallan más adelante.

4.2.3. Análisis SEM

25 Las imágenes SEM del tapón de lodo sin

nanopartículas y con nanopartículas se muestran en las Figuras 5 a) a d). Las morfologías observadas de las dos muestras tienen algunas características distintas. No se observaron grietas, excepto que la superficie de arcilla estaba cubierta con partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mediante la observación de SEM. El tapón de lodo con nanopartículas mostró una superficie lisa y limpia. El tapón de lodo sin nanopartículas mostró una superficie rugosa y pareció estar deformado y fracturado lo cual condujo a una superficie porosa que ocasiona más pérdida de fluido. Puede observarse que la formación de vacíos y las brechas de los poros se rellenaron con nanopartículas reduciendo eventualmente la pérdida de fluido. Por tanto, puede inferirse que la reacción de adsorción de las nanopartículas en arcillas organofílicas puede atribuirse a la reactividad química de superficie. Los resultados concuerdan con Lai (2000) que reportó que los iones de Cu^{2+} se adsorbieron en arena recubierta con óxido de hierro. La adición de las nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ocasiona un cambio de la constitución elemental a través de una reacción de adsorción. El mapeo de la distribución elemental de EDAX para la muestra del tapón de lodo sin nanopartículas y del tapón de lodo con nanopartículas se ilustra en las Figuras 6 a) y b). Los resultados indicaron que los iones de hierro podrían penetrar en los microporos y mesoporos de los tapones que contienen

arcillas. También pueden atribuirse a una difusión de los metales adsorbidos desde la superficie hacia los microporos que son los sitios de adsorción menos accesibles.

4.3. Efecto de las nanopartículas en la
5 caracterización del fluido de perforación

Estabilidad del fluido de perforación que contiene nanopartículas: La evaluación de la estabilidad de los fluidos de perforación que contienen nanopartículas se determinó mediante observación visual. La estabilidad se
10 refiere en la presente a la 'vida en anaquel' del fluido de perforación que contiene nanopartículas. Las Figuras 5 a) a c) son fotografías de muestras que representan el fluido inicial sin nanopartículas y los fluidos de perforación que contienen nanopartículas. Las figuras no muestran
15 aglomeración, incluso cuando las muestras se abandonaron durante varias semanas. La estabilidad se atribuye al hecho de que la cantidad de nanopartículas agregada en la formulación del fluido de perforación que contiene nanopartículas fue baja, por ejemplo, en las Figuras 7 a) a
20 c), solamente el 0.74% por peso. Además, el bloqueo estérico que surge de los agentes activos de superficie que rodean las partículas ayuda a estabilizar las partículas contra fuerzas de atracción van der Waals. Consecuentemente, no se requirieron otros aditivos para estabilizar las partículas.

25 Se probaron varias concentraciones diferentes, por

debajo de 0.5% por peso de nanopartículas de hidróxido de hierro. Además, se descubrió que las concentraciones más altas de más del 5% por peso conducen a la aglomeración de la partícula. Otra evaluación cualitativa de la estabilidad del fluido de perforación que contiene nanopartículas se efectuó verificando su reología después de 1 mes, lo cual se detalla en la siguiente sección.

Comportamiento de reología del fluido de perforación que contiene nanopartículas: Los fluidos de perforación con buena capacidad de bombeo exhiben menor viscosidad a alta tasa de cizallamiento y más alta viscosidad a una tasa de cizallamiento menor. Esta propiedad del lodo de perforación se utiliza ampliamente cuando se requieren altas viscosidades durante la operación de desembrague y se requieren bajas viscosidades durante la operación de perforación para limpiar los cortes del fondo del orificio. Ver Srivatsa (2010) y Amanullah et al., (2011). El diagrama de la viscosidad aparente y de la tasa de cizallamiento como se muestra en las Figuras 8 a) y b) se asemeja a la no linealidad de las curvas a bajas tasas de cizallamiento y se aproxima a la linealidad a altas tasas de cizallamiento. La adición de nanopartículas creó un ligero cambio en la reología y soporta la teoría de que el comportamiento de las nanopartículas se rige por el límite de grano de las nanopartículas y el área de superficie/masa unitaria. Ver,

Amanullah et al., (2011).

La adición de pequeñas concentraciones de nanopartículas no es suficiente para ocasionar cambios significativos en la reología en el sistema en comparación con el fluido de perforación sin LCM y nanopartículas, y el fluido de perforación solo con LCM. Sin embargo, el tamaño de partícula, la naturaleza de la superficie de partícula, los surfactantes, el valor pH y las fuerzas de interacción de la partícula pueden jugar importantes papeles para alterar la viscosidad. Se asume que la mayoría de las nanopartículas se encuentran en los depósitos de agua rodeados por surfactantes. No obstante, algunas de las partículas pueden unirse por sí mismas a la suspensión de arcilla como resultado de la electrostática y las fuerzas van der Waals. Los resultados también son altamente dependientes del grupo hidroxilo (-OH) en la superficie de las nanopartículas, que ocasiona la aglomeración de las nanopartículas en una solución orgánica. Esto conduce a una masa mayor de fisioabsorción selectiva de la suspensión de arcilla orgánica sobre la superficie de las nanopartículas libres que se considera que reduce ligeramente la viscosidad del fluido. Ver Srivatsa (2010).

Una comparación de la resistencia a la gelificación del fluido de perforación que contiene nanopartículas y del fluido de perforación sin LCM y nanopartículas, se muestra en

las Figuras 8 a) y b). Durante estos experimentos, se consideró especial atención a la reología del fluido de perforación que contiene nanopartículas. La medición se realizó inmediatamente después de la preparación y también
 5 después de 1 mes. Las Figuras 10 y 11 muestran el comportamiento reológico dependiente del tiempo y la resistencia a la gelificación del fluido de perforación respectivamente en comparación con el fluido de perforación que contiene nanopartículas. Los análisis de los perfiles
 10 reológicos de los fluidos de perforación mostrados en las figuras no indican cambios significativos del perfil de viscosidad del fluido que contiene nanopartículas, incluso después del envejecimiento estático durante 1 mes. Las resistencias a la gelificación a 10 segundos y a 10 minutos
 15 mostradas en las figuras también demuestran la estabilidad a corto y largo plazo del fluido que contiene nanopartículas para cumplir con su tarea funcional durante la operación de perforación.

Densidad y pH del fluido de perforación: La
 20 densidad del lodo es una de las propiedades importantes del fluido de perforación debido a que ésta balancea y controla la presión de formación. Además, también ayuda a la estabilidad del pozo. La densidad del lodo de 0.93 g/cm^3 se encontró casi constante en todas las muestras de los tipos de
 25 aceite/agua de 90:10 (v/v) mostrados en la Tabla 2. La

adición de nanopartículas no incrementó el peso del lodo. Esto proporciona la ventaja de reducir la concentración total de sólidos en el fluido de perforación según y cuando sea necesario, lo cual se detalla en la siguiente sección.

5 Tabla 2: Mediciones de densidad de muestras del fluido de perforación

Tipo de Muestra	Densidad (g/cm ³)			
	DF	DF + LCM	DF + LCM +Ex-situ NPs	DF + LCM +In-situ NPs
10 Aceite/Agua 90:10 (v/v)	0.93±0.02	0.93±0.02	0.93±0.02	0.93±0.02

La Tabla 3 indica que también se encontró un nivel de pH de 12.5 en todas las muestras, incluso la adición de nanopartículas no cambió el pH de las muestras del fluido de perforación.

15 Tabla 3: Mediciones del pH de muestras del fluido de perforación

Tipo de Muestra	pH			
	DF	DF + LCM	DF + LCM +Ex-situ NPs	DF + LCM +In-situ NPs
20 Aceite/Agua 90:10 (v/v)	12.5	12.5	12.5	12.5

Propiedad de filtración de LPLT del fluido de perforación que contiene nanopartículas: La propiedad de filtración depende de la cantidad y del estado físico de los materiales coloidales en el lodo. Cuando se utilizan lodos

que contienen suficiente material coloidal, se minimizan las dificultades de perforación. La pérdida de salida a chorro del fluido de perforación se considera una de las fuentes de invasión de partículas sólidas y particulados hacia la formación que pueden ocasionar un daño serio a la formación. Esto se debe a la formación de un tapón de lodo interior en cercanía al pozo. Consecuentemente, el bloqueo del cuello de poro interior puede crear una barrera al flujo para reducir el flujo de petróleo y gas. Además, una floculación de partícula más alta en el fluido de perforación ocasiona mayores grosores del tapón de lodo.

Esto destaca la importancia de utilizar bajas concentraciones de nanopartículas dispersas en el diseño del fluido virtualmente sin pérdida de salida a chorro, con bajo volumen de filtrado y buena calidad del tapón de filtro. Las nanopartículas ultra dispersas en el presente sistema de fluido de perforación forman un efecto de enlucido bien dispersado sobre el papel filtro y mejoran el desempeño del fluido. Las propiedades de filtración del fluido de perforación se determinan por medio de la prensa de filtro estándar. La efectividad de las nanopartículas en la prevención de la pérdida de fluido puede observarse claramente en la Tabla 4A. La pérdida de fluido API de las muestras indicó una tendencia de disminución en la pérdida de fluido durante un período de 30 minutos con alrededor del 9%

para el fluido de perforación con 1.6% peso/peso de LCM, 70% cuando se utiliza un fluido con LCM y nanopartículas preparadas ex situ juntos, y más de 80% cuando se utiliza un fluido con LCM y nanopartículas preparadas in situ juntos.

5 Los valores reportados en la literatura para la reducción de pérdida fueron menores que 40% incluso después de la adición de 30% por peso de nanopartículas. Ver Amanullah et al., (2011) y Srivatsa (2010).

10 Tabla 4A: Pérdida de fluido API de diferentes muestras de fluido de perforación (DF)

Tipos de Muestras	Tiempo (min)	Pérdida de Fluido LPLT (ml)			
		DF	DF+1.6% p/p LCM	DF+1.6% p/p LCM+0.74% p/p NPs ex-situ	DF+14% p/p LCM+0.74% p/p NPs in-situ
90:10 (v/v) Aceite:Agua	7.5	2.0±0.2	1.4±0.2	0.20±0.2	-
	30	3.96±0.2	3.6±0.1	1.10±0.1	0.50±0.2

15 Los resultados para pérdida de fluido para fluidos con otras nanopartículas se muestran en las Tablas 4B y 4C siguientes. La Tabla 4B presenta los resultados de pérdida de fluido después de 30 minutos para nanopartículas preparadas tanto ex situ como in situ de CaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BaSO_4 y FeS , en fluidos de perforación de emulsión invertida y compara los resultados con los logrados con el fluido de perforación solo. La Tabla 4B presenta los resultados de pérdida de fluido después de 30 minutos para fluidos de

20

25 perforación a base de agua con nanopartículas CaCO_3 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$

formadas ex situ e in situ.

Tabla 4B: Pérdida de fluido LPLT con diferentes nanopartículas para DF de emulsión invertida (95% CI)

5

Tipos de Fluido	DF	DF+ 4 %p CaCO ₃ (ex-situ)	DF+4 %p CaCO ₃ (in-situ)
ml/ 30 min	8.7±2	2.8±0.6 (68%*)	3.9±0.3 (55%*)

10

Tipos de Fluido	DF	DF+ 0.74 %p Fe(OH) ₃ (ex-situ)	DF+ 0.74 %p Fe(OH) ₃ (in-situ)
ml/ 30 min	3.96±0.2	1.25±0.2 (68%*)	0.90±0.2 (77%*)

15

Tipos de Fluido	DF	DF+3 %p BaSO ₄ (ex-situ)	DF+3 %p BaSO ₄ (in-situ)
ml/ 30 min	10.95±0.3	3.5±0.3 (68%*)	1.6±0.3 (85.3%*)

20

Tipos de Fluido	DF	DF+3 %p FeS (ex-situ)	DF+3 %p FeS (in-situ)
ml/ 30 min	10.95±0.3	1.15±0.3 (89.5%*)	0.93±0.1 (91.5%*)

*% de reducción de pérdida de fluido

Tabla 4C: Pérdida de fluido LPLT con diferentes NPs para lodos a base de agua (95% CI)

5

Tipos de Fluido	DF con base de agua	DF con base de agua+ 0.60 %p/p Fe(OH)3 (ex-situ)	DF con base de agua+ 0.60 %p/p Fe(OH)3 (in-situ)
ml/ 30 min	8.8±0.6	8.0±0.2 (9%*)	6.3±0.2 (28.4%*)

10

Tipos de Fluido	DF con base de agua	DF con base de agua+ 3 %p/p CaCO3 (ex-situ)	DF con base de agua+ 3 %p/p CaCO3 (in-situ)
ml/ 30 min	9.5±0.2	6.5±0.2 (31.6%*)	6.8±0.2 (28.4%*)

*% de reducción de pérdida de fluido

15 Figuras 4a a c - LPLT probado a 100 psi; 25°C.

También se consideró la concentración de estabilidad óptima de las nanopartículas. Se probaron varias nanopartículas en muestras de 500 ml de fluidos de perforación de emulsión invertida. Ver Figura 18. Las concentraciones de estabilidad óptima variaron con diferentes nanopartículas. Generalmente, los rangos son de 0.5% peso/peso a 5% peso/peso para Fe(OH)₃, de 0.5% peso/peso a 10% peso/peso para cada uno de NaSO₄ y FeS, y de 0.5% peso/peso a 20% peso/peso para CaCO₃. Aunque generalmente no se necesita ningún aditivo para la estabilización, los

fluidos de perforación a base de agua pueden requerir surfactantes o aditivos poliméricos para estabilizar las nanopartículas.

A fin de prevenir problemas de perforación y terminación, la calidad del tapón de lodo y las características de acumulación son muy importantes. El fluido de perforación mediado por nanopartículas forma un tapón de filtro delgado e impermeable. Las Figuras 12 (a a d) muestran la formación del tapón de lodo antes y después de la adición de nanopartículas. Las nanopartículas (Figuras 12 c a d) depositan una capa delgada fina de partículas y se observan de color café rojizo que muestra que el hidróxido de hierro (III) se encuentra depositado en la superficie del tapón. Se muestran en la Figura 13 las propiedades de filtración de un fluido de perforación solo con nanopartículas considerando la capacidad de acumulación de la pared/tapón de las nanopartículas con componentes sólidos del fluido de perforación. La Figura 19 muestra los tapones de filtro formados a partir de los fluidos que contienen nanopartículas probados en la Tabla 4B y 4C.

Un interesante descubrimiento fue que un amplio rango de tamaños de partícula de las nanopartículas proporcionó una permeabilidad más baja que la lograda utilizando LCM. El valor de pérdida de fluido razonablemente bajo y el tapón de lodo delgado con un grosor menor que 1 mm

logrado con el fluido de perforación que contiene nanopartículas fueron una mejora significativa en comparación con el fluido de perforación con LCM convencional. Nanopartículas apropiadamente dispersas que tienen buenas
5 características de filtración proporcionaron al fluido de perforación su carácter distintivo.

La pérdida de fluido del fluido de perforación de emulsión invertida comúnmente da como resultado la pérdida de aceite y químicos hacia la formación. La presencia del
10 contenido de hierro y calcio en el filtrado se determinó mediante plasma inductivamente acoplado (ICP). Los resultados se muestran en la Tabla 5. En el volumen total del filtrado, el fluido que contiene nanopartículas redujo el contenido de Ca 500 veces en comparación con el filtrado sin
15 el fluido que contiene nanopartículas. En ambos casos se encontró un contenido de hierro de cero. Los resultados se atribuyen al hecho de que las arcillas de bentonita se encuentran altamente cargadas de manera negativa y en consecuencia atraen favorablemente el hierro en las
20 nanopartículas. Por consiguiente, el área de superficie más grande de las nanopartículas proporcionó puentes entre las partículas de bentonita. Durante la filtración, las arcillas de bentonita y los agregados de hierro se volvieron físicamente significativos previniendo el contenido de Ca de
25 carga positiva bivalente en el filtrado. Además, las sales

de NaCl utilizadas como un sólido de puenteo se producen durante la formulación del fluido nano-basado que puede actuar como inhibidor para prevenir la dilatación de la arcilla y la dispersión de la arcilla lo cual a su vez
5 conduce a la eliminación del mecanismo de daño a la formación relacionado con la arcilla. Ver Amanullah et al., (2011).

Tabla 5: Resultados de la prueba ICP del filtrado recolectado para determinar el contenido de Ca y Fe

10	Muestras Filtradas	Contenido de Ca (mg)	Contenido de Fe (mg)
	Sin NPs (en volúmenes totales)	478	Nil
	Con NPs (en volúmenes totales)	0.87	Nil

La efectividad del fluido de perforación que
15 contiene nanopartículas a alta temperatura y alta presión (500 psi y 177°C) puede observarse en la Tabla 6. La pérdida de fluido de las muestras indicó una tendencia a la disminución en la pérdida de fluido durante el período de 30 minutos con menos del 10% para el fluido de perforación con
20 1.6% por peso de LCM, aproximadamente 50% para el fluido de perforación con LCM y 0.74% por peso de nanopartículas preparadas ex situ, y 60% para el fluido de perforación con LCM y 0.74% por peso de nanopartículas preparadas in situ.

Tabla 6: Propiedad de filtración a alta presión y
25 alta temperatura (HTHP) del fluido de perforación que

contiene nanopartículas

Tipos de Muestra	Tiempo (min)	Pérdida de FluidoHTHP (ml)			
		DF	DF + 1.6 %p LCM	DF + 1.6 %p LCM + 0.74 %p NPs ex situ	DF + 1.6 %p LCM + 0.74 %p NPs in situ
90:10 (v/v) aceite:agua	7.5	9±0.1	6.2±0.2	2±0.2	---
	30	19±0.1	14.4±0.1	9±0.1	7.5±0.2

Efecto de alto cizallamiento en el control de pérdida de fluido: el cizallamiento apropiado influyó en los números de la pérdida de fluido. Deben tomarse precauciones para permitir un tiempo suficiente de acción de cizallamiento turbulento durante la preparación del fluido. El dispositivo de cizallamiento puede incrementar significativamente la coalescencia de la fracción en fase dispersa y las reducciones quebrando las partículas aglomeradas. Ver Amanullah et al., (2010). Se utilizó un mezclador de alta velocidad de tres cuchillas Hamilton Beach además de una vigorosa agitación del fluido durante las etapas de preparación. Este barato equipo se utiliza mayormente en procesamiento de alimentos. Los mezcladores de alto cizallamiento proporcionan rápido micro-mezclado y emulsificación. El fluido no mezclado tiene mayor pérdida de fluido que el fluido mezclado como se muestra en la Figura 16. Incluso los fluidos no mezclados que contienen nanopartículas fueron afectados debido a un cizallamiento apropiado. En consecuencia, es necesario diseñar un proceso

de cizallamiento para lograr óptimos resultados. Éstos indican que el dispositivo de mezclado de alto cizallamiento es importante para las innovadoras formulaciones de perforación que contienen nanopartículas. Un bajo grado de
5 mezclado puede conducir a la formación de 'ojos de pez' que ocasionan problemas de filtración y defectos en el tapón de filtro. Los ojos de pez en el tapón de lodo no mezclado fueron claramente aparentes en la Figura 17. También se notó que los ojos de pez se minimizaron completamente después del
10 alto cizallamiento. En consecuencia el orden de procesamiento preferido para acumular el lodo y el cizallamiento inmediatamente antes del almacenamiento pueden reducir la frecuencia de los ojos de pez en comparación con un fluido de perforación que se almacena antes del
15 cizallamiento.

Efecto de las arcillas organofílicas en el control de la pérdida de fluido: El incremento de la concentración de las partículas de arcilla organofílicas incrementó el control de la pérdida de fluido. La Figura 18 muestra el efecto de
20 variadas arcillas organofílicas con las nanopartículas de hidróxido de hierro. El incremento de las arcillas a 20% por peso incrementará en 20% el control de la pérdida de fluido. El contenido de sólidos del fluido de perforación es uno de los factores que ocasionan el daño a la formación y
25 disminuyen la tasa de penetración (ROP). Ver Newman et al.,

(2009). Se agregan sólidos para cumplir con las tareas funcionales del lodo, tales como el incremento en la viscosidad y el control de la pérdida de fluido. Entre más alta sea la cantidad del sólido total en el fluido de perforación, será más baja la tasa de penetración lo cual a su vez incrementa los días en la plataforma petrolífera y reduce el índice de productividad. La adición incrementada de arcillas con nanopartículas redujo la pérdida de fluido que puede atribuirse al hecho de que el área de superficie más grande de las nanopartículas proporciona puentes entre las partículas de arcilla y las dispersa con mayor efectividad. Debido a la baja concentración ($< 1\%$ por peso) de las nanopartículas en la formulación del fluido con la propiedad de pérdida de fluido deseable, puede disminuirse la concentración total de sólidos para reducir la tasa de penetración. Esto demuestra el potencial de la nueva formulación de fluido que contiene nanopartículas utilizando una baja cantidad de nanopartículas para producir mejor control de pérdida de fluido que utilizando una cantidad significativamente alta de arcillas.

Efecto de la proporción de aceite:agua en el control de pérdida de fluido: El comportamiento de filtración del aceite emulsionado está fuertemente influido por la proporción de aceite/agua, la química del aditivo y la concentración. En consecuencia se esperaría que la

proporción de aceite/agua afectara la pérdida de fluido. Es de interés comparar los efectos del contenido de agua en el fluido de perforación en el control de la pérdida de fluido. Se emprendieron una serie de experimentos para investigar el efecto de las proporciones de aceite/agua es decir mezclas de 90:10 (v/v) y de 80:20 (v/v). Los resultados se muestran en la Tabla 8 y claramente ilustran la disminución en la pérdida del filtrado con un contenido de agua incrementado en el sistema de emulsión. El incremento en el contenido de agua de 10 a 20 por ciento por volumen ocasionó una disminución en la pérdida de fluido de 26% y 25% para las muestras de control de fluido de perforación y de fluido de perforación conteniendo gilsonita. La adición de nanopartículas de nuevo disminuye la pérdida de fluido a 44% y 10% para métodos ex situ e in situ respectivamente. La reducción de la pérdida de fluido fue dramática en el caso ex situ lo cual sugiere que se requieren depósitos adicionales de agua para dispersarlo de manera efectiva. Las nanopartículas preparadas in situ se dispersan más rápidamente en el contenido de agua de 10%. Cuando se incrementa el contenido de agua, las gotas de agua en el sistema de emulsión invertida se encuentran cercanas unas a otras y se asocian para crear gotas de agua más grandes en el sistema. Debido a que el tapón de filtro se encuentra parcialmente formado por las gotas de agua, el incremento en el tamaño de la gota de

agua incrementará el tamaño de las nanopartículas y formará un tamaño molecular más grande. La frecuencia de nanopartículas de gran tamaño puede ser más alta con los sitios de unión disponibles con otras nanopartículas presentes en depósitos de agua y arcillas y establece el hecho de que el incremento del agua en el sistema de emulsión forma un tapón de filtro de baja permeabilidad. Por tanto, el uso de alto contenido de agua mejora el control de la pérdida de fluido. El incremento en los depósitos de agua incrementa los sitios de unión disponibles para las nanopartículas que forman sistemas más homogéneos. El alto contenido de agua reduce la interacción entre los grupos principales de surfactante y las nanopartículas coloidales lo cual se atribuye al incremento en el tamaño de las nanopartículas y por lo mismo mejora la agregación de la partícula durante la filtración. Ver Hussein y Nassar 2008. Una investigación realizada con diferentes proporciones de aceite/agua por Aston et al., (2002) descubrió tendencias similares. Una proporción de aceite/agua de 80:20 (OWR) comparada con la emulsión invertida a una OWR de 90:10 agregó valor reduciendo el contenido de aceite base agregando así ahorros sustanciales.

Tabla 7: Efecto de la proporción de aceite/agua en el control de la pérdida de fluido

Tipos de Muestra	Tiempo (min)	Pérdida de Fluido LPLT (ml)			
		DF	DF + 1.6 %p LCM	DF + 1.6 %p LCM + 0.74 %p NPs <i>ex situ</i>	DF + 1.6 %p LCM + 0.74 %p NPs <i>in situ</i>
90:10 (v/v) aceite:agua	7.5	2.0±0.2	1.4±0.2	0.2±0.2	---
	30	3.96±0.2	3.6±0.1	1.10±0.1	0.50±0.2
80:20 aceite:agua	7.5	1.0±0.2	1.0±0.2	-	-
	30	2.9±0.1	2.7±0.2	0.62±0.1	0.45±0.1

Tabla 8: Desempeño de nanopartículas preparadas ex situ vs. in situ utilizando tres muestras diferentes de fluido de perforación de tres diferentes proveedores

Muestras	Densidad (gm/ml)	pH	Pérdida de fluido API LPLT /30 min (ml)
Proveedor A			
DF	0.93±0.02	12.5	3.9±0.2
DF+LCM	0.93±0.02	12.5	3.6±0.1
DF+LCM+Ex <i>situ</i> NPs	0.93±0.02	12.5	1.1±0.1
Proveedor B			
DF	0.93±0.02	12.5	16.5±0.3
DF+LCM	0.93±0.01	12.5	12.7±0.4
DF+LCM+Ex <i>situ</i> NPs	0.93±0.02	12.5	7.5±0.2
Proveedor C			
DF	0.90±0.02	12.5	1.2±0.2
DF+LCM	0.90±0.02	12.5	1.0±0.1
DF+LCM+Ex <i>situ</i> NPs	0.90±0.01	12.5	0.5±0.1

Los resultados en la Tabla 8 muestran la aplicación de nanopartículas en fluidos de perforación para prevenir la pérdida de fluido. Debido a que no es posible mantener todas

las propiedades del lodo en estado óptimo, la práctica en la industria es lograr el compromiso manteniendo una propiedad crítica en estado óptimo y el resto a niveles razonables. En la mayoría de los casos, la propiedad de filtración del lodo se mantiene en estado óptimo. La incorporación de nanopartículas preparadas de manera personalizada en los sistemas de fluido de emulsión invertida redujo sustancialmente la pérdida de fluido debido a las nanopartículas en sí y a los agregados nano-inducidos. Sin embargo, el uso de nanopartículas en el fluido de perforación a la concentración correcta y la adopción de un método de preparación específico dejó un fluido con las propiedades de densidad de lodo, pH y comportamiento reológico deseables. La adición de nanopartículas no cambia estas propiedades en el fluido base. El daño a la formación debido a la invasión de filtrado y sólidos contribuye de manera importante al costo, el tiempo perdido y la pérdida en la producción. Las nanopartículas funcionan en fluidos a base de emulsión, incluso a temperaturas extremadamente altas, proporcionando un tapón de filtro delgado que proporciona máxima protección de la formación a una concentración y un costo mínimos. Las nanopartículas producidas de manera personalizada con características específicas reducirán la pérdida de circulación y otros retos técnicos que se enfrentan con fluidos de perforación comerciales durante la operación de

perforación de petróleo y gas.

La presente invención se describe con referencia a ejemplos y modalidades específicos. Los expertos en este campo entenderán que son posibles numerosas variaciones y modificaciones, sin apartarse del alcance de esta invención. Aunque la invención se describe en términos de fluidos de perforación y en particular a fluidos de perforación de emulsión invertida, será aparente para la persona experta en este campo que la invención puede aplicarse a otros fluidos de pozo que sufren de pérdida de fluido hacia la formación, incluyendo fluidos de terminación, fluidos pesados y fluidos de pre-estimulación.

REFERENCIAS

- Amanullah, M. y Al-Tahini, M.A., "Nano-Technology-Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Field Application" (Nanotecnología - su significancia en el desarrollo de un fluido inteligente para aplicación en el campo del petróleo y el gas), SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium, Al Khobar, Saudi Arabia, (2009)
- Amanullah, M, Al-Arfaj, K.M., Al-Abdullatif, "Preliminary Test Results of Nano-Based Drilling Fluids for Oil and Gas Field Application" (Fluidos de perforación nano-basados para aplicación en el campo del petróleo y el gas), SPE/AIDC 139534, 1-9, (2011)
- Ashton, M., Mihalik, P., Tunbridge, J., Clarke, S.,

"Towards zero fluid loss oil based muds" (Pérdida de fluido a cero de lodos a base de aceite), SPE 77446, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, 29 septiembre-2 octubre, (2002)

5 ASME., "Drilling Fluids Processing Handbook"
(Manual de procesamiento de fluidos de perforación),
Elsevier, EUA, (2005)

Bumajdad, A., Ali, S, Mathew, A., "Characterization
of iron hydroxide/oxide nanoparticles prepared in
10 microemulsions stabilized with cationic/non-ionic surfactant
mixtures" (Caracterización de nanopartículas de
hidróxido/óxido de hierro preparadas en microemulsiones
estabilizadas con mezclas de surfactante catiónico/no
iónico), Journal of Colloid and Interface Science 355, pp
15 282-292, (2011)

Cai, J., Navrotsky, A, Suib, S.L., "Synthesis and
anion exchange of tunnel structure akaganeite" (Síntesis e
intercambio de anión de acaganeita de estructura de túnel),
Chem Matter, 13, pp 4595-4602, (2001)

20 Chenevert, E.N., Sharma, M.M, Publicación de
Patente de E.U. 2009/314549, (2009)

Fjelde, I., "Formation damages caused by emulsions
during drilling with emulsified drilling fluids" (Daños a la
formación ocasionados durante la perforación con fluidos de
25 perforación emulsionados), SPE 105858, SPE International

symposium on oilfield chemistry, Houston, 28 febrero-2 marzo,
(2007)

Hussein, M.M., Nassar, N.N., "Nanoparticle
preparation using the single microemulsion scheme"
5 (Preparación de nanopartículas utilizando el esquema único de
microemulsión), Current Nanoscience, 4 pp 370-380 (2008)

Kokal, L.S., "Crude Oil Emulsions" (Emulsiones de
petróleo crudo), Petroleum Engineering Handbook (Manual de
ingeniería petrolera), Volumen I: General Engineering,
10 Capítulo 12, SPE, p 536, (2006)

Lai, H.C., Lob, L.S., Chiang, L.H.,
"Adsorption/desorption properties of copper ions on the
surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses"
(Propiedades de adsorción/desorción de iones de cobre en la
15 superficie de arenas recubiertas con hierro utilizando
análisis BET y EDAX), Chemosphere 41 pp 1249-1255, (2000)

Nassar, N.N., Hussein, M.M., "Study and Modeling of
Iron Hydroxide Nanoparticle Uptake by AOT (w/o)
Microemulsions" (Estudio y modelado de la absorción de
20 nanopartículas de hidróxido de hierro mediante
microemulsiones AOT (w/o)), Langmuir, 23(26), pp 13093-13103,
(2007)

Newman, K., Lomond, P, McCosh, K., "Advances in
mixing technology improve drilling fluid preparation and
25 properties" (Los avances en tecnología de mezclado mejoran la

preparación y las propiedades del fluido de perforación),
AADE National Technical Conference & Exhibition, New Orleans,
NTCE-08-02, (2009)

5 Srivatsa, T. J, "An Experimental Investigation on
use of Nanoparticles as Fluid Loss Additives in a Surfactant-
Polymer Based Drilling Fluid" (Una investigación experimental
en el uso de nanopartículas como aditivos de pérdida de
fluido en fluidos de perforación a base de surfactante-
polímero), Texas Tech University, M.Sc. tesis, (2010)

10 Streat, M., Hellgardt, K y Nepon, N.L.R., "Hydrous
ferric oxide as an adsorbent in water treatment part 1.
Preparation and physical characterization" (Óxido férrico
hidroso como un adsorbente en tratamiento de aguas parte 1.
Preparación y caracterización física), Process Safety and
15 Environmental Protection, 86, pp 1-9, (2008)

REIVINDICACIONES

1. Un fluido de pozo que contiene nanopartículas que comprende un fluido base y aproximadamente 5% por peso o menos de nanopartículas, para prevenir o reducir la pérdida de fluido hacia una formación subterránea, en donde el fluido de pozo es un fluido de perforación, un fluido pesado, un fluido de terminación o un fluido de pre-estimulación.

2. El fluido de pozo de la reivindicación 1, en donde el fluido de pozo es un fluido de perforación.

10 3. El fluido de pozo de la reivindicación 2, en donde el fluido de perforación es un fluido de perforación de emulsión invertida.

4. El fluido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las nanopartículas se encuentran presentes en una cantidad de menos de aproximadamente 4% por peso.

5. El fluido de la reivindicación 4, en donde las nanopartículas se encuentran presentes en una cantidad de menos de aproximadamente 3% por peso.

20 6. El fluido de la reivindicación 5, en donde las nanopartículas se encuentran presentes en una cantidad de menos de aproximadamente 1% por peso.

7. El fluido de la reivindicación 6, en donde las nanopartículas se encuentran presentes en una cantidad de entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 1% por peso.

25

8. El fluido de la reivindicación 7, en donde las nanopartículas se encuentran presentes en una cantidad de entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 1.0% por peso.

9. El fluido de la reivindicación 8, en donde las nanopartículas se encuentran presentes en una cantidad de entre aproximadamente 0.6 y 1% por peso.

10. El fluido de la reivindicación 9, en donde las nanopartículas se encuentran presentes en una cantidad de entre aproximadamente 0.74 y aproximadamente 1% por peso.

11. El fluido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las nanopartículas tienen un tamaño de partícula de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 120 nm.

12. El fluido de la reivindicación 11, en donde las nanopartículas tienen un tamaño de partícula de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 30 nm.

13. El fluido de la reivindicación 11, en donde la mayoría de las nanopartículas tiene un tamaño de partícula en el rango de 1 a 30 nm.

14. El fluido de la reivindicación 11, en donde sustancialmente todas las nanopartículas tienen un tamaño de partícula en el rango de 1 a 30 nm.

15. El fluido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde las nanopartículas son uno o más de hidróxido de metal, óxido de metal, carbonato de

metal, sulfuro de metal, y sulfato de metal.

16. El fluido de la reivindicación 15, en donde las nanopartículas se seleccionan del grupo que consiste de hidróxido de hierro, óxido de hierro, carbonato de calcio, sulfuro de hierro, sulfato de bario o una mezcla de los mismos.

17. El fluido de la reivindicación 15, en donde las nanopartículas se forman de óxido de hierro a partir de hidróxido de hierro en condiciones de alta presión y alta temperatura en la formación subterránea.

18. El fluido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde las nanopartículas se forman in situ en el fluido o se forman ex situ y se agregan al fluido.

19. El uso del fluido de pozo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 para reducir o prevenir la pérdida de fluido hacia una formación subterránea.

20. El uso de la reivindicación 19 para reducir o prevenir la pérdida de fluido durante la perforación de un pozo hacia la formación subterránea.

21. El uso de la reivindicación 19 o 20, en donde la formación es una formación a alta temperatura y alta presión.

22. El uso de la reivindicación 19 o 20, en donde

1 a formación es una formación a baja temperatura y baja presión.

23. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en donde la reducción de la pérdida de fluido es de
5 al menos aproximadamente 50% en comparación con un fluido de pozo que no contiene materiales o nanopartículas de pérdida de circulación.

24. El uso de la reivindicación 23, en donde la reducción de la pérdida de fluido es de al menos
10 aproximadamente 70% en comparación con un fluido de pozo que no contiene materiales o nanopartículas de pérdida de circulación.

25. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, en donde la formación subterránea tiene una abertura
15 de poro menor que 100 μm .

26. El uso de la reivindicación 25, en donde la formación subterránea es una formación de esquisto.

27. Un método para producir el fluido de pozo que contiene nanopartículas definido en cualquiera de las
20 reivindicaciones 1 a 17, al formar las nanopartículas ex situ, que comprende las etapas de proporcionar soluciones precursoras de base acuosa para formar las nanopartículas, mezclar las soluciones precursoras bajo alto cizallamiento, y agregar la solución precursora mezclada al fluido de pozo
25 para formar el fluido que contiene nanopartículas, en donde

las nanopartículas actúan como material de pérdida de fluido para reducir la pérdida de fluido en una formación subterránea.

28. Un método para producir un fluido de pozo que
5 contiene nanopartículas definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, al formar las nanopartículas in situ, que comprende las etapas de proporcionar soluciones precursoras de base acuosa para formar las nanopartículas, agregar las soluciones precursoras al fluido de pozo y
10 someter el fluido a mezclado y cizallamiento para formar el fluido que contiene nanopartículas, en donde las nanopartículas actúan como un material de pérdida de fluido para reducir la pérdida de fluido en una formación subterránea.

15 29. El método de la reivindicación 28, en donde el fluido es un fluido de perforación de emulsión invertida y las nanopartículas se forman en los depósitos de agua dispersos del fluido de perforación de emulsión invertida.

30. El método de la reivindicación 27 o 28, en
20 donde la nanopartícula es hidróxido de hierro (III).

31. El método de la reivindicación 28 o 29, en donde las soluciones precursoras de base acuosa comprenden una solución de base acuosa que contiene $\text{FeCl}_3(\text{acuoso})$ y una solución de base acuosa que contiene $\text{NaOH}(\text{acuoso})$.

25 32. El método de la reivindicación 28 o 29, en

donde las soluciones de base acuosa comprenden una solución de base acuosa que contiene $\text{Ca}(\text{NO})_3$ y una solución de base acuosa que contiene Na_2CO_3 .

33. El método de la reivindicación 28 o 29, en
5 donde las soluciones de base acuosa comprenden una solución de base acuosa que contiene BaCl_2 y una solución de base acuosa que contiene Na_2SO_4 .

34. El método de la reivindicación 28 o 29, en
10 donde las soluciones de base acuosa comprenden una solución de base acuosa que contiene Na_2S y una solución de base acuosa que contiene FeCl_2 .

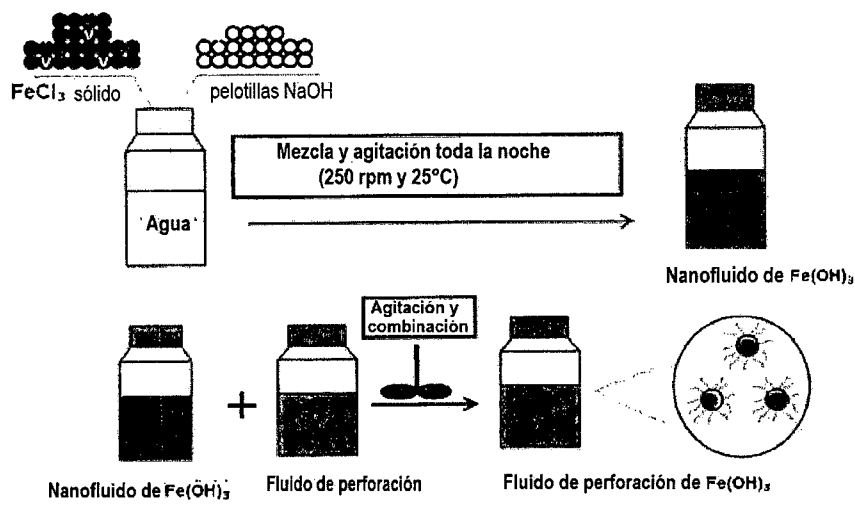


Fig 1

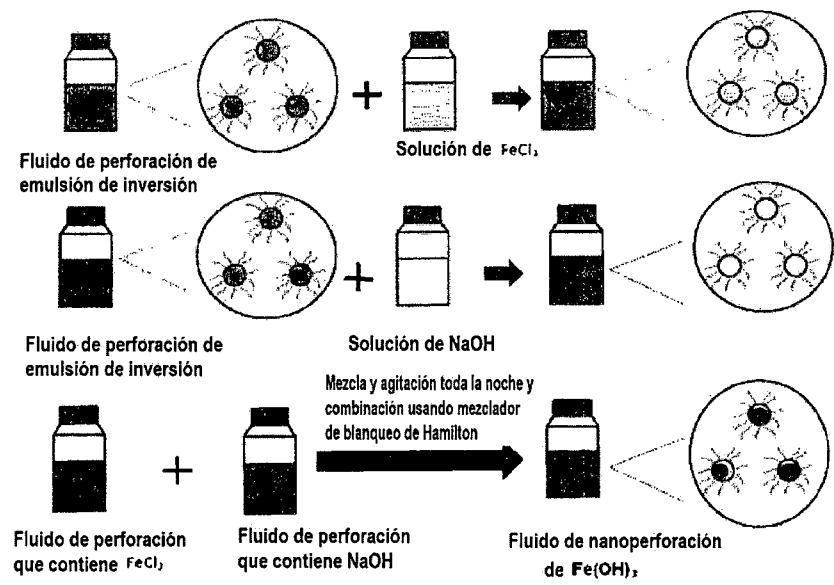


Fig 2

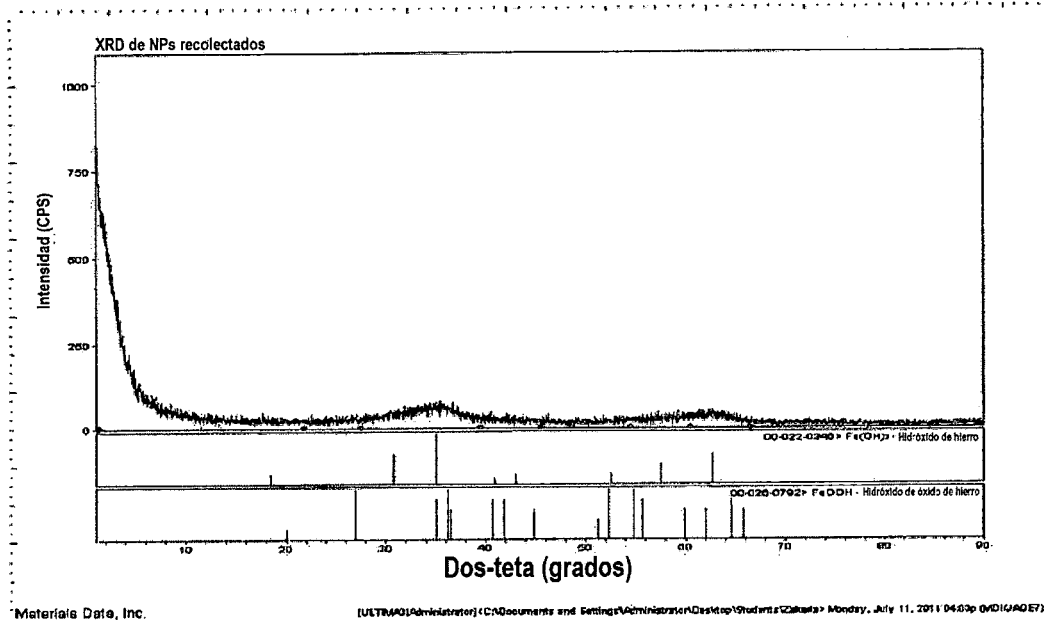


Fig 3

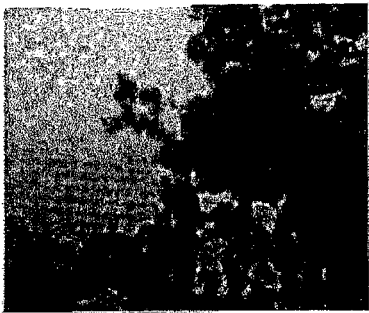


Fig 4a)

3/14

Histograma de distribución de tamaño de partículas

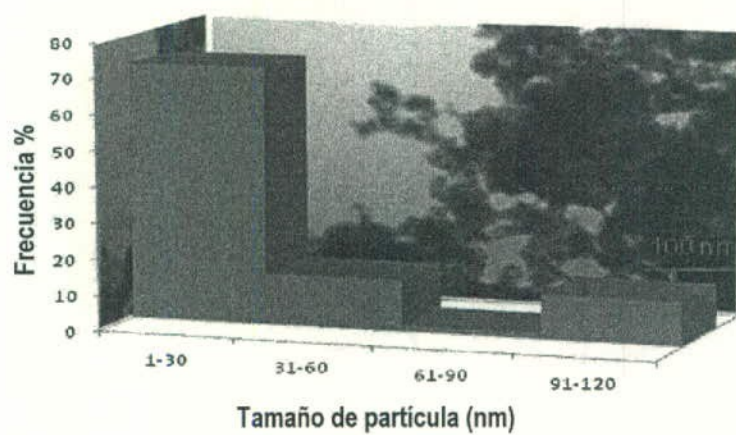


Fig 4b)

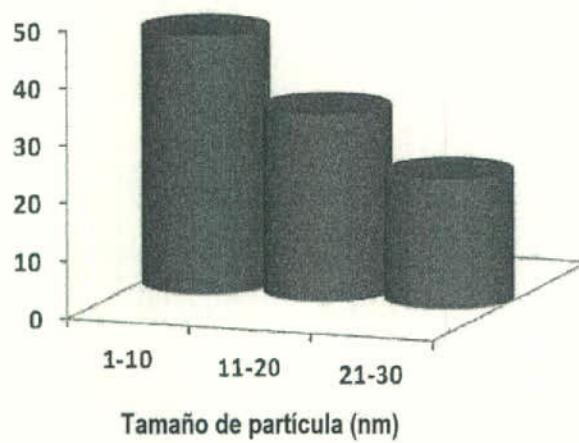


Fig 4c)

FIG.5a

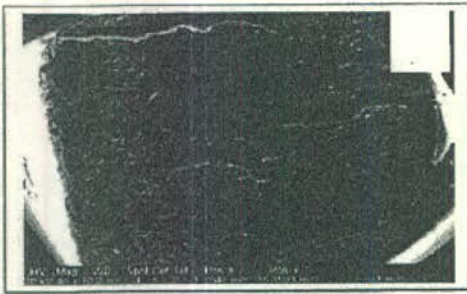


FIG.5c

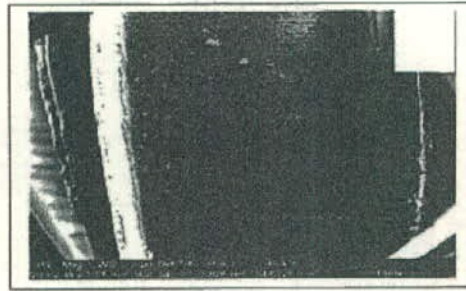


FIG.5b



FIG.5d

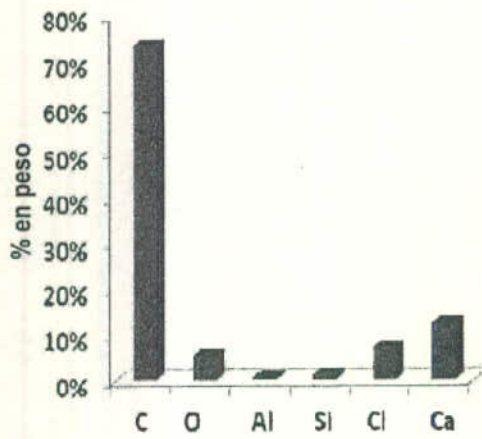


Fig 6a)

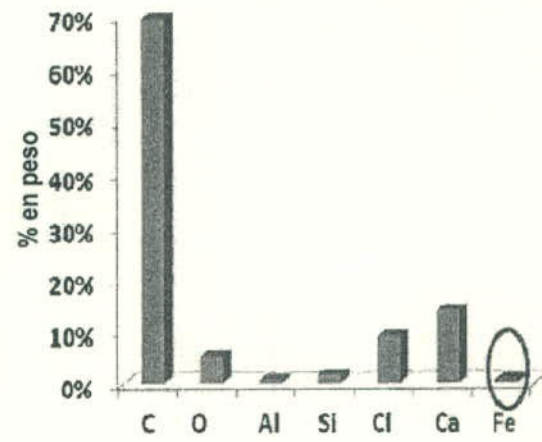


Fig 6b)

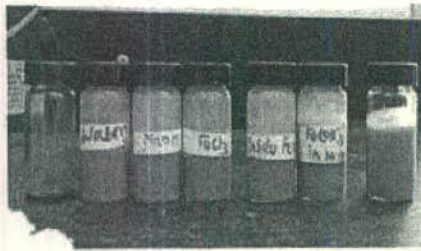


Fig. 7 a)



Fig. 7 b)

nanofluido

fluido inicial

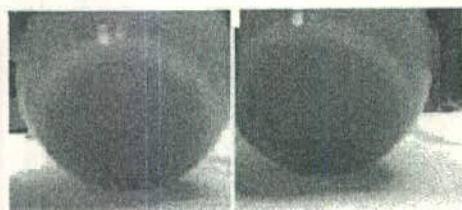


Fig. 7 c)

nanofluido

fluido inicial

Fig. 8a)

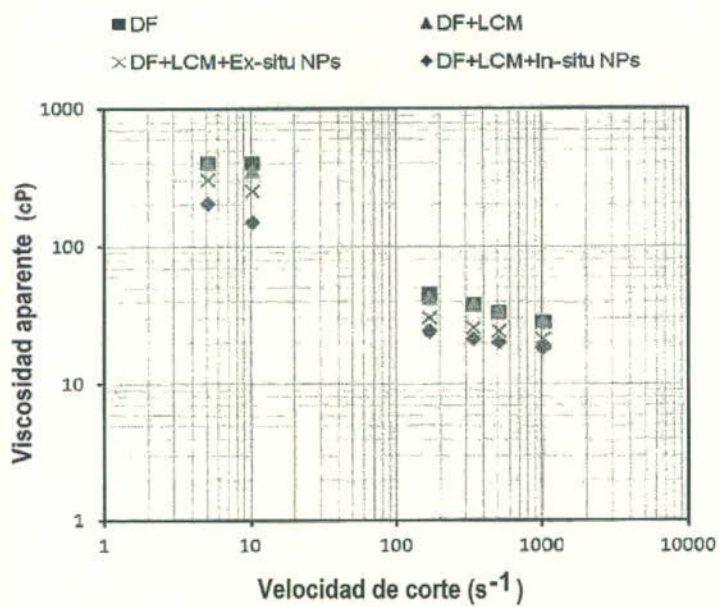
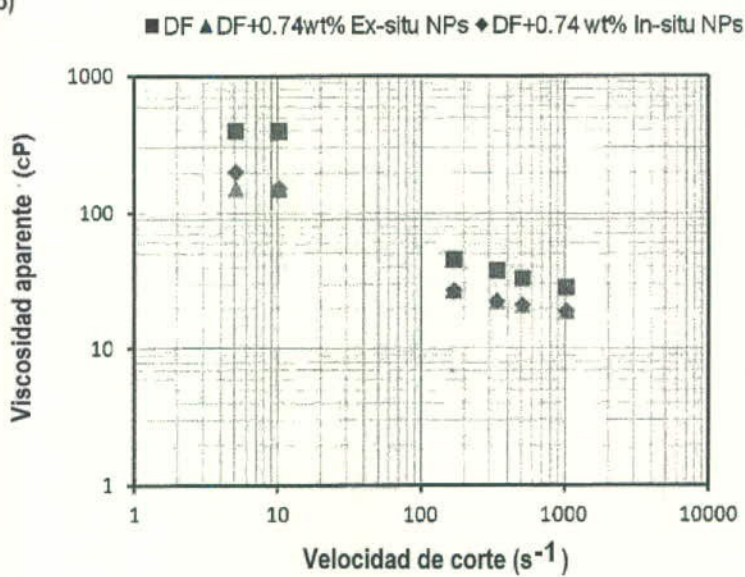


Fig. 8b)



7/14

Fig. 9a)

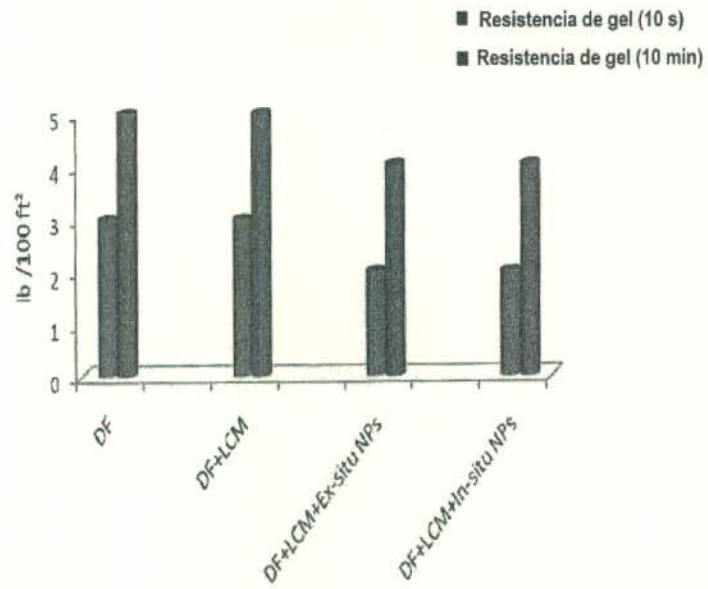
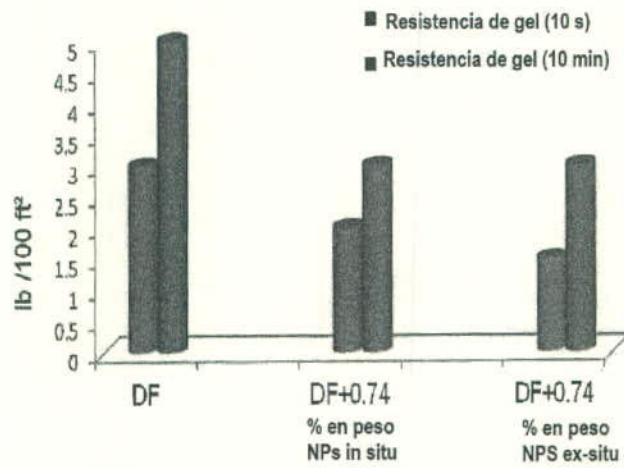


Fig. 9b)



8/14

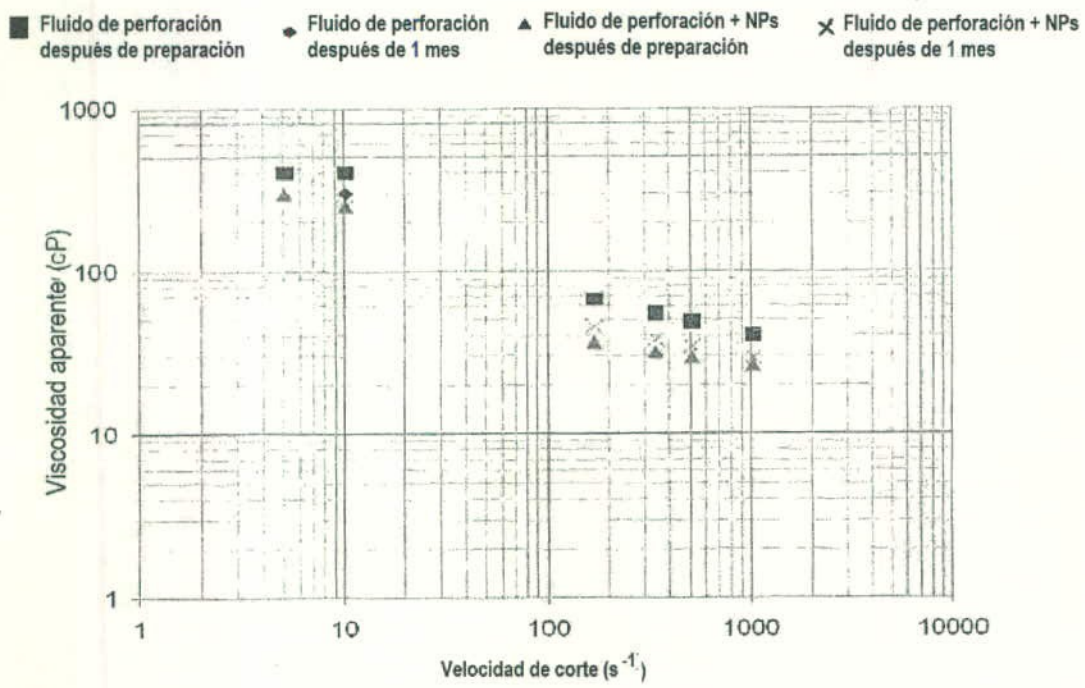


Fig 10

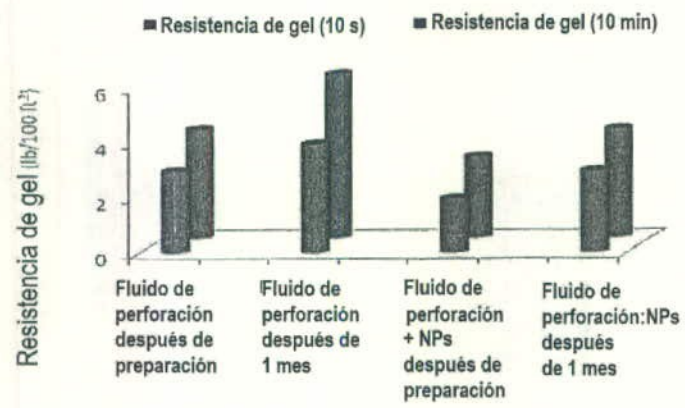


Fig 11

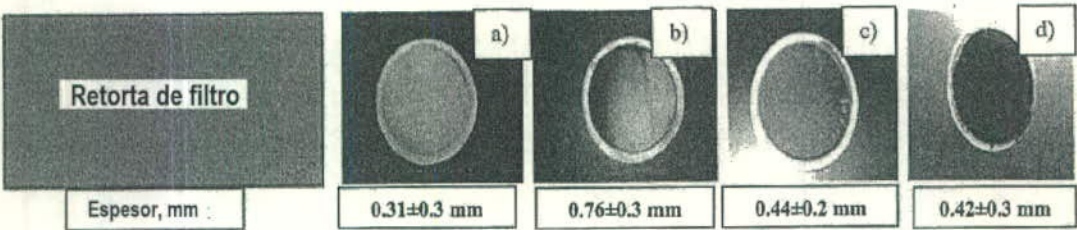


Fig 12

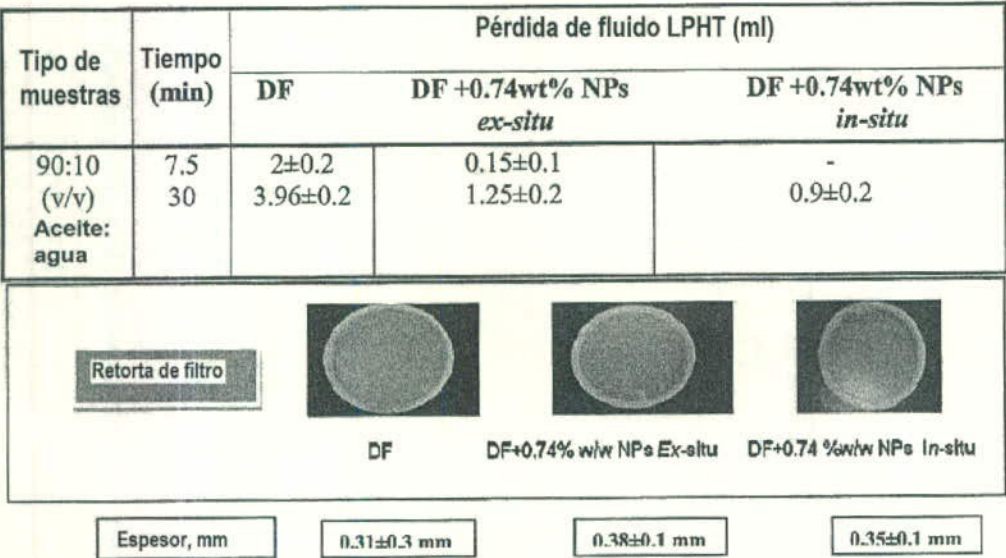


Fig 13

10/14

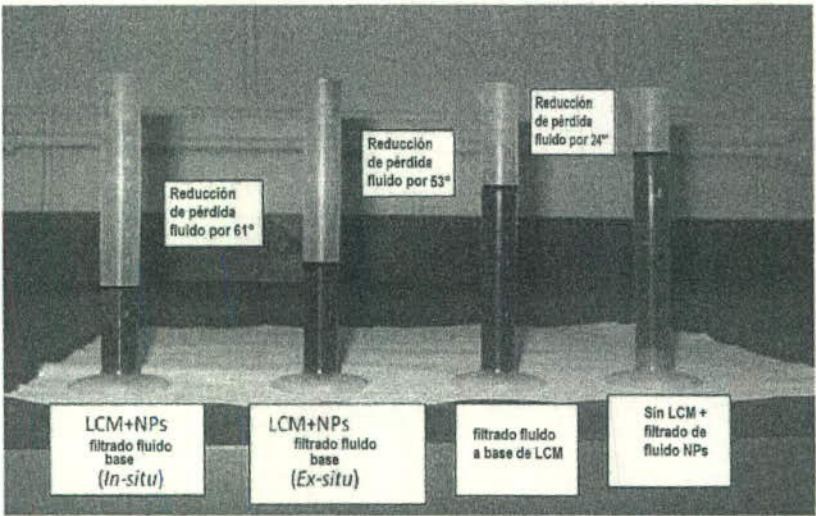


Fig 14

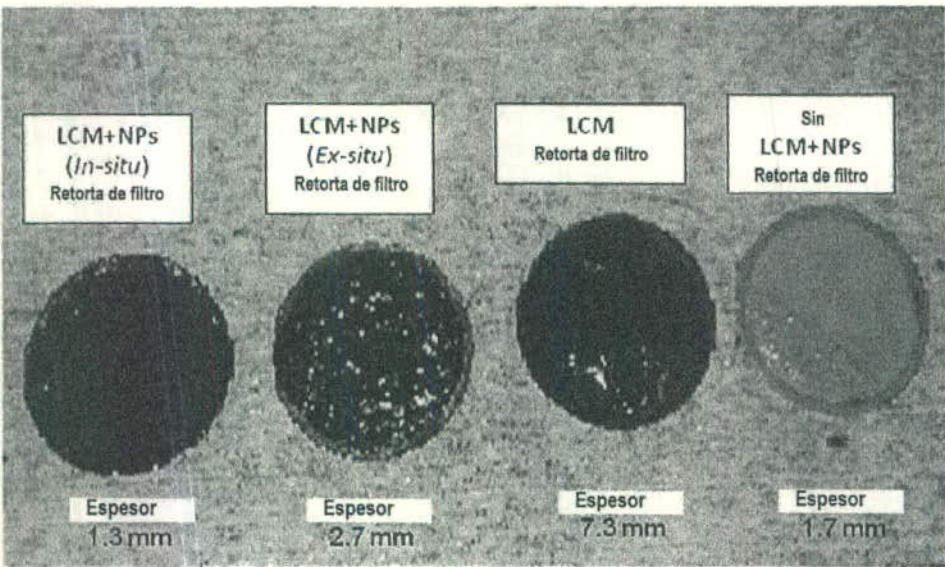


Fig 15

11/14

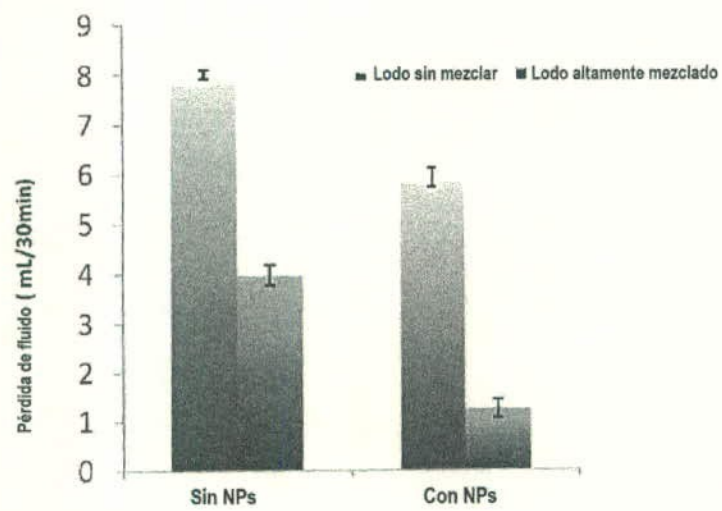


Fig 16

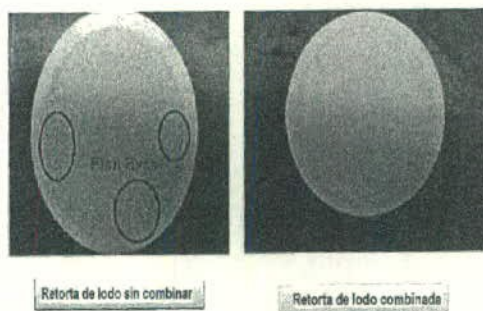


Fig 17

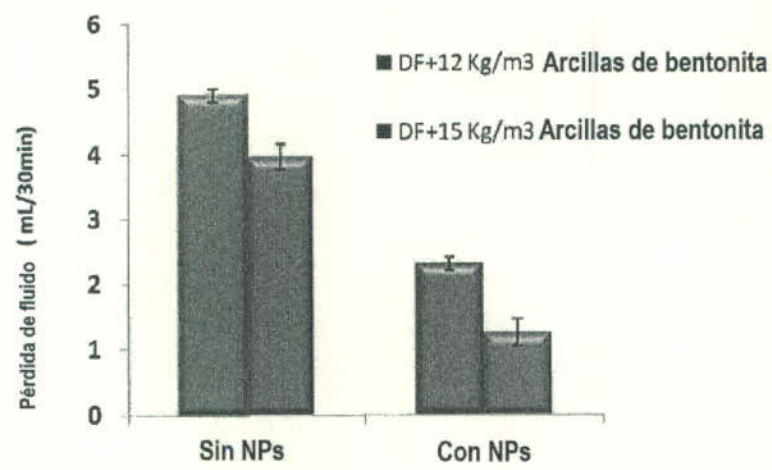
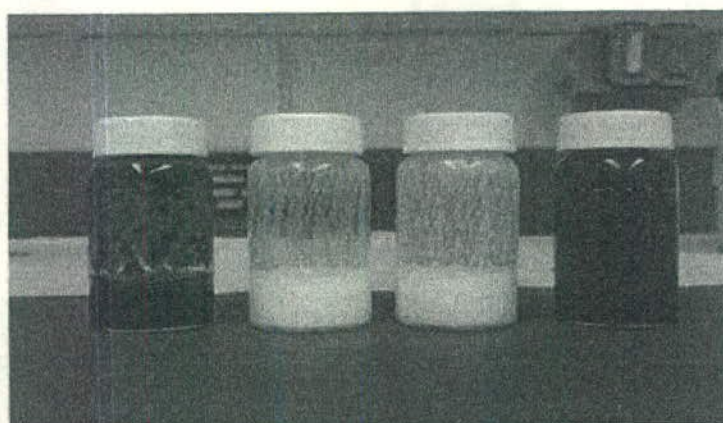


Fig 18

13/14



FeS NPs	BaSO ₄ NPs	CaCO ₃ NPs	Fe(OH) ₃ NPs
---------	-----------------------	-----------------------	-------------------------

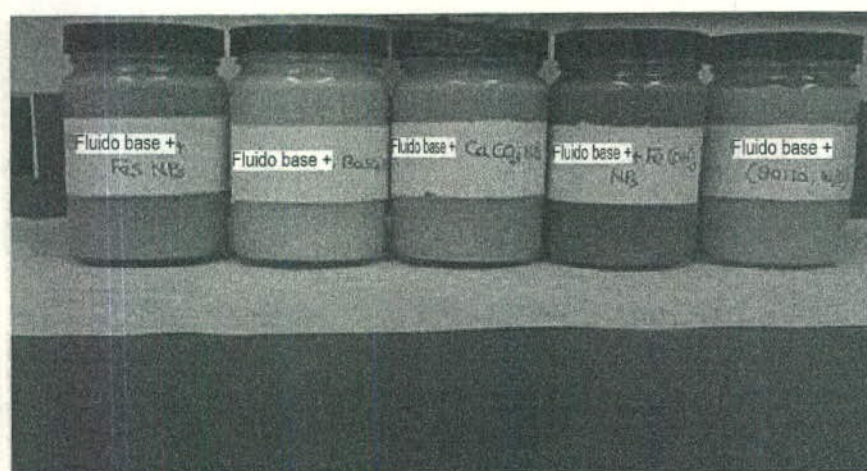


Fig 19

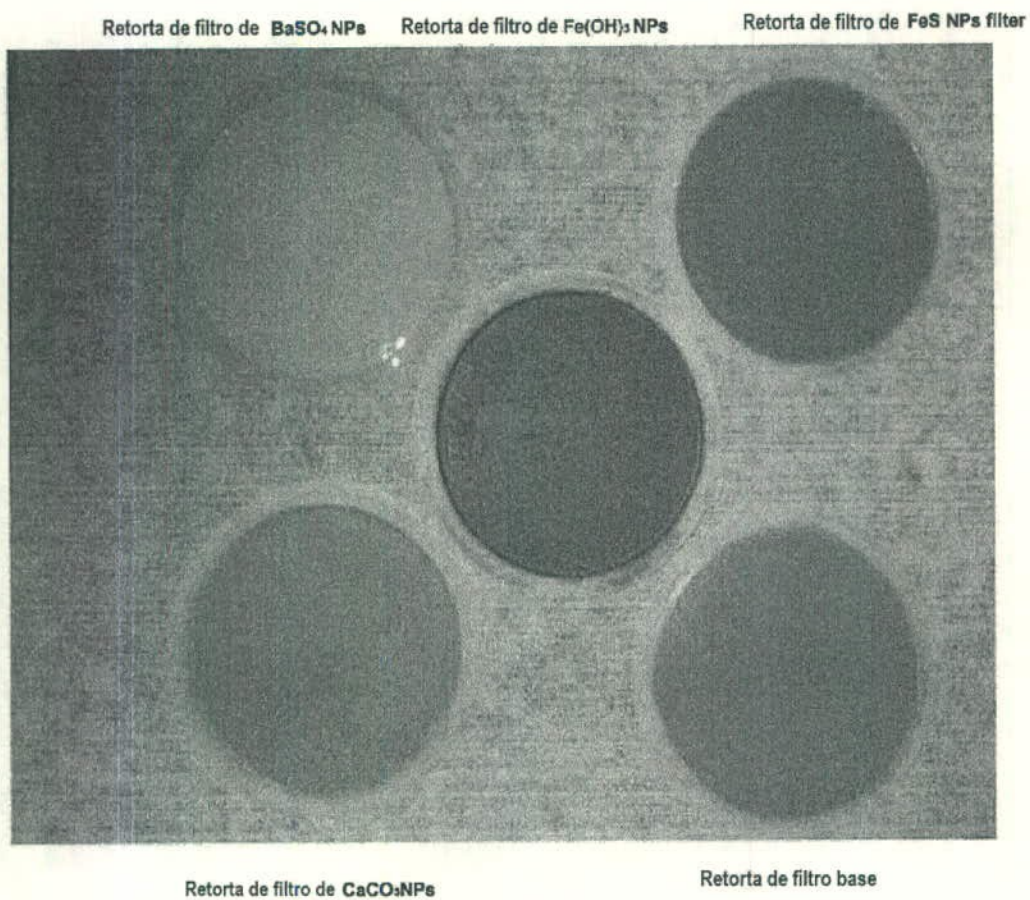


Fig 20

RESUMEN

La presente invención se dirige a un fluido de pozo y en particular, a un fluido de perforación que tiene bajas cantidades de nanopartículas que actúan como un material de pérdida de fluido para reducir la pérdida de fluido en una formación subterránea. El fluido es un fluido de pozo que contiene nanopartículas que comprende un fluido base y aproximadamente 5% por peso o menos de nanopartículas, para prevenir o reducir la pérdida de fluido hacia una formación subterránea, en donde el fluido de pozo es un fluido de perforación, un fluido pesado, un fluido de terminación, o un fluido de pre-estimulación. La invención incluye también métodos para la formación in situ y ex situ de las nanopartículas.

		EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN ☐ Patente de Invención ☐ Patente modelo de utilidad ☒ PCT	
(21) No. de solicitud:		(51) int. Cl: C09K 8/03 (2006.01), C09K 8/36 (2006.01), C09K 8/42 (2006.01), E21B 21/00 (2006.01), E21B 33/03 (2006.01)	
(22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s): NFLUIDS INC.	
(30) Prioridad:		(72) Inventor(es): HUSEIN, Maen Moh'd ZAKARIA, Mohammad Ferdous HARELAND, Geir	
(31) No. Prioridad:			
(32) Fecha:			
(33) Pais:		(74) Apoderado(s): MAURICIO JARAMILLO C.	
(54) Título: NUEVOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS PARA ATENUAR LA PÉRDIDA DE FLUIDO			
<i>Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT</i>			
(85) Fecha limite inicio Fase Nacional: 09/09/2014			
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		(87) Publicación internacional	
Fecha: 09/02/2012		Fecha: 15/08/2013	
No. de solicitud PCT: PCT/CA2012/050075		No. Publicación: WO/2013/116920	

Resumen reivindicación (es):

La presente invención está dirigida a un fluido de pozo, y en particular un fluido de perforación que tiene cantidades bajas de nanopartículas que actúan como material de pérdida de fluido para reducir la pérdida de fluido en una formación subterránea. El fluido es un fluido de pozo que contiene nanopartículas, que comprende un fluido base y aproximadamente 5% en peso o menos de nanopartículas, para prevenir o reducir la pérdida de fluido hacia una formación subterránea, en donde el fluido de pozo es un fluido de perforación, un fluido para matar el pozo, un fluido de terminación o un fluido de preestimulación. La invención también incluye métodos in situ y ex situ de formación de las nanopartículas.

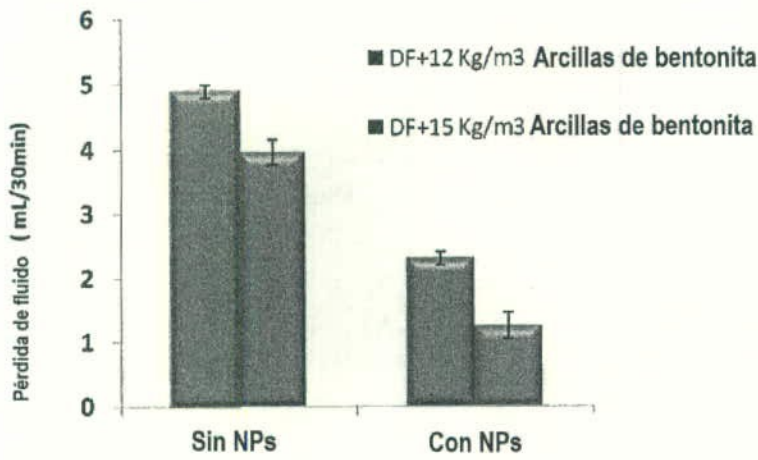


Fig 18

159441 Pat.
Dm: 159445. Publi.
159450. Reiv.

05

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Borden
7158



RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0086752

Bogotá D.C., Agosto 12 de 2014 - 15:59:16

RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCAS S.A.

NI 830.121.797

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	610915841	12/08/2014	6.443.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
			\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-197884- 00000-0000

Fecha: 2014-09-08 15:48:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FAENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 86

87

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 12 de 2014 - 15:59:18

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Borden
7758

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0086760

Bogotá D.C., Agosto 12 de 2014 - 15:59:16

RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCAS S.A.

NI 830.121.797

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	610915841	12/08/2014	6.443.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
24 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	744.000.00
			\$744.000.00

SON: **SETECIENTOS CUARENTA Y CUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-197884- -00000-0000

Fecha: 2014-09-08 15:48:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 86

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 12 de 2014 - 15:59:19



No. 14-197884- -00000-0000

Fecha: 2014-09-08 15:48:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 86

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐