(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 341 937**

(51) Int. Cl.:
E21B 43/26 (2006.01)
E21B 43/25 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **01304125 .6**
(96) Fecha de presentación : **08.05.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1152121**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.11.2001**

(54) Título: **Frenado de fluido de fracturación en formación subterránea.**

(30) Prioridad: **05.05.2000 US 566095**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.06.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.06.2010

(73) Titular/es: **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, Inc.**
P.O. Box 1431
Duncan, Oklahoma 73536, US

(72) Inventor/es: **Norman, Lewis R.;**
Turton, Richard y
Bhatia, Aashish L.

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Frenado de fluido de fracturación en formación subterránea.

La presente invención se refiere a un método de frenado de un fluido de fracturación en una formación subterránea.

La práctica común es tratar las formaciones subterráneas para aumentar su grosor de permeabilidad o conductividad mediante procedimientos que se identifican generalmente como procesos de fracturación. Por ejemplo, una práctica convencional es la fractura hidráulica de un pozo para producir una o más grietas o "fracturas" en la formación circundante mediante descomposición mecánica de la formación. La fracturación puede realizarse en pozos realizados en formaciones subterráneas prácticamente para cualquier propósito. Los candidatos habituales para la fracturación, u otros procedimientos de estimulación, son pozos de producción realizados en formaciones que contienen petróleo y/o gas. Sin embargo, los pozos de inyección usados en operaciones de recuperación secundarias o terciarias, por ejemplo, para la inyección de agua o gas pueden fracturarse también para facilitar la inyección de fluidos en dichas formaciones subterráneas.

La fracturación hidráulica se consigue inyectando un fluido de fracturación hidráulico en el pozo y aplicando una presión suficiente al fluido de fracturación para provocar que la formación se descomponga con la producción concomitante de una o más fracturas. La fractura o fracturas pueden ser horizontales o verticales, siendo esto último normalmente lo predominante, y aumentando la tendencia hacia una orientación vertical de la fractura con la profundidad de la formación que se fractura. Normalmente se introduce en la fractura un gel, una emulsión o una espuma que tienen un material de consolidación tal como arena u otro material particulado suspendido en su interior. El material de consolidación se deposita en la fractura y funciona para mantener la fractura abierta después de liberar la presión y que el fluido de fracturación fluya de vuelta hacia el pozo. El fluido de fracturación tiene una viscosidad suficientemente alta para retener el material de consolidación en suspensión o al menos para reducir la tendencia del material de consolidación a sedimentar en el fluido de fracturación a medida que el fluido de fracturación fluye a lo largo de la fractura creada. Generalmente, se usa un agente de gelificación y/o un emulsionante para gelificar o emulsionar el fluido de fracturación para proporcionar la alta viscosidad necesaria para conseguir los máximos beneficios del proceso de fracturación.

Después de que el fluido de fracturación de alta viscosidad se haya bombeado hacia la formación y haya ocurrido la fracturación de la formación, es deseable retirar el fluido de la formación para permitir la producción de hidrocarburos a través de las nuevas fracturas. Generalmente, la retirada del fluido de fracturación altamente viscoso se realiza "rompiendo" el gel o emulsión o, en otras palabras, convirtiendo el fluido de fracturación en un fluido de baja viscosidad. Romper el fluido de fracturación gelificado o emulsionado normalmente se consigue añadiendo un "rompedor", es decir, un agente reductor de la viscosidad, al fluido de fracturación antes de bombearlo hacia una formación subterránea. Sin embargo, esta técnica puede ser poco fiable y en ocasiones da como resultado una rotura incompleta del fluido y/o una rotura prematura del fluido antes de que el proceso de fracturación se haya completado. La rotura prematura puede disminuir el número o longitud de las fracturas obtenidas y, de esta manera, la cantidad de recuperación de hidrocarburo. Adicionalmente, se sabe en la técnica que la mayor parte de los fluidos de fracturación se romperán si se les da el suficiente tiempo a temperatura elevada. Sin embargo, por supuesto, lo más deseable es que el pozo vuelva a la producción tan rápido como sea posible.

Se ha demostrado que el polímero viscosificante en un fluido de fracturación está concentrado en un factor de 5 a 20 veces debido a la pérdida de fluido durante el bombeo y cierre de la fractura. Este polímero concentrado generalmente se denomina "torta de filtro". Por ejemplo, véase G. S. Penney, "An Evaluation Of The Effects Of Environmental Conditions In Fracturing Fluids Upon The Long Term Conductivity Of Proppansts", SPE 16900, presentado en la 62nd Annual Technological Conference of SPE, Dallas, Texas, 27-30 de septiembre de 1987. Adicionalmente, otros han destacado los efectos de la torta de filtro sobre la conductividad. Por ejemplo, M. A. Parker y B. W. McDaniel, "Fracturing Treatment Designs Improved By Conductivity Measurements Under *In-situ* Conditions", SPE 16901, presentado en la 62nd Annual Technological Conference of SPE, Dallas, Texas, 27-30 de septiembre de 1987; B. W. McDaniel y M. A. Parker, "Accurate Design and Fracturing Treatment Refines Conductivity Measurement At Reservoir Conditions", SPE 17541, presentado en el SPE Rocky Mountain Regional Meeting, Casper, Wyoming, 11-13 de mayo de 1984. Un rompedor no encapsulado se disuelve en el fluido y se pierde junto con el fluido durante la pérdida de fluido. El rompedor disuelto no se concentra junto con la concentración de la torta de filtro del polímero y, de esta manera, no puede romper eficazmente la torta de filtro. Por lo tanto, el daño a la fractura consolidada resultante puede ser permanente, a menos que la rotura ocurra posteriormente debido a degradación por temperatura o dilución con formación de fluidos.

Se han propuesto varios métodos para la rotura de fluidos de fracturación que tenían como objetivo eliminar los problemas anteriores. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Nº 4.202.795 describe un método para liberar un compuesto químico en un fluido acuoso combinando el compuesto químico con un agente de gelificación hidratable sólido y un rompedor para el gel formado mediante el agente de gelificación cuando se hidrata. La mezcla se forma en cápsulas o gránulos, que preferiblemente tienen un tamaño que varía de aproximadamente malla 20 a aproximadamente 40 (Serie de Tamices U.S.). Combinando los gránulos con un fluido acuoso en el que el compuesto químico tiene que liberarse, el agente de gelificación en los gránulos se hidrata y forma un gel protector alrededor de cada uno de los gránulos que evita la liberación del compuesto químico en el fluido acuoso durante el periodo de tiempo requerido para que el gel protector se rompa mediante el rompedor de gel en los gránulos. Una vez que el rompedor de gel ha

roto el gel protector, el compuesto químico en los gránulos se libera hacia el fluido acuoso. El tiempo requerido para que el gel protector se rompa se varía variando las cantidades de agente de gelificación hidratable y el rompedor de gel utilizado en los gránulos y usando diferentes agentes de gelificación y rompedores de gel.

La Patente de Estados Unidos Nº 4.506.734 proporciona también un método para reducir la viscosidad y los residuos resultantes de un fluido basado en agua o en aceite introducido en una formación subterránea introduciendo un compuesto químico reductor de la viscosidad contenido dentro de perlas huecas o porosas, aplastables y frágiles, junto con un fluido, tal como un fluido de fracturación hidráulico, a presión en la formación subterránea. Cuando el fluido de fracturación pasa por o gotea hacia la formación o el fluido se retira haciéndolo fluir de vuelta, cualquier fractura resultante en la formación subterránea se cierra y aplasta las perlas. El aplastamiento de las perlas libera entonces el compuesto químico reductor de la viscosidad hacia el fluido. Este proceso depende de la presión de cierre de la formación para obtener la liberación del rompedor y, por tanto, está sometido a resultados variables que dependen de la formación y de su velocidad de cierre.

La Patente de Estados Unidos Nº 4.741.401 describe un método para romper un fluido de fracturación que comprende inyectar en una formación subterránea una cápsula que comprende un miembro protector que contiene el rompedor. El miembro protector es suficientemente permeable para al menos un fluido que existe en el entorno subterráneo o inyectado en la cápsula de manera que el miembro protector es capaz de romperse tras una exposición suficiente al fluido, liberando de esta manera el rompedor. La patente indica que el rompedor se libera de la cápsula por la presión generada dentro del miembro protector debido únicamente al fluido que penetra en la cápsula, con lo que el aumento de presión provocaba que la cápsula se rompiera, es decir, se destruye la integridad del miembro protector, liberando de esta manera el rompedor. Este método para liberar el rompedor daría como resultado la liberación de sustancialmente toda la cantidad de rompedor contenida en la cápsula en un punto particular en el tiempo.

En otro método para liberar un rompedor, la Patente de Estados Unidos Nº 4.770.796 indica o sugiere una composición de fluido de fracturación ácido que comprende un polímero, un agente de reticulación para dicho polímero, un ácido acuoso y un compuesto rompedor capaz de coordinarse con el agente de reticulación de titanio o zirconio. El compuesto rompedor está encapsulado en una composición que comprende un material celulósico y un ácido graso y opcionalmente una cera.

Adicionalmente, la Patente de Estados Unidos Nº 4.919.209 describe un método propuesto para romper un fluido. Específicamente, la patente describe un método para romper un fluido de fracturación de aceite gelificado para tratar una formación subterránea que comprende inyectar en la formación una cápsula de rompedor que comprende un miembro protector que rodea a un rompedor. El miembro protector es suficientemente permeable para al menos un fluido que existe en la formación o en el fluido de fracturación de aceite gelificado inyectado en la cápsula de rompedor, de manera que el miembro protector es capaz de disolverse o erosionarse tras una exposición suficiente al fluido, liberando de esta manera el rompedor.

La Patente de Estados Unidos Nº 5.164.099 describe un método propuesto para romper un fluido utilizando un rompedor de percarbonato, perclorato o persulfato encapsulado con una poliamida. La membrana de poliamida es permeable a al menos un fluido en la formación que disuelve el rompedor y el rompedor se difunde entonces a través de la membrana para romper el fluido de fracturación, permaneciendo la membrana intacta durante la liberación del rompedor.

La Patente de Estados Unidos Nº 5.373.901 describe un método para romper un fluido viscosificado utilizando un rompedor soluble en agua encapsulado dentro de una membrana que comprende un acrílico parcialmente hidrolizado reticulado con un prepolímero de aziridina o una carbodiimida. La membrana tiene imperfecciones a través de las cuales un fluido acuoso puede difundirse hacia dentro a través de la membrana para disolver al menos una parte del rompedor y después difundirse hacia fuera desde el rompedor encapsulado para entrar en contacto con y romper el fluido de fracturación, permaneciendo la membrana intacta durante la liberación del rompedor. Las imperfecciones pueden crearse en la membrana mediante la adición de material particulado tal como sílice al recubrimiento durante la formación del recubrimiento de membrana.

La solicitud PCT WO 99/61747 describe un método para romper un fluido utilizando un rompedor encapsulado dentro de un recubrimiento de polímero degradable hidrolíticamente. El polímero degradable hidrolíticamente reacciona con el agua para descomponer químicamente el recubrimiento predominantemente en componentes que no son sólidos en un intervalo de tiempo y temperatura apropiado para el uso pretendido. Un recubrimiento de polímero preferido es poli(alquil-2-cianoacrilato).

Se ha concebido ahora un método para la rotura controlada de fluidos de fracturación que es más económica, minimiza la pérdida de rompedor durante la pérdida de fluido en la formación y no sólo proporciona la liberación controlada del rompedor sino que también reduce el daño a la formación y facilita la limpieza del pozo.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para romper un fluido de fracturación acuoso introducido en una formación subterránea, método que comprende introducir a presión un agente reductor de la viscosidad encapsulado con una membrana que comprende un polímero acrílico parcialmente hidrolizado reticulado con un prepolímero de aziridina o una carbodiimida y mezclado con un material particulado de tamaño micrométrico, habiéndose curado dicha membrana después de la formación de una temperatura mayor de 46,1ºC (115ºF) antes de la

introducción de dicho fluido en dicha formación con dicho fluido de fracturación acuoso y reduciendo dicha presión de introducción de manera que cualquier fractura resultante en dicha formación se cierra al menos parcialmente después que dicho agente reductor de la viscosidad encapsulado y fractura al menos una parte de las partículas de agente encapsulado, con lo que dicho fluido de fracturación acuoso puede ponerse en contacto con dicho agente reductor de la viscosidad para liberar al menos una parte de dicho agente reductor de viscosidad en contacto con el mismo.

La invención proporciona también un método para romper un fluido de fracturación acuoso que tiene un pH mayor de 7 y ayudar a retirar la torta de filtro producida a partir de dicho fluido de fracturación dentro de una formación subterránea que comprende introducirlo a una presión elevada en dicha formación para poner en contacto dicho fluido de fracturación y la torta de filtrado en dicha formación con un rompedor encapsulado, comprendiendo dicho rompedor encapsulado un rompedor para dicho fluido de fracturación encerrado dentro de una membrana que comprende un acrílico parcialmente hidrolizado reticulado con un prepolímero de aziridina o una carbodiimida, incluyendo dicha membrana una cantidad en exceso de un particulado de 1 micrómetro en dicha membrana, curándose dicha membrana durante al menos aproximadamente 1 hora a una temperatura de al menos aproximadamente 46,1ºC (115ºF), pudiendo fracturarse dicha membrana de manera que dicho rompedor puede liberarse de dicha membrana en el fluido de fracturación para romper el fluido de fracturación tras una reducción en la presión de introducción.

El agente reductor de la viscosidad encapsulado usado en la invención comprende partículas aglomeradas de un agente reductor de la viscosidad, que puede denominarse también rompedor, encerrado dentro de una membrana inerte que se somete a fractura quebradiza cuando se expone a la presión de cierre de una formación subterránea, con lo que los fluidos de la formación pueden entrar en contacto con el agente reductor de la viscosidad después del fallo de la membrana para disolver el agente reductor de la viscosidad en la membrana en el fluido de fracturación. La membrana fracturable permanece sustancialmente intacta hasta el periodo de liberación del rompedor, proporcionando de esta manera la liberación controlada.

Usando el método de la presente invención se proporciona un medio para liberar de forma controlable cantidades de un rompedor dentro de un paquete de material de consolidación dentro de una formación subterránea. El presente método proporciona una membrana de encapsulación que es capaz de funcionar en un fluido basado en agua a temperaturas de 15,6ºC (60ºF) a aproximadamente 148,9ºC (300ºF) y a un pH del fluido de hasta al menos aproximadamente 12 sin liberación prematura del rompedor en el fluido.

El método y composición de la presente invención proporcionan un medio para romper un fluido de fracturación acuoso, lineal o reticulado, usado para estimular una formación subterránea.

El fluido de fracturación acuoso reticulado se prepara hidratando un polímero tal como guar, hidroxialquilguar, hidroxialquilcelulosa, carboxialquilhidroxiguar, carboxialquilhidroxialquilguar, celulosa u otra celulosa derivatizada, xantano y similares en un fluido acuoso al que se añade un agente de reticulación adecuado. Los agentes de reticulación adecuados incluyen compuestos tales como boratos, zirconatos, titanatos, piroantimonatos, aluminatos y similares. Generalmente, el rompedor encapsulado de la presente invención puede añadirse a cualquier fluido de fracturación acuoso conocido de forma general en la técnica. En la práctica de la presente invención el rompedor encapsulado puede inyectarse con el fluido de fracturación o, si se añade a un fluido de transporte, inyectarse en una formación subterránea antes de o simultáneamente con o después de la inyección del fluido de fracturación. Generalmente, el rompedor encapsulado se mezclará con el fluido de fracturación y un material de consolidación antes de introducirlo en la formación subterránea. Si se utiliza un fluido de transporte, éste puede comprender sustancialmente cualquiera de los líquidos acuosos utilizados para formar los fluidos de fracturación.

El rompedor encapsulado de la presente invención se prepara usando técnicas de microencapsulación conocidas. El rompedor encapsulado puede prepararse utilizando un proceso en lecho fluidizado. Una versión de este método se denomina proceso Würster y una modificación de dicho proceso utiliza un método con pulverización superior. El equipo para efectuar el recubrimiento está disponible, por ejemplo, en Glatt Air Techniques, Inc. Ramsey, New Jersey.

El rompedor que está encerrado en el encapsulante puede ser sustancialmente cualquier material que no interaccione negativamente o reaccione químicamente con el recubrimiento de encapsulación para destruir su utilidad. El material rompedor puede comprender, por ejemplo, enzimas tales como hemicelulosa sobre un sustrato inerte, oxidantes tales como persulfato sódico o amónico, ácidos o sales orgánicos tales como ácido cítrico o un citrato, ácido fumárico, líquidos adsorbidos sobre un sustrato sólido, perboratos sólidos, peróxidos sólidos u otros oxidantes, mezclas de dos o más materiales y similares.

El material de encapsulación comprende un acrílico parcialmente hidrolizado, preferiblemente en una forma de base acuosa que se reticula con cualquiera de un prepolímero de aziridina o una carbodiimida. Más particularmente, el término acrílico parcialmente hidrolizado como se usa en este documento se refiere a cualquiera de los polímeros de látex acrílicos de vinilo que contienen aproximadamente un 0-60% en peso de contenido de aromático monovinílico como estireno, aproximadamente un 5-25% en peso de contenido de ácido carboxílico alfa,beta-insaturado y aproximadamente un 15-95% en peso de contenido de éster de acrilato o metacrilato de alquilo. El ácido carboxílico insaturado puede comprender, por ejemplo, ácido acrílico o ácido metil acrílico o mezclas de los mismos. El éster de acrilato o metacrilato de alquilo puede comprender, por ejemplo, etil butil o 2-etilhexilacrilato, metil, butil o isobutil metacrilato o mezclas de los mismos. Los polímetros de látex acrílico de vinilo se estabilizan mediante la adición de sistemas tensioactivos no iónicos o aniónicos/no iónicos apropiados de acuerdo con métodos bien conocidos para

preparar y estabilizar sistemas de polímero de látex. Los polímeros de látex acrílico de vinilo del tipo descrito anteriormente están disponibles en el mercado, por ejemplo, en Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania o S. C. Johnson Wax, Racine, Wisconsin.

El prepolímero de aziridina puede comprender, por ejemplo, pentaeritritol-tris-[(β-(aziridinil)propionato]. La carbodiimida puede comprender, por ejemplo, 1,3-diciclohexilcarbodiimida.

El material de encapsulación acrílico parcialmente hidrolizado se mezcla con un material particulado de tamaño micrométrico, tal como sílice, antes de o simultáneamente con el recubrimiento del rompedor. El acrílico se mezcla con la sílice particulada en una cantidad tal que el particulado comprende de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de los sólidos del recubrimiento presente. Preferiblemente, la sílice (u otro material) comprende de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 70% en peso de los sólidos del recubrimiento presente. Por "tamaño micrométrico" se entiende de forma general un tamaño de hasta aproximadamente 50 micrómetros. Preferiblemente, el particulado es menor de 30 micrómetros, más preferiblemente hasta aproximadamente 15 micrómetros, por ejemplo, de 1 a 15 micrómetros. Preferiblemente, el tamaño de partícula medio es de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 micrómetros y preferiblemente es menor del 33 por ciento en peso de partículas con tamaño sub-micrométrico. Se ha encontrado que la presencia de cantidades sustanciales de partículas con tamaño sub-micrométrico afecta negativamente al rendimiento del rompedor encapsulado de la presente invención dando como resultado una liberación no regulada de grandes cantidades de rompedor después de la exposición a un fluido de fracturación.

El agente de reticulación se mezcla con el acrílico parcialmente hidrolizado y la sílice en una cantidad de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 5 por ciento en peso de los sólidos totales del recubrimiento presente. Preferiblemente, el agente de reticulación está presente en una cantidad de aproximadamente el 2,5 al 3,5 por ciento en peso de los sólidos totales del recubrimiento.

Cuando se utiliza en un proceso de recubrimiento con lecho fluidizado el recubrimiento del rompedor encapsulado se utiliza ventajosamente en forma de una solución basada en agua o en disolvente o una dispersión que en ocasiones puede denominarse látex, que puede contener de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 por ciento en peso de sólidos para facilitar el recubrimiento por pulverización del rompedor. Preferiblemente, el rompedor encapsulado tendrá un recubrimiento encapsulante en una cantidad de aproximadamente el 6 a aproximadamente el 70 por ciento en peso del rompedor encapsulado. Más preferiblemente, el recubrimiento comprenderá de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 55 por ciento en peso del rompedor encapsulado, dependiendo dependiente de la velocidad de liberación deseada.

En la práctica de la presente invención, dependiendo de la temperatura de la formación a tratar y del tiempo de rotura deseado para el fluido de fracturación, el rompedor encapsulado puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,012 a mayor de 6 kg por 1000 l (de 0,1 a mayor de 50 libras por 1000 galones) de fluido de fracturación. Los rompedores encapsulados de la presente invención pueden utilizarse también en un fluido de fracturación, dependiendo las cantidades de los rompedores encapsulados del tiempo de rotura específico deseado.

Como se ha indicado previamente, los rompedores encapsulados se preparan mediante técnicas de encapsulación en lecho fluidizado bien conocidas en las que las partículas de rompedor se pulverizan con el encapsulante mientras están suspendidas en un flujo de aire u otro gas dentro de una cámara de pulverización. Para mantener la uniformidad del producto con respecto al rendimiento, antes de la encapsulación del material rompedor, el rompedor preferiblemente se dimensiona para retirar una parte sustancial de cualquier fino o grumo de partículas de rompedor y proporcionar un material de partida con un tamaño de partícula de aproximadamente 100 a 900 μm. De esta manera, el aglomerado preparado posteriormente del rompedor encapsulado tendrá, dentro de un intervalo relativamente estrecho, propiedades de control de liberación del rompedor generalmente similares. Generalmente, el rompedor encapsulado se prepara formando aglomerados del rompedor que tienen un recubrimiento de membrana del acrílico parcialmente hidrolizado reticulado y una mezcla de recubrimiento en emulsión de sílice de un cierto porcentaje promedio para obtener la liberación controlada deseada del rompedor para un fluido de fracturación particular. La cantidad y el tamaño de la sílice particulada presente en el recubrimiento pulverizado afectarán significativamente a la permeabilidad de la membrana creada. El tamaño de las partículas de rompedor encapsuladas aglomeradas varía dependiendo de la cantidad de rompedor que se desee liberar y la velocidad deseada a la que el rompedor tiene que liberarse. Preferiblemente, los aglomerados tienen un tamaño de partícula medio de aproximadamente de 1 a 3 mm y, más preferiblemente, de aproximadamente 1,25 a 2,5 mm. Sin embargo, esto puede modificarse cambiando las condiciones de operación durante el proceso de recubrimiento. Generalmente, se prefiere que el tamaño de las partículas de rompedor encapsuladas aglomeradas sea próximo a o ligeramente mayor que el del material de consolidación, si lo hubiera, presente en el fluido de fracturación. Esto minimiza adicionalmente cualquier daño a la formación que pueda resultar de la introducción del fluido de fracturación en una formación subterránea. Sin embargo, debe entenderse que pueden utilizarse también partículas que tienen un tamaño más pequeño que el material de consolidación.

En la presente invención, el rompedor encapsulado dentro de la membrana de recubrimiento se libera principalmente del interior de la membrana mediante un fallo por fractura quebradiza del recubrimiento aglomerado. El fluido, tras el fallo por fractura de la membrana, entra en contacto con el núcleo de la partícula con lo que después de esto, disuelve el rompedor. La solución de rompedor liberado entra en contacto con el fluido de fracturación tras lo cual rompe posteriormente el fluido de fracturación.

La adición del exceso de partículas con un diámetro medio de un micrómetro al recubrimiento acrílico parcialmente hidrolizado provoca que el recubrimiento sea más quebradizo para facilitar el proceso de liberación debido a fallo por fractura. Aunque la descripción específica indicada anteriormente en este documento ha hecho referencia a sílice particulada como el aditivo particulado para el recubrimiento, se cree que podría utilizarse también cualquier particulado inerte de un tamaño de partícula similar. La sílice representa simplemente un material preferido disponible en el mercado. Los ejemplos de otros materiales particulados adecuados incluirían carbonato cálcico, dióxido de titanio, sulfato de bario y sulfato de calcio o similares.

Después de la formación de los aglomerados recubiertos del material rompedor encapsulado, el rompedor encapsulado se somete preferiblemente a un periodo de elevada temperatura para curar adicionalmente el recubrimiento de membrana. Preferiblemente, el recubrimiento de membrana se cura a una temperatura de aproximadamente 46,1ºC a aproximadamente 62,8ºC (de 115ºF a aproximadamente 145ºF), durante desde aproximadamente 1 hora a varios días antes del uso del rompedor. Se ha encontrado que el curado a elevada temperatura mejora la velocidad de liberación del rompedor tras el aplastado del material en la formación y ayuda a evitar una liberación temprana antes del tiempo de liberación deseado dentro de la formación.

Se ha descubierto sorprendentemente que el rompedor encapsulado de la presente invención presenta un control eficaz de la velocidad de liberación a un pH por encima de 7. Se cree que el control de la velocidad de liberación es el resultado del uso del reticulante con el acrílico parcialmente hidrolizado. Se cree que el proceso de reticulación evita o ayuda a minimizar el "hinchamiento" cáustico de los acrílicos que conocen bien los expertos en la materia de aplicación de recubrimientos de película de tipo acrílico. Se ha encontrado que el recubrimiento reticulado controla eficazmente la velocidad de liberación del rompedor cuando está contenido en un fluido de fracturación acuoso que tiene un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 12.

La liberación controlada del rompedor desde el rompedor encapsulado de la presente invención se efectúa sin lixiviado sustancial del rompedor a través de la membrana antes del periodo en el que se libera la mayor parte del rompedor. El rompedor se libera al entrar en contacto con un fluido acuoso contenido en el fluido de fracturación o cualquier otro fluido acuoso que pueda entrar en contacto con el rompedor encapsulado después del fallo por fractura quebradiza de la membrana dentro de la formación subterránea o pozo perforado que penetra en la formación.

Para ilustrar adicionalmente la presente invención, y no a modo de limitación, se presentan los siguientes Ejemplos.

Ejemplo I

Aproximadamente 1000 gramos de persulfato amónico de malla 20-40 (Serie de Tamices U.S.) se ponen en un aparato de lecho fluidizado Würster. La unidad Würster se ajustó para proporcionar una pulverización por el fondo dentro del tubo de aspiración. Se utilizó una boquilla de 1,07 mm. El material de recubrimiento se aplicó a una temperatura del agente de recubrimiento de 40-45ºC, una presión de aire de atomización de 0,28 MPa (40 psi), una velocidad del aire de 0,71 a 1,13 m^3/min (de 25 a 40 scfm) y un caudal de pulverización de 10 ml/min. Inicialmente, el lecho se cargó con una cantidad pesada (1000 g) de partículas a través de un acceso de entrada localizado en la parte superior del lecho. La soplante, tal como un Compresor de Anillo Fuji Modelo Nº VFC904A-7W, se conectó y los caudales se ajustaron para el aire interno y externo. A continuación se conectó el calentador. La temperatura requerida se obtuvo ajustando un controlador de temperatura, tal como un Controlador de Temperatura Antunes TCE y un Indicador Modelo Nº 2408PL-04W-B40. Después de 10-15 minutos el aire de fluidización había calentando el lecho de partículas a la temperatura deseada. El aire de atomización se conectó y se ajustó a la presión requerida y al caudal deseado. El líquido de recubrimiento se aplicó entonces continuamente. Esto implicaba el bombeo del líquido desde un recipiente agitado mediante una bomba peristáltica, tal como una bomba de Doble Canal Compacta Masterflex C/L Modelo Nº P-77120-60, a la boquilla situada en el lecho. Una vez aplicado el recubrimiento, el calentador se desconectó y la soplante se puso en marcha durante aproximadamente 10-15 minutos para refrigerar el producto dentro de la unidad. A continuación, las partículas recubiertas se retiraron del acceso de descarga localizado por encima de la placa distribuidora dentro de la unidad Würster.

El agente de recubrimiento se preparó añadiendo 557 gramos de agua a 1071 gramos de la mezcla de acrilato parcialmente hidrolizado/sílice de la presente invención. La mezcla contenía un 30,7% de sílice, en peso, y un 20,5% de resina de acrilato. Posteriormente, se añadieron a la mezcla 25 gramos de un reticulante que comprendía un prepolímero de aziridina, presente como una solución al 50%, y después se aplicó el recubrimiento. Usando la formulación anterior, se produjo un producto encapsulado que tenía un 45%, en peso, de recubrimiento.

El perfil de liberación de la muestra se determinó usando el siguiente procedimiento. Una muestra que comprendía 0,11 gramos del rompedor encapsulado y 11 gramos de material de consolidación Carbo-Prop™ de malla 20/40 se sumergió en 50 cc de agua y se agitó continuamente a temperatura ambiente. Después de un tiempo dado, las muestras se retiraron y las muestras se analizaron para persulfato usando métodos de valoración yodométrica. El perfil de liberación se muestra a continuación en la Tabla I.

TABLA I

Perfil de Liberación Para Persulfato Amónico Encapsulado a Temperatura Ambiente

Tiempo, Minutos	Persulfato Amónico liberado, %
0	0,0
2	0,0
5	0,24
10	0,84
15	1,11
30	5,71
60	6,73

Ejemplo II

Para determinar lo fracturable que es el recubrimiento bajo una tensión aplicada, tal como la presión de cierre de una formación subterránea, se realizó el siguiente ensayo. Una mezcla de ensayo que comprendía 0,11 gramos de rompedor encapsulado y 11 gramos de material de consolidación Carbo-Prop™ de malla 20/40 se puso en un cilindro de ensayo de 7,62 cm de diámetro. Un pistón de 8,9 cm de longitud, que ajustaba de forma holgada dentro del cilindro, se puso encima de la carga de partículas cargadas y todo el conjunto se puso en una prensa hidráulica. Se aplicó una carga de 62.720 N (14100 lbf) que correspondía a una tensión aplicada media de aproximadamente 13,8 MPa (2000 psi). La carga se aplicó durante un periodo de un minuto hasta que se alcanzó un valor de 62.720 N y después la presión se mantuvo constante durante dos minutos. Este procedimiento corresponde al procedimiento identificado como Instituto Americano del Petróleo RP 56: Procedimiento para Ensayar Fracciones de Arena, Sección 8 y Ensayo de Resistencia a Aplastamiento de Fracciones de Arena Recomendado, 1994. La extensión a la que las partículas se rompieron se determinó midiendo la concentración de persulfato amónico liberado en el agua durante 10 minutos usando un procedimiento de valoración yodométrica. La liberación del rompedor se muestra en la Tabla, a continuación:

TABLA II

Tiempo, Minutos	Persulfato Amónico Liberado, %
0	0,0
2	40,6
5	43,1
10	46,7

Los resultados anteriores demuestran claramente el efecto que tiene la tensión aplicada sobre la fractura del recubrimiento encapsulado.

Ejemplo III

Para determinar el efecto del curado a elevada temperatura del rompedor encapsulado, se realizó el siguiente ensayo. Se prepararon muestras y se curaron a temperatura ambiente durante dos días y a 60ºC. Los procedimientos de ensayo de los Ejemplos I y II se utilizaron para determinar el porcentaje de persulfato amónico liberado por lixiviado y aplastado. Los resultados se muestran a continuación:

TABLA III

Efecto de la Temperatura de Curado sobre la Liberación de Persulfato Amónico para un Nivel de Recubrimiento del 10% en Peso de Acrilato

Temperatura = Ambiente			Temperatura = 60ºC	
Tiempo, minutos	Lixiviado antes de la compresión	Lixiviado después de la compresión	Lixiviado antes de la compresión	Lixiviado después de la compresión
0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	11,36	30,3	5,05	29,03
5	14,94	35,1	10,28	47,97
10	19,73	41,2	14,37	49,44

Los resultados demuestran claramente que el curado reduce la velocidad de lixiviado para liberación del rompedor desde el rompedor encapsulado y mejora la velocidad de liberación de aplastado proporcionando de esta manera un medio para regular la velocidad de liberación del rompedor encapsulado.

Ejemplo IV

Para determinar el efecto que tiene la concentración de partículas en el recubrimiento sobre la velocidad de liberación de persulfato amónico del rompedor encapsulado se prepararon muestras con la concentración de particulado mostrada a continuación. El particulado comprendía sílice con un diámetro medio de partícula de 2,1. Las muestras tenían un 15 ó 25% de recubrimiento, en peso, de acrílico parcialmente hidrolizado. Se utilizaron los procedimientos de ensayo de los Ejemplos I y II y las muestras se recogieron a los 10 minutos. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla IV.

TABLA IV

Concentración de Particulado en el Recubrimiento, %	% de Persulfato Amónico Liberado después de 10 minutos			
	Lixiviado		Compresión	
	15%	25%	15%	25%
0	4,35	8,97	40,55	23,87
20	3,46	3,88	49,41	30,04
40	14,09	2,84	51,69	33,62
60	14,14	3,53	73,92	66,62
80	65,53	20,95	56,49	61,64

Los resultados de los ensayos demuestran claramente que la presencia del particulado en el recubrimiento afecta a la velocidad de liberación del material encapsulado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para romper un fluido de fracturación acuoso introducido en una formación subterránea, método que comprende introducir a presión un agente reductor de la viscosidad encapsulado con una membrana que comprende un polímero acrílico parcialmente hidrolizado reticulado con un prepolímero de aziridina o una carbodiimida y mezclado con un material particulado de tamaño micrométrico, habiéndose curado dicha membrana después de la formación a una temperatura mayor de 115ºF (46,1ºC) antes de la introducción de dicho fluido en dicha formación con dicho fluido de fracturación acuoso y reduciendo dicha presión de introducción de manera que cualquier fractura resultante en dicha formación se cierre al menos parcialmente tras dicho agente reductor de la viscosidad encapsulado y fracture al menos una parte de las partículas de agente encapsulado con lo que dicho fluido de fracturación acuoso puede entrar en contacto con dicho agente reductor de la viscosidad para liberar al menos una parte de dicho agente reductor de la viscosidad en contacto con el mismo.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho fluido de fracturación tiene un pH mayor de 7, comprendiendo dicha etapa de introducción introducir dicho agente reductor de la viscosidad encapsulado con dicha membrana a una presión elevada en dicha formación para poner en contacto dicho fluido de fracturación y torta de filtrado en dicha formación, incluyendo dicha membrana una cantidad de un particulado de 1 micrómetro en exceso en dicha membrana, y habiéndose curado dicha membrana durante al menos aproximadamente 1 hora.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha membrana se ha curado a una temperatura de 46,1 a 62,8ºC (115 a 145ºF) durante al menos 1 hora.

4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que dicho agente reductor de la viscosidad comprende persulfato sódico, persulfato amónico, persulfato potásico, ácido cítrico, ácido fumárico, enzima hemicelulasa o un perborato, o cualquier mezcla de dos o más de los mismos.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, en el que dicho particulado de tamaño micrométrico está presente en una cantidad de al menos el 20 por ciento de dicho recubrimiento.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5, en el que dicho particulado de tamaño micrométrico tiene un diámetro medio de partícula de 2 a 3 micrómetros y comprende sílice.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5, en el que al menos una parte de dicho material de tamaño micrométrico tiene un tamaño de partícula de 1 a 15 micrómetros.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho prepolímero de aziridina comprende pentaeritritol-tris-[β-(aziridinil)propionato].

9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho prepolímero de aziridina está presente en una cantidad del 1 al 5 por ciento, preferiblemente del 2,5 al 3,5 por ciento en peso de dicho acrílico parcialmente hidrolizado y particulado de tamaño micrométrico.

10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho fluido de fracturación tiene un pH en el intervalo de 2 a 12, preferiblemente mayor de 7.

11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho agente reductor de la viscosidad encapsulado y fluido de fracturación se introducen juntos en dicha formación subterránea.