



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 233 582 A1

4(51) C 09 K 7/02
C 23 F 11/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 272 097 2

(22) 29.12.84

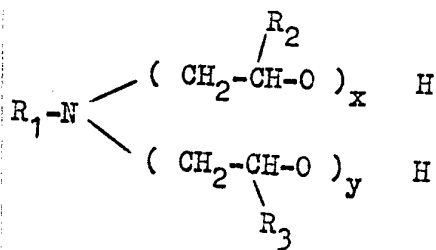
(44) 05.03.86

(71) VEB Erdöl-Erdgas Gommern, 3304 Gommern, Magdeburger Chaussee, DD

(72) Moser, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Heyne, Bruno, Dr.-Ing. Dipl.-Phys.; Klipp, Willi, Dipl.-Chem.;
Metze, Jürgen, Dipl.-Chem.; Krößner, Ludwig, Dipl.-Chem., DD

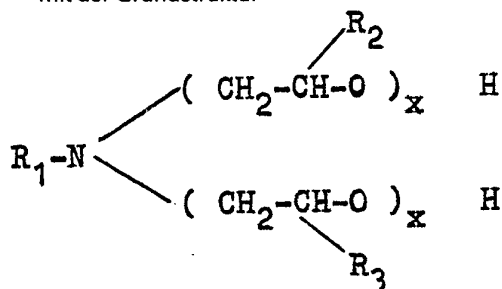
(54) Zusatz für Bohrspülungen zum Niederbringen von Sauergasbohrungen

(57) Die Erfindung betrifft wasserbasische Bohrspülungen, die zum Aufschluß sauerghashaltiger Formationen einsetzbar sind. Mit dem Ziel der Verbesserung des Korrosionsschutzes gegen H_2S und CO_2 wird 0,01–20 g/l eines Zusatzes verwendet, der aus aliphatischen tertiären Aminen besteht, die mit 1–20 % Schwefel sulfuriert wurden. Überraschend zeigte dieser Zusatz eine Verbesserung der Thermostabilität der Spülung durch verringerten thermisch-oxydativen Abbau des Schutzkolloids. Der Zusatz wird der Spülung direkt zugesetzt oder als Pille in wäßriger Dispersion oder Lösung in Öl in den Umlauf gegeben. Die verwendeten aliphatischen tertiären Amine haben die Grundstruktur, wobei $R_1 = C_{10}-C_{20}$, $R_{2,3} = H$ oder CH_3 , $x, y = 1-20$, $x + y = 2-40$.



Patentansprüche

1. Zusatz für Bohrspülungen zum Niederbringen von Sauergasbohrungen zur Korrosionsminderung der Einwirkung saurer Gase CO_2 und H_2S unter gleichzeitiger Verbesserung der thermischen Beständigkeit durch Verringerung des thermisch-oxidativen Abbaus von Schutzkolloiden, **dadurch gekennzeichnet**, daß 0,01–20 g/l Zusatzstoffe bestehend aus aliphatischen tertiären Aminen, die mit Schwefel umgesetzt wurden, verwendet werden und als aliphatische tertiäre Amine Verbindungen mit der Grundstruktur



eingesetzt werden, wobei $\text{R}_1 = \text{C}_{10}\text{--C}_{20}$, besonders $\text{C}_{16}\text{--C}_{18}$ gesättigt und ungesättigt, $\text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{CH}_3$, $x, y = 1\text{--}20$, $x + y = 2\text{--}40$, besonders 3–20 ist und wobei die Sulfurierung durch Umsetzung mit 1–20 %, insbesondere 3–8 % elementarem Schwefel bei mindestens 120 °C über eine Zeitdauer von 2–10 Stunden erfolgt.

2. Zusatz nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zusatz als Dispersion in Wasser oder Lösung in Öl eingesetzt und in Form einer Pille mindestens über einen Umlauf zirkuliert und bei weiterer Zirkulation in der Spülung verbleibt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Zusatz zu Bohrspülungen, die zum Aufschluß sauerghashaltiger Formationen mit verbessertem Korrosionsschutz und erhöhter Thermostabilität eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Niederbringen von Bohrungen in Formationen, die die sauren Gase CO_2 und H_2S enthalten, ist mit großen Gefahren für Mannschaft und technische Ausrüstung verbunden. Bekanntlich ist H_2S ein außerordentlich giftiges Gas, das schon in kleinen Konzentrationen toxisch wirkt und außerdem sehr korrosiv ist, da es auf der Stahloberfläche der Bohrwerkzeuge eine Eisensulfidschicht bildet und durch Rekombinierung von molekularem Wasserstoff im Stahlinneren aus eingedrunenem atomaren Wasserstoff und verhindertem Austritt starke innere Spannungen hervorruft, die in kurzer Zeit zu Sprödb Brüchen führen.

Außerdem wird durch saure Gase die Zeitdauer bis zur Metaller müdung und dadurch hervorgerufenen Brüchen stark verkürzt. Der schnelle Umsatz von H_2S - und CO_2 -Gas zu ungefährlichen unlöslichen Verbindungen und deren Ausscheidung aus dem Bohrprozeß ist daher unerläßlich zur Bekämpfung dieser sauren Gase. Daneben ist es notwendig, die Metalloberfläche des verwendeten Bohrstranges mit einer Inhibitorschutzschicht zu versehen, um dem korrosiven Angriff entgegenzuwirken.

Als älteste Bekämpfungsmethode gegen saure Gase ist der Zusatz von Alkalihydroxiden zur Spülung zur Einstellung eines pH-Wertes um oder über 11 bekannt. (US-P. 3307 625). Da diese Methode zwar die sauren Gase neutralisiert, aber bei Verbrauch des Alkalivorrats und Erreichen des sauren pH-Bereiches H_2S wieder freigesetzt wird, wird sie beim Auftreten größerer Mengen sauren Gases als nicht ausreichend betrachtet. Daher wurde zusätzlich die Bindung des H_2S oder der neutralisierten Sulfid- oder Hydrosulfidionen unter Bildung unlöslicher Sulfide eingeführt. Bekannt sind als derartige Spülgungszusätze basisches Kupfercarbonat, basisches Zinkcarbonat, Manganverbindungen, Eisencarbonat, Eisenoxyde sowie die Oxidation des H_2S zu Schwefel durch H_2O_2 oder Elektrobehandlung.

Die Bindung des H_2S als unlösliches Sulfid verläuft in Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur und Konzentration der Reaktionspartner mehr oder weniger vollständig und schnell. Zum Schutz der bohrtechnischen Ausrüstungen ist es daher auch bei Anwendung der geschilderten Bekämpfungsmethoden notwendig, Korrosionsinhibitoren einzusetzen, die im Idealfall die Metalloberfläche mit einer festen Schutzschicht überziehen und die Korrosion verhindern oder zumindest stark verlangsamen. Zur Abwehr von Korrosionsangriffen auf die Bohrgarnitur ist eine große Palette von chemischen Verbindungen bekannt, wie aliphatische Aminderivate, deren Teilerster, Dicarbonsäuresalze, anorganische Phosphate und Phosphatester, quarternäre Aminoamide und Polyamide, polymere aromatische N-Verbindungen, quarternäre polymere Pyrimidine und Quinoline, Thiazinderivate, oxalkylierte Polyol-Phosphorsäureester, quarternäre alkylierte Ammoniumverbindungen, Imidazoline und sulfurierte Imidazolinderivate. Die meisten dieser Produkte ergeben einen ausreichenden Schutz gegen die herkömmlichen Korrosionsangriffe, sind aber bei Angriff saurer Gase nicht oder nicht ausreichend wirksam.

Andere Inhibitoren, die gegen H_2S und CO_2 wirksam sind, werden auf Grund ihrer Öllöslichkeit besonders in Rohöl oder Ölemulsionen verwendet, wie Aminsalze von polymerer Maleinsäure oder sulfurierte Imidazolinderivate, sind aber in wasserbasischen Spülungen und Dispersionen weniger effektiv.

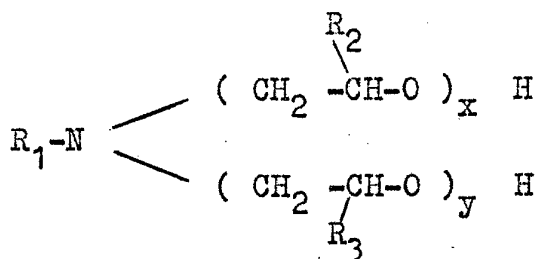
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, einen Zusatz zu wasserbasischen Bohrspülungen zu finden, durch den die Korrosion saurer Gase an Bohrgestänge und Bohrwerkzeugen wirksam vermindert wird. Dieser Zusatzstoff soll auch in saurem Milieu einen ausreichenden Korrosionsschutz bieten und keinen negativen Einfluß auf die Arbeitseigenschaften der Bohrspülungen, wie Fließigenschaften, Filtration und Dichte ausüben. Die Thermostabilität der Spülung soll nicht negativ beeinflusst oder möglichst sogar verbessert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Ausgehend von den Schwächen vieler organischer und anorganischer Korrosionsinhibitoren, die ihre sonst gute Korrosionsschutzwirkung in Gegenwart der sauren Gase CO_2 und H_2S weitgehend einbüßen oder nur unvollkommen ausüben können und zudem häufig die Arbeitseigenschaften wasserbasischer Spülungen infolge ihrer Tensideigenschaften

verschlechtern (Schaumbildung, Emulgierung von Wasser in Öl mit unerwünschtem Anstieg der Fließparameter u. a.), liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen organischen Zusatz zu finden, der nicht nur öllöslich, sondern auch gut wasserdispergierbar ist, unempfindlich in einem breiten pH-Bereich, guten Korrosionsschutz besonders in Gegenwart saurer Gase bewirkt und bei Verwendung bei erhöhten Temperaturen in tiefen Bohrungen zur Stabilisierung der Bohrspülung durch Verminderung des thermisch-oxydativen Abbaus der verwendeten hochmolekularen Schutzkolloide beiträgt. Es wurde gefunden, daß ein Zusatz von aliphatischen tertiären Aminen mit folgendem strukturellen Aufbau



wobei $R_1 = C_{10}-C_{20}$, besonders $C_{16}-C_{18}$ gesättigt und ungesättigt,

$R_2, R_3 = H, CH_3-$,

$x, y = 1-20$, $x + y = 2-40$, besonders 3-20,

nach deren Umsetzung mit 1-20%, insbesondere 3-8%, elementarem Schwefel bei mindestens 120°C über eine Zeitdauer von 2-10 Stunden, zur Bohrspülung eine entscheidende Senkung der Korrosionsgeschwindigkeit auch nach Einwirkung erhöhter Temperaturen ergab. Dies konnte für salzarme wie für salzhaltige wasserbasische Spülungen bis zur Sättigung mit NaCl ermittelt werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße sulfurierte aliphatische tertiäre Amin auch besonders in sauren, salzhaltigen wäßrigen Dispersionen einen hohen spezifischen Korrosionsschutz sowohl gegen CO_2 -Gas wie auch gegen H_2S -Einwirkung ausübt. Diese Dispersionen können vorteilhaft als höherkonzentrierte Pille in regelmäßigen Abständen durch das Bohrloch gepumpt werden und verbleiben bei Vermischung in der Spülung.

Die Herstellung der aliphatischen tertiären Aminderivate aus aliphatischen primären Aminen durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid ist bekannt und gehört zum Stand der Technik; das gleiche trifft für die Reaktion mit elementarem Schwefel bei erhöhten Temperaturen zu.

Der Einsatz des erfindungsgemäßen Zusatzes erfolgt entsprechend den zu erwartenden Bedingungen im Zusatzbereich von 0,05-20g, vorzugsweise 1-10g pro Liter Bohrspülung oder bei Verwendung in wäßriger, gegebenenfalls salzhaltiger und/oder saurer Dispersion im Anwendungsbereich von 0,01-5g, vorzugsweise 0,05-0,5g pro Liter umlaufender Bohrspülung.

Der Zusatz kann in flüssiger Form oder in Mischungen mit anderen bekannten Zusatzstoffen zur Spülung oder in Frisch- oder Salzwasser zur Herstellung wäßriger Dispersionen gegeben werden. Die Lösung in Öl oder Ölproduktion ist ebenfalls möglich.

Überraschend ergab sich durch den Zusatz zur Bohrspülung eine Verbesserung der Thermostabilität der Spülung, die sich dadurch bemerkbar machte, daß die Filtrationseigenschaften nach Hitzebehandlung in Rollerbomben bei hohen Temperaturen im Gegensatz zur unbehandelten Bohrspülung nur unwesentlich anstiegen. Es wird angenommen, daß das sulfurierte tertiäre Amin bei Extremtemperaturen als Oxydationsinhibitor wirkt und dem bekanntermaßen in wäßrigen Systemen zur Zerstörung der Schutzkolloide, wie Stärke, Carboxymethylcellulose (CMC) u. a. führenden thermisch-oxydativen Abbau entgegenwirkt.

Diese Oxydationsinhibierung durch Phenole auf Dextran ist beschrieben, die Wirkung von Anilin und Schwefel auf CMC von Timochin und von Phenol und Schwefel auf Stärke/CMC-Mischungen von Teslenko (SU 590329, 1008233) angegeben. Dabei wurden Schwefelkonzentrationen von 4-30g/l benötigt, während der effektive Schwefelgehalt der erfindungsgemäßen Lösung bei Verwendung von 5g/l Aminderivat mit einem S-Gehalt zum Beispiel von 4% in der Spülung nur 0,20g/l beträgt. Um so überraschender war die gefundene Wirkung.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine Carboxymethylcellulose (CMC) -geschützte Bentonitpülung wird aus 50g Bentonit, 5g Soda und 20g CMC pro Liter Wasser hergestellt. Diese Spülung wird mit 2,5 bzw. 5g/l Korrosionsinhibitor versetzt und 8 Std. auf 120°C bzw. 150°C statisch erhitzt, wobei sich im Medium ein Stahltestkörper aus P 110-Stahl befindet. Als Inhibitoren wurden verwendet:

- ein Imidazolinderivat mit Zusatz von 4% Schwefel (analog DE-OS 3 109 827),
- ein erfindungsgemäßes sulfuriertes aliphatisches tertiäres Aminderivat mit $R_1 = C_{18}$, $R_{2,3} = H$, $x + y = 7$, sulfuriert mit 4% Schwefel

Die Korrosionsgeschwindigkeit V_k in $mg/cm^2 \cdot Jahr$ der ungeschützten Spülung, die erheblich über den zulässigen Werten liegt, wird durch beide Inhibitoren stark gesenkt. Das erfindungsgemäße Aminderivat ist dem Imidazolinderivat deutlich überlegen.

Temperatur	°C	120		150	
Zusatz	g/l	2,5	5,0	2,5	5,0
Art des Zusatzes	Korrosionsgeschwindigkeit $mg/cm^2 \cdot Jahr$				
ohne Inhibitor		1 478		2 620	
a) Imidazolinderivat,	4% S	282	165	240	175
b) Aminderivat		74	33	77	26

Beispiel 2-4

Eine salzgesättigte geschützte Bentonitpülung wird aus 50g Bentonit, 5g Soda, 30g CMC und 300g NaCl pro Liter Wasser hergestellt. Diese Spülung wird auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 behandelt. Als Inhibitoren wurden erfindungsgemäß sulfurierte aliphatische tertiäre Aminderivate verwendet mit $R_1 = C_{16}-C_{18}$, $R_{2,3} = CH_3$, $x + y = 10$, sulfuriert in Beispiel 2 mit 2%

in Beispiel 3 mit 4% Schwefel und
in Beispiel 4 mit 8% Schwefel.

Die Korrosionsgeschwindigkeit der ungeschützten Spülung ist vermutlich durch die reduzierte Löslichkeit von Sauerstoff im salzgesättigten Medium niedriger als in Beispiel 1, sie wird durch die erfindungsgemäßen Produkte noch wesentlich gesenkt, wobei die Erhöhung des Schwefelgehaltes in dieser Spülung keine signifikanten Vorteile bringt und mit 2,5 g/l Zusatz schon eine genügende Wirksamkeit erreicht wird.

Temperatur	°C	120		150	
Zusatz	g/l	2,5	5,0	2,5	5,0
Art des Zusatzes	Korrosionsgeschwindigkeit in $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{Jahr}$				
ohne Inhibitor		260		520	
Aminderivat,	2% Schwefel	132	158	160	150
Aminderivat,	4% Schwefel	167	216	171	191
Aminderivat,	8% Schwefel	112	206	188	208

Beispiel 5

In einer 3%igen NaCl-Lösung wird ein Prüfkörper aus Stahl der Güte D nach GOST 632-634 bei 80°C unter einem CO_2 -Partialdruck von 0,1 MPa über einen Zeitraum von 5 Tagen gehalten.

Als Korrosionsinhibitoren wurden geprüft:

- ein Imidazolinderivat mit Zusatz von 4% Schwefel (analog DE-OS 3 109827),
- ein aliphatisches tertiäres Aminderivat mit $R_1 = \text{Oleyl}$, $R_{2,3} = \text{H}$, $x + y =$ durchschnittlich 4,5,
- wie b) sulfuriert mit 4% elementarem Schwefel bei 180°C und 5 Stunden Reaktionsdauer.

Die korrosionshemmende Wirkung gegen ebenmäßigen Abtrag wird als Schutzwert in % angegeben, wobei die Korrosionsgeschwindigkeit der unbehandelten Probe mit 0% festgelegt wurde.

Konzentration Zusatz	g/l	0,05	0,1	0,5	1,0
Art des Zusatzes	Schutzrate in %				
a) Imidazolinderivat,	4% S		88,5		
b) Aminderivat,	S-frei		86,7		
c) Aminderivat,	4% S	96,8	97,4	97,6	97,1

Die beste Schutzrate zeigte das sulfurierte Aminderivat bereits bei 0,05 g/l Zusatz.

Beispiel 6

In einer wäßrigen Lösung, die 5 g/l Eisessig und 50 g/l NaCl enthält, wird ein Prüfdraht (kaltgestreckter Wireline-Normaldraht aus C-Stahl) einem Gasgemisch bei einem Durchsatz von 10 l/Stunde und den Partialdrücken $P_{\text{CO}_2} = 0,08 \text{ MPa}$, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,02 \text{ MPa}$ exponiert.

Die Prüfung erfolgte nach dem Hin- und Her-Biegeverfahren nach TGL 15485. Die Angabe der Schutzrate bezieht sich auf den Schutz gegen Versprödung. Die Schutzrate 0 entspricht einer Drahtprobe, die einen Inhibitor dem aggressiven Medium ausgesetzt war, Schutzrate 100 kennzeichnet einen Materialzustand, der dem nicht exponierten Ausgangswert entspricht. Es werden die gleichen Zusätze wie in Beispiel 5 geprüft.

Konzentration Zusatz	g/l	0,1	0,5
Art des Zusatzes	Schutzrate in %		
a) Imidazolinderivat,	4% S	42,4	75,2
b) Aminderivat,	S-frei	35,0	80,4
c) Aminderivat,	4% S	76,5	82,3

Das Beispiel zeigt deutliche bei geringer Konzentration die Überlegenheit des sulfurierten tertiären Aminderivats über das nicht sulfurierte Ausgangsprodukt und das geschwefelte Imidazolinderivat. Erst bei einer 5fachen Konzentration erreicht das geschwefelte Imidazolinderivat eine vergleichbare Schutzwirkung wie das sulfurierte tertiäre Aminderivat.

Beispiel 7

Eine Bohrfeldspülung, ... aus Bentonit, CMC, Alkalien und Beschwerungsmitteln besteht und 49 g/l NaCl enthält, hat folgende Grundparameter:

Feststoffgehalt 35 Gew.-% und 19 Vol.-%, Feststoffdichte 2,91 g/cm³, Methylenblauwert 5,5 ml entsprechend 78 g/l Bentonitgehalt, Ca^{++} -Gehalt 0,1 g/l, Mg^{++} -Gehalt 0,3 g/l und Alkalität im Filtrat 2,6 ml 1/50 N Schwefelsäure.

Diese Spülung wurde 8 Stunden bei 180°C hitzebehandelt zur Simulierung des Einflusses hoher Temperaturen im Bohrprozeß. Als Vergleich wurde die gleiche Spülung mit 5 g/l des erfindungsgemäßen sulfurierten tertiären Aminderivats laut Beispiel 1 behandelt und ebenfalls hitzebehandelt.

Parameter		Feldspülung ohne Zusatz		Feldspülung + 5 g/l Aminderivat
Hitzebehandlung	(°C)	—	180	180
Dichte	(g/cm ³)	1,33	1,30	1,33
Filtratabgabe	(ml)			
bei 0,7 MPa u.	20°	13,5	27,0	15,0
bei 0,7 MPa u.	60°	15,0	30,0	17,0
Krustenstärke	(mm)			
bei 0,7 MPa,	20°	2,4	4,3	2,4
pH-Wert		9,3	8,2	9,0
Korrosionsgeschwindigkeit Vk (mg/cm ² . Jahr)		—	490	36

Das Beispiel zeigt, daß der Zusatz von 0,5 g/l des erfindungsgemäßen sulfurierten tertiären Aminderivats nicht nur die Korrosionsgeschwindigkeit stark herabsetzt, sondern auch den thermischen Abbau des Schutzkolloides und den Anstieg der Filtratabgabe nach Temperaturbehandlung stoppt, so daß bei gleicher Krustenstärke annähernd die gleichen Filtratwerte wie bei der unbehandelten, nicht temperierten Spülung resultieren.