



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 648 853 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 G 1/00
C 09 K 7/00**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 1308/81

㉔ Date de dépôt: 26.02.1981

㉓ Priorité(s): 27.02.1980 FR 80 04351
29.01.1981 FR 81 01695

㉒ Brevet délivré le: 15.04.1985

㉑ Fascicule du brevet
publié le: 15.04.1985㉒ Titulaire(s):
L'Avebene, Paris (FR)㉒ Inventeur(s):
Dupin, Jean-Louis, Tartas (FR)㉒ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève⑤④ **Procédé de réduction du rapport soufre organique/soufre minéral dans des dérivés de l'acide lignosulfonique, dérivés ainsi obtenus et leur utilisation.**

⑤⑦ On prépare des dérivés de l'acide lignosulfonique par chauffage, dans un récipient fermée résistant à la pression et à la corrosion, d'une solution d'acide lignosulfonique (pH inférieur à 3) en mélange avec un agent oxydant exempt de métaux multivalents, puis neutralisation à l'aide d'une solution alcaline à un pH au moins égal à 3,5.

Les dérivés sont utiles comme additifs de fluides de forage; ils se caractérisent par un rapport soufre organique/soufre minéral réduit par rapport à l'acide de départ.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la réduction du rapport soufre organique/soufre minéral dans des dérivés de l'acide lignosulfonique, caractérisé en ce que dans un récipient fermé, résistant à la pression et à la corrosion on chauffe pendant une durée de 1 minute à 30 minutes, à des températures allant de 115 °C à 160 °C un mélange d'une solution aqueuse d'acide lignosulfonique de pH inférieur à 3, contenant de 100 g à 600 g dudit acide par litre, avec un agent oxydant exempt de métaux multivalents fournissant de 0,5 g à 2 g d'oxygène pour 100 g d'acide lignosulfonique, et on neutralise par une solution alcaline à un pH au moins égal à 3,5.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi dans le groupe de l'eau oxygénée, l'oxygène ozonisé, les chlorites et les hypochlorites alcalins.

3. Procédé selon les revendications précédentes caractérisé en ce que la neutralisation est effectuée par des solutions alcalines ou alcalinoterreuses choisies dans le groupe des hydroxydes et carbonates.

4. Sels alcalins d'acides lignosulfoniques présentant un rapport soufre organique/soufre minéral réduit obtenus au moyen du procédé selon la revendication 1.

5. Utilisation des produits selon la revendication 4 comme additifs de fluides de forage et de complétion.

6. Utilisation selon la revendication 5 des produits selon la revendication 4, à l'état concentré ou desséché en poudre.

La présente invention a pour objet un procédé pour la réduction du rapport soufre organique/soufre minéral dans des dérivés de l'acide lignosulfonique, les dérivés ainsi obtenus et leur utilisation comme additifs dans les boues de forage par exemple.

Dans le brevet US 3 087 923 on a déjà décrit un procédé de transformation de lignosulfonate de façon à obtenir des produits intéressants comme adjuvants dans les boues de forage. Il y a été précisé que l'on pouvait utiliser des produits oxydants divers et des conditions opératoires très larges mais dans la pratique les produits obtenus ont toujours été des sels de chrome ou de fer (ou plus généralement de métaux à valences multiples) pour lesquels les dérivés métalliques jouent un rôle déterminant dans le processus d'oxydation.

Selon l'invention les dérivés de l'acide lignosulfonique utilisables comme additifs aux fluides utilisés pour le forage et la complétion des puits sont obtenus par:

— chauffage à 115–160 °C dans un récipient fermé et pendant une durée de 1 à 30 minutes d'un mélange d'une solution aqueuse d'acide lignosulfonique, de pH inférieur à 3, contenant de 100 g à 600 g d'acide lignosulfonique par litre et d'un agent oxydant fournissant de 0,5 g à 2 g d'oxygène pour 100 g d'acide lignosulfonique.

— neutralisation du produit obtenu par une solution alcaline à un pH au moins égal à 3,5. Le cas échéant, on procède au séchage éventuel du produit.

Les agents oxydants sont choisis dans le groupe des agents oxydants exempts de métaux multivalents, tels que l'eau oxygénée, l'oxygène ozonisé, les chlorites et les hypochlorites alcalins de façon à obtenir des dérivés lignosulfoniques exempts de métaux à valences multiples, tels que le chrome et le fer.

Le produit de départ utilisé dans le procédé de l'invention est un acide lignosulfonique de pH inférieur à 3. Cet acide est en réalité formé d'un mélange d'acides, issu de l'acidification des lignosulfonates provenant de la liqueur noire du procédé de papeterie connu comme «procédé au bisulfite».

L'acidification est réalisée par tout moyen connu comme l'action d'un acide fort générateur de sel insoluble, comme par exemple, l'acide sulfurique dans le cas d'un lignosulfonate

2

de calcium, ou comme le passage du produit sur une résine échangeuse d'ions.

L'acide lignosulfonique est utilisé sous forme d'une solution aqueuse renfermant de 100 g à 600 g d'acide par litre de solution; le pH d'une telle solution est inférieur à 3 et souvent inférieur à 1.

La solution est additionnée d'un agent oxydant, non métallique, fournissant entre 0,5 et 2 g d'oxygène pour 100 g d'acide lignosulfonique.

Le mélange est porté à une température allant de 115 °C à 160 °C, dans un récipient fermé, résistant à la pression et à la corrosion.

La réaction effectuée de façon continue ou discontinue dure de 1 minute à 30 minutes selon la température, la concentration des réactifs, et les propriétés recherchées du produit de réaction. Les durées de réaction varient en fonction inverse de la température et/ou de la concentration des réactifs toutes choses égales par ailleurs.

Si les températures sont trop élevées le produit se présente, après refroidissement, sous la forme d'un gel rigide peu soluble dans l'eau. Ce que l'on a appelé ci-dessus durée de la réaction, à une température donnée, c'est la durée pendant laquelle le mélange a séjourné à ladite température, compte tenu de la durée du chauffage, ce chauffage s'effectuant de préférence assez rapidement, et compte non tenu de la durée du refroidissement, celui-ci étant effectué par circulation d'un fluide réfrigérant autour du réacteur.

En fin de réaction la solution, après refroidissement, est neutralisée au moins partiellement; cette neutralisation a pour but d'amener le pH du produit d'une valeur inférieure à 1 à une valeur au moins égale à 3,5. Cette neutralisation s'effectue au moyen d'une base telle que la soude, la potasse ou, dans certains cas particuliers, la chaux ou la magnésie.

Le produit peut éventuellement être séché; il se présente alors sous forme d'une poudre de couleur foncée.

Les produits obtenus comme décrit ci-dessus sont utilisables, par exemple comme additifs pour fluides de forage, et de complétion, soit sous forme de la solution aqueuse obtenue, soit sous forme de poudre sèche. Ils présentent l'avantage essentiel, par rapport aux produits actuellement connus à base de lignosulfonate, de ne pas contenir de métaux lourds à valence multiple; et pour ce qui concerne les autres propriétés recherchées: réduction de la viscosité apparente et plastique des boues, réduction de la thixotropie, augmentation de la capacité de la rétention d'eau, les produits selon l'invention sont au moins aussi efficaces que les produits connus tout en ayant une tenue à la température améliorée.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention:

Les exemples 1 à 4 illustrent des acides lignosulfoniques modifiés par l'eau oxygénée.

L'acide lignosulfonique est utilisé sous forme d'une solution aqueuse renfermant de 100 à 600 g d'acide par litre de solution; le pH d'une telle solution est de l'ordre de 1 ou inférieur à 1.

La solution est additionnée d'eau oxygénée utilisée généralement sous forme d'une solution à 110 volumes (solution telle que, par décomposition, elle donne 110 litres d'oxygène gazeux normal pour un litre de solution). On peut utiliser de 50 à 30 g d'eau oxygénée à 110 volumes (ou une quantité équivalente d'oxygène lorsque l'eau oxygénée se présente sous une autre concentration) pour 100 g d'acide lignosulfonique contenu dans la solution.

Exemple 1

On a utilisé comme produit de départ un lignosulfonate d'ammonium que l'on soumet à une résine échangeuse d'ion pour obtenir une solution d'acide lignosulfonique à pH 0,7.

Cette solution contenait 360 g d'acide par kilogramme de solution.

On lui ajoute 54 g d'eaux oxygénée à 110 V et on ferme l'autoclave.

On chauffe l'autoclave à une vitesse de 4 °C par minute jusqu'à obtention d'une température T: cette température est maintenue pendant une durée d'une minute et l'autoclave est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante.

La solution obtenue présente une teneur en acide lignosulfonique transformé de 34% en poids; cette solution a une viscosité donnée dans le tableau I.

Tableau I

Viscosité de la solution en centipoises à 20 °C	100	1000	5000	50 000
Température T °C	115	125	135	150

Exemple 2

On reproduit l'exemple ci-dessus mais en faisant varier la durée de réaction à une température T de 135 °C.

Les solutions obtenues ont des viscosités données dans le tableau II.

Tableau II

Durée de la réaction (en minutes)	1	15	30
Viscosité de la solution en centipoises à 20 °C	5000	8000	15 000

Exemple 3

Les solutions obtenues dans les exemples 1 et 2 sont neutralisées à l'aide d'une solution aqueuse de soude jusqu'à pH 5. Elles peuvent être utilisées sous cette forme, concentrées par évaporation ou séchées par tout moyen connu et notamment par pulvérisation dans un courant d'air chaud.

Exemple 4

Utilisation des lignosulfonates modifiés dans les boues de forage:

Le lignosulfonate transformé utilisé dans cet exemple est celui obtenu dans l'exemple 1 à une température de 135 °C qui a été neutralisé à la soude et séché de façon à obtenir une poudre.

Ce lignosulfonate transformé a été testé comme additif à des boues de forage selon les normes API; on a ainsi effectué les mesures de viscosité apparente (VA) viscosité plastique (VP), Yield value (Yv), gel 0, gel 10, et filtrat API 30 minutes non corrigé sur la boue suivante:

- eau distillée:	1000 g
- produit à tester:	30 g
- soude qsp et:	pH 8,5
- bentonite sodique puis:	80 g
- argile de charge (montmorillonite):	80 g

On a obtenu les résultats rapportés dans le tableau III.

Tableau III

	VA	VP	Yv	Gel 0/10	Filtrat API 30 mn
5 - mesure immédiate	5	4,5	1	1/5	5
- après vieillissement du mélange à 150 °C pendant 24 h sous agitation	7	4	6	5/12	8

YV - différence entre la viscosité apparente et la viscosité plastique X2

- Les mêmes mesures que précédemment ont été réalisées sur la boue suivante:

- Eau de mer (contenant 26,5 g/l de chlorure de sodium et 7,3 g/l de sels divers)	1000 g
- Soude	8 g
- Bentonite sodique	50 g
- Attapulgate	50 g
- Carboxyméthyl cellulose	8 g
25 - Produit à tester	30 g
- Argile de charge (montmorillonite)	150 g

On a obtenu les résultats suivants, reportés dans le tableau IV

Tableau IV

	VA	VP	Yv	Gel 0/10	Filtrat API 30 minutes
35 - Mesure immédiate	38	26	24	26/68	6
- après vieillissement du mélange à 165 °C pendant 24 h sous agitation	21	12	18	14/77	13

Exemple 5

On utilise comme produit de départ un lignosulfonate d'ammonium, que l'on soumet à une résine échangeuse d'ions pour obtenir une solution d'acide lignosulfonique de pH 0,7.

50 Cette solution contient 360 g d'acide par kilogramme de solution.

On ferme l'autoclave. On chauffe à une vitesse de 4 °C par minute jusqu'à l'obtention d'une température T °C, on injecte 22 g d'oxygène ozonisé on maintient pendant une durée d'une minute puis l'autoclave est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante.

La solution obtenue présente une teneur en acide lignosulfonique transformé de 35,5% en poids présentant une viscosité donnée dans le tableau V.

Tableau V

Viscosité de la solution en centipoises	60	450	3500	42 000
T °C	115	125	135	150

On constate que l'acide lignosulfonique transformé pré-

sente un taux de soufre minéral plus élevé que l'acide lignosulfonique de départ comme on peut le voir dans le tableau VI

Tableau VI

	Soufre total %	Soufre minéral %	Soufre organique %
Ac. Lignosulfonique de départ	7,9	1,75	6,1
Produit obtenu selon Exemple 1	7,8	3,55	4,3

Exemple 6

On reprend l'exemple V mais en faisant varier la durée de réaction à la température T °C de 135 °C.

Le tableau VII donne les viscosités des solutions obtenues.

Tableau VII

Durée de la réaction en minutes	1	15	30
Viscosité de la solution en centipoises à 20 °C	3500	6500	13 000

Exemple 7

Les solutions obtenues dans les exemples 5 et 6 sont neutralisées à l'aide d'une solution aqueuse de soude jusqu'à pH = 5. Elles peuvent être utilisées sous cette forme, ou concentrées par évaporation, ou séchées par tout moyen connu et notamment par pulvérisation dans un courant d'air chaud.

Exemple 8

L'utilisation des lignosulfonates modifiées obtenus comme dans les exemples précédents est très efficace dans les fluides de forage.

Le lignosulfonate transformé, de l'exemple 6, neutralisé à la soude et séché de façon à obtenir une poudre est testé comme additif à des boues de forage selon les normes API. On effectue ainsi des mesures de viscosité apparente (VA), de viscosité plastique (VP), de Yiel Value (Yv) soit le double de la différence entre la VA et la VP de gel 0, de gel 10 et de filtrat API 30 minutes non corrigé sur la boue suivante:

– eau distillée	1000 g
– produit à tester	30 g
– soude: quantité suffisante pour atteindre un pH 8,5	80 g
– bentonite sodique	80 g
– argile de charge (montmorillonite)	80 g

Les résultats sont donnés dans le tableau VIII

Tableau VIII

	VA	VP	Yv	Gel 0/10	Filtrat API 30 mn.
– Mesures immédiates	11	7	8	6/18	6
– après vieillissement du mélange à 165 °C pendant 24 h sous agitation	16	7	18	9/30	10

Exemple 9

On répète les tests de l'exemple 8 sur une boue de composition suivante:

5 – eau de mer (concentrant 26,5 g/litre de NaCl et 7,3 g/litre de sels divers)	1000 g
– soude	8 g
– Bentonite sodique	50 g
– Attapulgite	50 g
10 – Carboxyméthylcellulose	8 g
– Produit à tester	30 g
– Argile de charge (montmorillonite)	150 g

15 Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IX.

Tableau IX

	VA	VP	Yv	Gel 0/10	Filtrat API 30 mn.
20 mesures immédiates après vieillissement du mélange à 165 °C pendant 24 h sous agitation	25	13	24	10/40	9
25					
30	30	16	28	19/80	21

Exemple 10

On ajoute au produit de départ de l'exemple 5 avant fermeture de l'autoclave, 45 g d'hypochlorite de sodium et on opère dans les mêmes conditions de réaction que dans l'exemple 5.

La solution obtenue présente une teneur en acide lignosulfonique transformé de 34,5% en poids présentant une viscosité donnée dans le tableau X.

Tableau X

Viscosité de la solution en centipoises à 20 °C	85	900	4700	45 000
Température T °C	115	125	135	150

L'acide lignosulfonique transformé présente un taux de soufre minéral plus élevé que l'acide lignosulfonique de départ comme indiqué dans le tableau XI.

Tableau XI

	S total %	S minéral %	S organique %
55 Ac. Lignosulfonique de départ	7,9	1,75	6,1
60 Produit obtenu selon EX 10	7,8	3,9	3,9

Exemple 11

65 On reprend l'exemple 10 en faisant varier la durée de réaction à une température T de 135 °C.

Le tableau XII donne les viscosités des solutions obtenues

Tableau XII

Durée de la réaction en minutes	1	15	30
Viscosité de la solution en centi- poises à 20 °C	4700	7200	14 500

Les solutions obtenues dans les exemples 10 et 11 peuvent être neutralisées à l'aide de toute solution alcaline aqueuse, hydroxydes alcalins ou alcalinoterreux, carbonates alcalins, ou alcalinoterreux jusqu'à pH 5, et être utilisées comme additifs sous cette forme, ou être concentrées par évaporation ou séchées par tout moyen connu et notamment par pulvérisation dans un courant d'air chaud.

Tableau XIII

	VA	VP	Yv	Gel 0/10	Filtrat API 30 minutes
5 mesures immédiates après vieillisse- ment à 165 °C	18	13	10	7/20	6,5
10 pendant 24 h sous agitation	24	14	20	10/37	11

Exemple 13

On teste le produit de l'exemple 12 sur une boue à l'eau de mer telle que celle définie dans l'exemple 9 et dans les mêmes conditions.

Tableau XIV

	VA	VP	Yv	Gel 0/10	Filtrat API 30 minutes
20 mesures immédiates	28	15	26	12/45	9,5
25 après vieillisse- ment du mélan- ge à 165 °C sous agitation	35	18	34	21/89	26

Exemple 12

Application du lignosulfonate transformé, obtenu selon l'exemple 6, et desséché en poudre comme additif à une boue à l'eau douce telle que celle définie dans l'exemple 8. Les tests sont effectués dans les conditions de l'exemple 8 et donnent les résultats rassemblés dans le tableau XIII.