

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901880433A1

Publication Date

20120413

Applicant

LAMBERTI S.P.A.

Title

INIBITORI DI ARGILLE PER L'INDUSTRIA PETROLIFERA.

Contemporaneamente il fluido di perforazione, raffredda e pulisce la trivella, così come riduce la frizione tra il condotto di perforazione e il pozzo scavato e inoltre stabilizza le sezioni non rinforzate del pozzo.

Normalmente i fluidi di perforazione formano un pannello filtrante a
5 bassa permeabilità per evitare infiltrazioni con le formazioni geologiche circostanti.

I fluidi di perforazione possono essere classificati a seconda della loro componente di base: esistono fluidi a base olio, in cui le particelle solide sono sospese in una fase oleosa continua, ed eventualmente
10 acqua o salamoia sono emulsionate con la fase oleosa.

Alternativamente, i fluidi a base acqua, contengono particelle solide sospese in acqua o in salamoia.

Vari solidi possono essere aggiunti, deliberatamente o meno, ai fluidi a base acqua: a) colloidali organici o argille utilizzate per dare viscosità
15 e proprietà filtranti; b) sali solubili o minerali inorganici insolubili per aumentare la densità del fluido; c) altri componenti aggiuntivi che possono essere aggiunti per impartire particolari proprietà, quali disperdenti, lubrificanti, inibitori di corrosione, antischiuma o tensioattivi; d) solidi che si disperdono nel fluido durante le operazioni
20 di scavo.

I solidi che vengono dispersi nel fluido comprendono frantumi provenienti dalla perforazione e terriccio dalle circostanti formazioni instabili.

Quando la formazione produce solidi che sono materiali argillosi
5 rigonfiabili, questo può compromettere i tempi della perforazione e aumentare i costi.

Le argille sono tipicamente formate da fogli che hanno sulla superficie dei gruppi idrossilici.

Atomi multivalenti possono creare potenziale negativo alla superficie
10 delle argille e in questo caso un catione può esservi assorbito.

Questi cationi assorbiti possono essere scambiati.

Sostituzioni secondarie all'interno della struttura argillosa e la presenza di cationi scambiabili influenzano la tendenza dell'argilla a rigonfiarsi in acqua.

15 Per esempio l'idratazione superficiale dà rigonfiamento con molecola d'acqua assorbite sulla superficie dell'argilla.

Tutti i tipi di argilla rigonfiano in questo modo.

Un altro tipo di rigonfiamento è detto osmotico, quando la concentrazione di ioni tra gli strati rilascia acqua tra gli stessi
20 rigonfiando l'argilla. Solo alcuni tipi di argilla subiscono il rigonfiamento osmotico.

Ad ogni modo, tutti i tipi di rigonfiamento causano una serie di problemi.

Il rigonfiamento aumenta la resistenza tra il condotto di perforazione e le pareti del pozzo; causa perdite di fluido e l'adesione tra la trivella e
5 il condotto.

E' per questo motivo che lo sviluppo di inibitori di rigonfiamento delle argille efficaci è importante per l'industria dello sfruttamento di greggio e gas.

La presente invenzione lavora in questa direzione per risolvere queste
10 difficoltà.

Molti inibitori di argilla sono noti, tra i quali i sali inorganici quali il potassio cloruro, che inibiscono efficacemente il rigonfiamento delle argille e sono ben noti agli esperti del ramo.

Numerosi brevetti che descrivono tecniche o prodotti che possono
15 essere utilizzati per inibire il rigonfiamento delle argille sono stati depositati. Senza voler esaurientemente riassumere la letteratura brevettale e solo a titolo di esempio, citiamo le composizioni inibenti a base di: a) fosfati inorganici, descritti in US 4,605,068 (Young et al.); b) polialcossi diammine e loro sali, in US 6,484,821 , US 6,609,578 ,
20 US 6,247,543 e US 20030106718 , tutti di Patel et al.; c) derivati della colina, ad esempio in US 5,908,814 (Patel et al.) ;

d) oligometilene diammine e loro sali, in US 5,771,971 (Horton et al.), e US 2002/0155956 (Chamberlain et al.).

In particolare US 5,771,971 descrive l'uso di diammine con una catena di 8 carboni o meno, ma non menziona l'uso di triammine organiche.

- 5 US, 2007/020793 (Merli et al.) concerne un metodo per l'inibizione delle argille nelle operazioni di perforazioni petrolifere che comprende l'utilizzo di un fluido di perforazione a base acqua che contiene 1,2-cicloesandiammina a/o i suoi sali.

RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

In un aspetto, l'invenzione è un metodo per inibire l'idratazione delle argille nelle operazioni di perforazione petrolifera che comprende l'utilizzo di un fluido di perforazione a base acqua contenente dallo 0,2 al 5% in peso di un inibitore di argille che comprende bis-esametilentriammina, sali di bis-esametilentriammina o loro miscele.

In un altro aspetto, l'invenzione è un inibitore di argille che comprende almeno il 10% in peso di bis-esametilentriammina idrocloruro.

Secondo un ulteriore aspetto, l'invenzione è un fluido di perforazione a base acqua contenente dallo 0,2 al 5% in peso di un inibitore di argille che comprende bis-esametilentriammina, sali di bis-esametilentriammina o loro miscele.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

Gli esempi sono stati effettuati come descritto più avanti e sono illustrati nei disegni.

Nei disegni le seguenti abbreviazioni sono state utilizzate per indicare l'inibitore di argilla presente nel fango:

- 5 KCl = potassio cloruro (da Aldrich Chemicals Co.)
- BHTb = idrocloruro di un sottoprodotto alto bollente derivante dalla purificazione dell'esametildiammina che comprende 24,5 % in peso di bis-esametilentriammina (Bhtb), preparato aggiungendo 53,4 g di HCl al 30% in
- 10 peso e 7 g di acqua su 39,5 g di Bhtb (pH circa 10)
- HMDA = idrocloruro di esametildiammina, preparato aggiungendo HCl al 30 % in peso su esametildiammina (98% in peso, da Aldrich Chemicals Co.) fino a pH circa 10.
- 15 BHT = idrocloruro di bis-esametilentriammina, preparato aggiungendo HCl al 30 % in peso su bis-esametilentriammina (98% in peso, da Aldrich Chemicals Co.) fino a pH circa 10.

BHT+HMDA = idrocloruro di una miscela di bis-
esametiltriammina ed esametildiammina
(rispettivamente 24,5 % in peso e 56,3% in peso) in
acqua, preparato aggiungendo HCl al 30 % in peso sulla
5 miscela delle ammine fino a pH circa 10.

La Fig 1 rappresenta i valori di Yield Point ottenuti dal Bentonite Swelling Test. Nella Fig. 1 AHR significa “dopo rotolamento a caldo” (After Hot Rolling) .

DESCRIZIONE DETTAGLIATA

10 E' stato ora trovato che la bis-esametiltriammina e i suoi sali influiscono positivamente sull'effetto stabilizzante in relazione al rigonfiamento delle argille.

La bis-esametiltriammina e i suoi sali si sono rivelati essere eccellenti inibitori di argille per l'industria petrolifera, essendo in
15 grado di inibire efficacemente il rigonfiamento delle argille nelle formazioni sotterranee.

E' pertanto un oggetto fondamentale della presente invenzione un metodo per inibire l'idratazione delle argille nelle operazioni di scavo comprendente l'utilizzo di un fluido di perforazione a base acqua contenente dallo 0,2 al 5% in peso di un inibitore di argille che

comprende bis-esametilentriammina, sali di bis-esametilentriammina o loro miscele.

Secondo un altro aspetto la presente invenzione è un fluido di perforazione a base acqua contenente dallo 0,2 al 5% in peso, preferibilmente dallo 0,5 al 3% in peso, di un inibitore di argille che comprende almeno il 10% in peso di bis-esametilentriammina, sali di bis-esametilentriammina o loro miscele.

I sali di bis-esametilentriammina utili per la realizzazione dell'invenzione sono sali organici o inorganici, i sali preferiti essendo quelli formati con acido cloridrico, acido formico, acido fosforico, acido acetico, più preferibilmente con acido cloridrico; vantaggiosamente tutti i gruppi amminici della bis-esametilentriammina sono salificati.

Test applicativi sugli inibitori di argille dell'invenzione sono stati realizzati utilizzando una soluzione acquosa di idrocloruro di bis-esametilentriammina purificata (circa al 98% in peso).

E' stato ulteriormente trovato che, vantaggiosamente, l'inibitore di argille dell'invenzione può essere costituito dall'idrocloruro di un sottoprodotto alto bollente derivante dalla purificazione dell'esametilendiammina (prodotto commercialmente noto come code

di HMDA), che tipicamente comprende quantitativi variabili di bis-esametilentriammina e può essere descritto dal CAS No. 68411-90-5. L'esametilendiammina è utilizzata ampiamente nella produzione del nylon 66 ed è generalmente ottenuta dall'idrogenazione dell'adiponitrile e successiva distillazione dei prodotti di reazione. In questo processo, la distillazione dell'esametilendiammina lascia un residuo di distillazione (nel presente testo denominato "sottoprodotto alto bollente derivante dalla purificazione dell'esametilendiammina" o "code di HMDA") che contiene quantitativi rilevanti di bis-esametilentriammina insieme a esametilendiammina, poliammine a più alto punto di ebollizione (altobollenti), acqua e NaOH. Fino ad oggi le code di HMDA hanno trovato un utilizzo limitato. E' stato ora sorprendentemente trovato che le code di HMDA e i loro sali possono essere utilizzati assai efficacemente come inibitori di idratazione di argille per fluidi di perforazione a base acqua. La bis-esametilentriammina ha dimostrato essere di per se stessa un inibitore di idratazione molto efficace, mostrando una attività vicina a quella dell'esametilendiammina; inoltre, i composti che sono presenti nelle code di HMDA insieme all'esametilendiammina e alla bis-esametilentriammina non influiscono negativamente sull'efficacia del prodotto.

La tipica composizione delle code di HMDA che può essere utilizzata è la seguente (% in peso):

| | |
|-------------------------|-------|
| Bis-esametilentriammina | 20-50 |
| Esametilendiammina | 20-70 |
| 1,2-Cicloesandiammina | 0-30 |
| NaOH | 0-15 |
| Acqua | 10-30 |
| Poliammine altobollenti | 0-20 |

Secondo un particolare modo di realizzazione dell'invenzione, l'inibitore di idratazione è una soluzione acquosa che comprende almeno il 10% in peso di idrocloruro di bis-esametilentriammina e, più preferibilmente, l'inibitore di idratazione è una soluzione acquosa comprendente dal 40 al 60% in peso di acqua e l'idrocloruro di un sottoprodotto alto bollente derivante dalla purificazione dell'esametilendiammina. E' stato trovato infatti che tale inibitore di idratazione in forma liquida è stabile a temperatura ambiente e in tutto l'intervallo tra -18°C e $+50^{\circ}\text{C}$, il che è particolarmente vantaggioso per il suo trasporto, immagazzinamento e utilizzo.

Il fluido di perforazione a base acqua contiene tipicamente una fase acquosa continua e gli additivi normalmente utilizzati nel settore, quali agenti appesantenti, viscosizzanti, disperdenti, lubrificanti,

inibitori di corrosione, prodotti antischiuma e tensioattivi; l'ordine in cui gli additivi e l'inibitore di argille sono aggiunti al fango non sono critici. Agenti appesantenti utili sono: barite, ematite, ossido di ferro, calcio carbonato, magnesio carbonato, sali di magnesio organici e inorganici, cloruro di calcio, cloruro di bromo, cloruro di magnesio, alogenuri di zinco, formiati di metalli alcalini, nitrati di metalli alcalini, e loro combinazioni.

La fase acquosa continua può essere scelta tra acqua, acqua di mare, salamoia, miscele di acqua e composti organici solubili in acqua, loro miscele.

ESEMPI

I test applicativi sono stati condotti per determinare la capacità della bis-esametilentriammina (e sue miscele) di inibire il rigonfiamento di una argilla bentonite in un fluido acquoso e per confrontarla con
 5 quella dell'esametildiammina e del potassio cloruro, che sono inibitori di argille ben noti.

I metodi utilizzati sono i seguenti:

BENTONITE SWELLING TEST.

350 ml di acqua di rubinetto e 8 g (8ppb) di inibitore di argilla sono
 10 aggiunti a un bicchiere di vetro pulito.

Si aggiungono quindi 40 g di bentonite (40 ppb) e la miscela (fango) viene sbattuta con un Hamilton Beach Shaker per 30 minuti.

Tutti i campioni sono stati portati a pH 9.

La miscela è quindi rotolata a 150°F per 16 ore, poi la reologia è
5 misurata con un viscosimetro Fann 35A.

La procedura è ripetuta aggiungendo ogni volta ulteriori 10 g di bentonite, finché il fango diventa troppo viscoso per essere misurato.

RECOVERY TEST

Un campione di argilla secca viene macinato e setacciato attraverso un
10 setaccio di 4 mm e con un setaccio di 2 mm. Le particelle di argilla macinata che passano dal setaccio di 4 mm ma non dal setaccio di 2 mm, cioè le particelle con granulometria maggiore di 2 mm e inferiore a 4 mm, vengono scelte per l'utilizzo in questo specifico test.

Per ogni fluido da testare, si usa un campione di argilla scelte di 100 g.
15 8 g di inibitore di argilla vengono aggiunti a 350 ml di acqua di mare sintetica, il fluido ottenuto viene miscelato con un frullatore Hamilton Beach per 15 minuti. Tutti i campioni vengono portati a pH 9.

100g di campione di argilla scelta vengono aggiunti al fluido in una bottiglia. La bottiglia viene tappata e agitata per disperdere le
20 particelle di argilla del campione. La bottiglia viene messa in un forno pre-riscaldato e rotolata a caldo a 150°F per 16 ore. Quando il

rotolamento a caldo di 16 ore è concluso, il campione viene raffreddato a temperatura ambiente.

Il contenuto delle bottiglie viene versato su un setaccio da 10 mesh (2 mm). L'interno della bottiglia viene sciacquato attentamente con il
 5 fluido recuperato dalla setacciatura. La bottiglia è ripetutamente sciacquata finché tutta l'argilla è rimossa dal suo interno. Il campione viene quindi posto in una capsula pre-pesata e trasferito in un forno pre-riscaldato a 250°F, per asciugare fino a peso costante. Dopo l'asciugatura, il campione di argilla viene pesato. La percentuale di
 10 recupero dell'argilla per ogni fluido è determinato mediante il seguente calcolo:

Percentuale recuperata = (peso in grammi dell'argilla secca recuperata)/(100-w_h) x 100

in cui w_h è il contenuto iniziale di umidità dell'argilla.

15 Il contenuto di umidità iniziale dell'argilla è misurato asciugando un campione pre-pesato di argilla in un forno a 250°F fino a peso costante e quindi pesando il campione.

Il contenuto percentuale di umidità iniziale dell'argilla è calcolato da:

w_h = (peso in grammi dell'argilla asciutta)/(peso iniziale dell'argilla) x
 20 100.

Maggiore è la percentuale recuperata, migliore è la capacità di inibire l'idratazione del prodotto testato.

Sono stati valutati i seguenti inibitori di argille:

- 5 KCl = potassio cloruro (da Aldrich Chemicals Co.)
- BHTb = idrocloruro di un sottoprodotto alto bollente derivante
 dalla purificazione dell'esametildiammina che
 comprende 24,5 % in peso di bis-esametiltriammina
 (Bhtb), preparato aggiungendo 53,4 g di HCl al 30% in
10 peso e 7 g di acqua su 39,5 g di Bhtb (pH circa 10)
- HMDA = idrocloruro di esametildiammina, preparato
 aggiungendo HCl al 30 % in peso su esametildiammina
 (98% in peso, da Aldrich Chemicals Co.) fino a pH circa
 10.
- 15 BHT = idrocloruro di bis-esametiltriammina, preparato
 aggiungendo HCl al 30 % in peso su bis-
 esametiltriammina (98% in peso, da Aldrich Chemicals
 Co.) fino a pH circa 10.
- BHT+HMDA = idrocloruro di una miscela di bis-
20 esametiltriammina ed esametildiammina
 (rispettivamente 24,5 % in peso e 56,3% in peso) in

acqua, preparato aggiungendo HCl al 30 % in peso sulla miscela delle ammine fino a pH circa 10.

I risultati del Bentonite Swelling Test sono riportati in Fig. 1.

I risultati del Recovery Test sono riportati in Tabella 1.

5 Tabella 1

| Inibitore di argilla | % recuperata |
|----------------------|--------------|
| BHTb | 41 |
| BHT | 43 |
| HMDA | 31 |
| KCl | 6 |
| BHT+HMDA | 41 |

I risultati mostrano che la bis-esametilentriammina è di per se stessa un inibitore di idratazione di argille molto efficace e che, convenientemente, le code di HMDA possono essere utilizzate come
 10 efficace inibitore di argille essendo una fonte economica e idonea di bis-esametilentriammina.

Il confronto tra i campioni BHT+HMDA e BHTb mostrano che il materiale ulteriore contenuto nelle code di HMDA non altera la performance dei due principali prodotti attivi (esametildiammina e
 15 bis-esametilentriammina).

Anche se le composizioni e i metodi di questa invenzione sono stati descritti in termini di forme preferite di realizzazione sarà evidente agli esperti del ramo che variazioni possono essere applicate al procedimento descritto qui, senza perciò necessariamente uscire
5 dall'ambito dell'invenzione:

Tutti i sostituti similari le modifiche ovvie agli esperti del ramo sono comprese nello scopo dell'invenzione, così come espresso nelle seguenti rivendicazioni.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per inibire l'idratazione delle argille nelle operazioni di perforazione petrolifera che comprende l'utilizzo di un fluido di perforazione a base acqua contenente dallo 0,2 al 5% in peso di un inibitore di argille che comprende bis-esametilentriammina, sali di bis-esametilentriammina o loro miscele.
2. Metodo per inibire l'idratazione delle argille secondo la rivendicazione 1. nel quale l'inibitore di argille comprende almeno il 10% in peso di bis-esametilentriammina , sali di bis-esametilentriammina o loro miscele.
3. Metodo per inibire l'idratazione delle argille secondo la rivendicazione 2. nel quale l'inibitore di argille comprende almeno il 10% in peso di bis-esametilentriammina idrocloruro.
4. Metodo per inibire l'idratazione delle argille secondo la rivendicazione 3. nel quale l'inibitore di argille è l'idrocloruro di un sottoprodotto alto bollente derivante dalla purificazione dell'esametilendiammina che contiene bis-esametilentriammina.
5. Metodo per inibire l'idratazione delle argille secondo la rivendicazione 1. nel quale l'inibitore di argille è presente in concentrazione compresa tra 0,5 e 3% in peso.

6. Metodo per inibire l'idratazione delle argille secondo la rivendicazione 1. nel quale il fluido di perforazione a base acqua comprende anche almeno un materiale scelto tra agenti appesantenti, viscosizzanti, disperdenti, lubrificanti, inibitori di corrosione, prodotti antischiuma, tensioattivi e loro miscele.
7. Metodo per inibire l'idratazione delle argille secondo la rivendicazione 6. nel quale l'agente appesantente è scelto tra barite, ematite, ossido di ferro, calcio carbonato, magnesio carbonato, sali di magnesio organici e inorganici, cloruro di calcio, cloruro di bromo, cloruro di magnesio, alogenuri di zinco, formiati di metalli alcalini, nitrati di metalli alcalini e loro miscele, e il fluido di perforazione contiene una fase acquosa continua scelta tra acqua, acqua di mare, salamoia, miscele di acqua e composti organici solubili in acqua, e loro miscele.
8. Inibitore di argille che comprende almeno il 10% in peso di bis-esametilentriammina idrocloruro.
9. Inibitore di argille secondo al rivendicazione 8. che consiste nell'idrocloruro di un sottoprodotto alto bollente derivante dalla purificazione dell'esametildiammina che contiene bis-esametilentriammina.

10. Fluido di perforazione a base acqua contenente dallo 0,2 al 5% in peso di un inibitore di argille che comprende bis-esametilentriammina, sali di bis-esametilentriammina o loro miscele.

CLAY INHIBITORS FOR THE DRILLING INDUSTRY

English translation of the claims

1. A method for inhibiting the hydration of clays in drilling operations comprising the use of an aqueous based drilling fluid containing from about 0.2 to about 5 wt% of a hydration inhibitor that comprises bis-hexamethylene-triamine, bis-hexamethylene-triamine salts, or mixtures thereof.
2. The method of claim 1. wherein the hydration inhibitor comprises at least 10 wt% of bis-hexamethylene-triamine, bis-hexamethylene-triamine salts, or mixtures thereof.
3. The method of claim 2. wherein the hydration inhibitor comprises at least 10 wt% of bis-hexamethylene-triamine hydrochloride salt.
4. The method of claim 3. wherein the hydration inhibitor is the hydrochloride salt of a high boiling by-product of hexamethylenediamine purification that comprises bis-hexamethylene-triamine.
5. The method of claim 1. wherein the hydration inhibitor is present at a concentration of from about 0.5 to about 3 percent by weight.

6. The method of claim 1 wherein the aqueous based drilling fluid additionally comprises at least one material selected from the group consisting of weighting materials, viscosifying agents, dispersants, lubricants, corrosion inhibitors, defoamers and surfactants and mixtures thereof.
7. The method of claim 6. wherein the weighting materials are selected from the group consisting of: barite, hematite, iron oxide, calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium organic and inorganic salts, calcium chloride, calcium bromide, magnesium chloride, zinc halides, alkali metal formates, alkali metal nitrates and combinations thereof, and the aqueous continuous phase is selected from fresh water, sea water, brine, mixtures of water and water soluble organic compounds, and mixtures thereof.
8. A hydration inhibitor comprising at least 10 wt% of bis-hexamethylene-triamine hydrochloride salt.
9. The hydration inhibitor of claim 8 which is the hydrochloride salt of a high boiling by-product of hexamethylenediamine purification that comprises bis-hexamethylene-triamine.
10. An aqueous based drilling fluid containing from 0.2 to 5 wt% of a hydration inhibitor that comprises bis-hexamethylene-

triamine, bis-hexamethylene-triamine salts, or mixtures thereof.

Fig. 1

