



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101990900141483</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>26/09/1990</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>26/03/1992</b>

<b>Priorità</b>	529.622
<b>Nazione Priorità</b>	US
<b>Data Deposito Priorità</b>	

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
E	21	B		

Titolo

FLUIDO PER PERFORAZIONE CON REAZIONE DI IMBRUNIMENTO DI CARBOIDRATO ANIONICO E METODO RELATIVO

48312A90

SIB 88668

154-4059-IT

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE dal titolo:  
"FLUIDO PER PERFORAZIONE CON REAZIONE DI  
IMBRUNIMENTO DI CARBOIDRATO ANIONICO E METODO  
RELATIVO".

della ditta statunitense BAKER HUGHES INCORPORATED  
con sede in HOUSTON, TEXAS, U,S,A,

\*\*\*\*\*

DESCRIZIONE

FONDAMENTO DELLA INVENZIONE

(1) Campo della invenzione: La invenzione si  
riferisce ad un fluido per la perforazione, l'esame  
oppure il completamento di un pozzo sotterraneo, e  
ad un additivo e ad un metodo di inibizione del  
rigonfiamento dello scisto con tale additivo in  
tale fluido.

(2) Descrizione della tecnica precedente: La richie-  
dente è al corrente dei seguenti brevetti della  
tecnica precedente:

Brevetto U.S.A.N.

Titolare di Brevetto

2.909.858	Cannon
2.191.312	Cannon
2.956.948	Sperry
2.881.211	Sperry
2.785.125	Salathiel
3.849.317	Walker

I brevetti Cannon '858 e' 312 illustrano in generale l'impiego di vari composti poliossidrilici i quali includono certi carboidrati, quali saccarosio, i quali vengono contemporaneamente addizionati con un materiale alcalino, quale soda caustica, nei fluidi acquosi per perforazione allo scopo di inibire il rigonfiamento dello scisto.

Mentre è discutibile che una "reazione di imbrunimento" come definita in appresso avvenga nella reazione in-situ di questi brevetti, ogni tale reazione sarà indesiderabile per il fatto che essa viene effettuata in un ambiente non regolato. In aggiunta, una reazione di imbrunimento che è catalizzata da iniziazione acida ed enzimatica, non è insegnata oppure suggerita in tale tecnica precedente.

I brevetti della tecnica precedente '948 e '211 di Sperry illustrano composizioni prodotte

mediante "carbonizzazione" acida di mono- e polisac- caridi quali glucosio e saccarosio, all'interno dei fluidi per perforazione, mediante trattamento dei saccaridi con acidi minerali forti a temperature elevate. I saccaridi carbonizzati possono inoltre reagire con idrossidi di metalli alcalini per formare un sale allo scopo di fornire una perdita d'acqua oppure un agente di emulsione per fluidi per perforazione. A causa della "carbonizzazione", come opposta alla fornitura di un prodotto di reazione di imbrunimento, le composizioni chimiche dei prodotti del brevetto '948 di Sperry differiscono significativamente da quelle della presente invenzione.

Il brevetto '125 di Salatheil illustra un mono-, di- oppure poli-saccaride trattato con alcali caldo, per l'impiego nei fluidi per perforazione, il quale contiene aggiuntivamente amido per regolare la perdita di acqua dei fluidi.

Il brevetto '317 di Walker illustra un impiego di un particolare prodotto misto di polisaccaridi in un fluido alcalino per perforazione, allo scopo di regolare la resistenza e il limite di snervamento dei gel.

#### SOMMARIO DELLA INVENZIONE

La presente invenzione è orientata alla fornitura di un fluido di combinazione per la perforazione, l'esame oppure il completamento di un pozzo sotterraneo, il quale comprende una base acquosa e il prodotto di reazione di imbrunimento di un carboidrato e un catione. Il fluido può avere una oppure più di una serie di carboidrati che comprendono zuccheri, non riducenti quali melasse oppure similari. In tal caso, il carboidrato può venir invertito o mediante iniziazione acida oppure enzimatica allo scopo di convertire i zuccheri non riducenti a zuccheri riducenti. In tal caso, la procedura di inversione catalizza anche la reazione di imbrunimento del carboidrato.

Il prodotto di reazione di imbrunimento è di natura anionica e può venir combinato con una base cationica, quale alluminato di sodio, per fornire un agente complessante che è idoneo nella inibizione del rigonfiamento dello scisto trovato nel fluido all'interno del pozzo sotterraneo.

Nella inibizione del rigonfiamento dello scisto, il prodotto di reazione di imbrunimento viene dapprima preparato e combinato con la base cationica scelta e dopo di che addizionato al

fluido acquoso per perforazione e fatto circolare all'interno e attraverso il pozzo. Per contatto del prodotto di reazione di imbrunimento e della base cationica nella loro forma di agente complessante, il materiale inibirà il rigonfiamento del reticolo oppure altra struttura dello scisto.

#### DESCRIZIONE DEI DISEGNI

Ciascuna delle figure sono numerate in riferimento agli esempi rispettivi, e illustrano graficamente i risultati delle prove accertate.

#### DESCRIZIONE DELLE REALIZZAZIONI PREFERITE

Durante la perforazione, esame o completamento di un pozzo sotterraneo, allo scopo di spillare depositi, ad esempio, di olio oppure di gas ed in particolare nella utilizzazione di un metodo rotativo di perforazione che comprende una punta alla quale è attaccato un gambo di perforazione, la punta penetrerà nella formazione. La formazione è composta sia di materiali organici che inorganici, quali minerali, argille e similari. La massima parte di questi materiali si idraterà quando esposta ad ambienti acquosi.

La base acquosa impiegata nella perforazione, completamento oppure esame del fluido della presente invenzione può essere sostanzialmente

composto o di acqua fresca, salamoia, cloruro di sodio saturo, acqua marina, oppure di una qualsiasi loro combinazione. Tali fluidi per perforazione possono anche contenere altri noti additivi a fluidi per perforazione quali bentonite, barite, polimeri organici etossilati, asbesti, gomme, polimeri e agenti simili che modificano la viscosità e diluenti chimici.

Il fluido di combinazione della invenzione incorpora il prodotto di reazione di imbrunimento di un carboidrato, il prodotto di reazione essendo generalmente di natura anionica. Per "carboidrato" è inteso riferirsi alla classe generica di composti organici naturali, includendo semplici zuccheri, quali pentosio, esosio quale fruttosio, come pure di polisaccaridi, quale saccarosio, lattosio, e mannosio, cellulosio, amido, destrina, destrano, carbossimetilcellulosa, riso e derivati di tali carboidrati, quali derivati di pectina, quale acido pectico e suoi sali, gomma guar, gomma arabica come pure prodotti di fermentazione della reazione dei batteri *xanthamonas campestris* su un carboidrato. Il carboidrato può essere esente da zuccheri non riducenti, oppure può contenere alcuni oppure tutti i zuccheri non riducenti. Nel caso di carboidrati

che contengono alcuni oppure tutti i zuccheri non riducenti, quali melasse e similari, è desiderata la inversione di tali carboidrati.

Nel caso di melasse di zucchero di canna, il sugo normale è incolore; quando esso viene estratto dalla canna, il sugo diventa leggermente di colore oro scuro, a causa dei pigmenti naturali dello stelo. Questo si riferisce tal volta ad una polimerizzazione naturale oppure normale, quindi si riferisce ad una polimerizzazione "di imbrunimento". Durante l'isolamento di saccarosio nelle melasse, certi costituenti incolori reagiscono attraverso la macinazione allo scopo di produrre i principali coloranti delle melasse finali. Queste melanoidine, oppure polimeri "di imbrunimento", si formano dapprima durante la chiarificazione del sugo, e la loro concentrazione aumenterà durante la produzione dello sciroppo e delle melasse.

La polimerizzazione di imbrunimento può venir formata mediante la applicazione di calore a melasse in un ambiente alcalino. Il prodotto risultante è costituito da due zuccheri riducenti e da un minimo di 15 amminoacidi tamponati mediante i sali di 9 acidi organici. Le



melasse finali risultanti dalla lavorazione del sugo conterranno circa un aumento della concentrazione di 20 fino a 30 volte della massima parte dei costituenti insieme con due zuccheri riducenti aggiuntivi, 11 altri amminoacidi e i sali di altri due acidi organici.

Polimeri solidi da melasse di zucchero di canna vengono ottenuti mediante liofilizzazione della soluzione polimerica acquosa risultante ed ha un analisi elementare di: carbonio 47,33%; idrogeno, 6,04% ; azoto, 3,16% ; e ossigeno, 36%, dopo estrazione fino ad una massa costante su anidride fosforica a pressione ridotta a 25°C.

La formula empirica per tali materiali è  $C_{17-18}H_{26}O_{10}N$ . Questa formula rappresenta la composizione media di molte differenti unità ripetentisi, relativamente affini, Sebbene non interamente compresa, la formula empirica suggerisce fortemente che la unità polimerica di base possiede due residui di carbonio 6 del carboidrato originale legati ad un residuo amminoacido di carbonio 4 oppure 6.

Una reazione di imbrunimento ha luogo molto lentamente a temperatura ambiente e a pH di 7 oppure inferiore. Questa reazione aumenta come

aumenta il pH. Per rendere al massimo la reazione di imbrunimento allo scopo di fornire l'additivo e la composizione della presente invenzione, i polisaccaridi non riducenti, quali quelli trovati nelle melasse, vengono invertiti, Così nel caso della canna e delle melasse, il saccarosio e i polisaccaridi vengono idrolizzati in presenza di calore per produrre fruttosio e glucosio e quindi disidratati per produrre furfurale e caramello. La reazione di inversione della presente invenzione, può avvenire impiegando acidi quali, ad esempio, acido solforico, oppure un enzima, quale invertasi (ad esempio Invertin, prodotto da Merck e Co.).

In aggiunta alla inversione di carboidrati a composti riducenti, la inversione agisce come catalizzatore per la reazione di imbrunimento. Si crede che il prodotto risultante sia un agente complessante che può venir fatto ulteriormente reagire con una base cationica quale idrossido di potassio, carbonato di potassio, idrossido di calcio, alluminato di sodio e similari, oppure con cationi quali solfato di ferro, solfato di magnesio, solfato di manganese e similari.

La inibizione del rigonfiamento (qui di seguito riportata semplicemente come "inibizione")

di scisti soggetti ad idratazione è stato per lungo tempo un problema fronteggiato da chimici delle argille oppure dei colloidali e da quelli esperti nelle tecniche in cui questi materiali vengono commercialmente utilizzati. Ad esempio, la fabbricazione e l'impiego di prodotti ceramici pigmenti fluidi per perforazione, stabilizzazione e consolidamento del suolo, incontrano frequentemente il problema del rigonfiamento dello scisto.

Per "scisti" e "scisto" si intende riferirsi a materiali quali bentonite e similari, pietre argillose e materiali colloidali-argillosi "gumbo", e materiali affini che possiedono la caratteristica di aumentare il volume idrodinamico quando esposti ad ambienti acquosi. Di particolare importanza è la formazione geologica gumbo incontrata nella perforazione di pozzi sotterranei. Questi scisti si idratano in acqua piuttosto facilmente e possono rigonfiare fino a molte volte la loro dimensione originale. Per "rigonfiamento" noi intendiamo riferirci all'aumento del volume idrodinamico dello scisto.

Per "inibire", "inibizione" e "inibizione di rigonfiamento" si intende riferirsi alla capacità di un procedimento di ritardare la idratazione di

scisti per cui essi rimangono dotati di coesione e fondamentalmente nella loro dimensione, forma e volume originari.

Gli scisti sono stati formati per un costipamento geologico e compressione di piccole minute particelle e sedimenti attraverso le età. I liquidi nelle particelle e nei sedimenti vengono asportati come strati di sedimenti compatti. Quando la pressione aumenta sulla formazione, il liquido fuoriesce verso formazioni più permeabili.

Si crede che le forze ioniche giochino un ruolo importante nella predisposizione dello scisto alla dispersione. Ad esempio uno scisto avente una grande quantità di montmorillonite contenente cationi scambiabili, sarà disperdibile in modo molto più facile. Ne consegue che questi scisti possono avere forti pressioni di rigonfiamento quando esposti all'ambiente alcalino.

Così si crede che il rigonfiamento degli scisti sia attribuibile ad almeno tre fenomeni: idratazione superficiale, rigonfiamento interstrato e rigonfiamento osmotico. La idratazione superficiale è particolarmente attiva negli scisti a causa della elevata area superficiale. Gli scisti possono avere una struttura di tipo reticolare la

quale consente che il liquido venga assorbito tra gli strati così come sulle superfici delle particelle. D'altro canto, il rigonfiamento osmotico avviene perchè gli ioni della superficie argillosa sono più concentrati che non nel liquido stesso. Questa forza attira il liquido nella particella dello scisto. Naturalmente il livello dell'effetto osmotico dipende dalle concentrazioni dei sali sia nella particella dello scisto che nel liquido.

Sebbene, come accertato sopra, nella presente invenzione possano venir utilizzanti altri carboidrati, si preferisce l'impiego di melasse grezze note per essere non costose e per avere una quantità sostanziale di numerosi zuccheri non riducenti, accertati primariamente come saccarosio, per venir ridotti a fruttosio e glucosio i quali possono venir realizzati o mediante un procedimento di idrolisi acida, oppure mediante procedimento enzimatico. Essendo zuccheri riducenti, il fruttosio e glucosio sono più reattivi verso la reazione di imbrunimento.

Nella inversione di melasse grezze, si preferisce impiegare un procedimento di idrolisi acida, come negli esempi in appresso. Il

procedimento per la inversione enzimatica è il seguente:

ESEMPIO I

INVERSIONE DI SACCAROSIO IMPIEGANDO UN ENZIMA

In un pallone a fondo tondo a tre colli, dotato di un agitatore meccanico, di un termometro e di un condensatore, sono stati addizionati 100 g di saccarosio, 50 g di acqua deionizzata e 200 g di Invertin. Dopo mescolamento per 5 minuti il pH del miscuglio è stato trovato essere 5,63. Il miscuglio è stato portato fino a 50°C impiegando una camicia di riscaldamento ed agitato per 5 ore. Ci si è preoccupati di assicurarsi che in nessun momento la temperatura della reazione fosse al di sopra di 65°C, dato che l'enzima sarebbe stato distrutto. Dopo 1,3 e 5 ore, sono stati presi campioni per la analisi HPLC. I risultati hanno mostrato che il saccarosio era tutto convertito in fruttosio e glucosio dopo la prima ora.

Dopo il raffreddamento a 40°C con un bagno di ghiaccio-acqua, sono stati addizionati lentamente 7,68 g di idrossido di sodio. Il regime di addizione di idrossido di sodio poteva venir regolato in dipendenza dalla temperatura del miscuglio. Se si fosse consentito alla temperatura

del miscuglio di salire al di sopra di 90°C, il miscuglio poteva generare schiume. Dopo che l'addizione è stata completata, è stato misurato il pH del miscuglio (10,89). Una quantità addizionale di idrossido di sodio poteva venir addizionata per assicurare che il pH del miscuglio fosse al di sopra di 10,2. Il miscuglio è stato nuovamente portato fino all'ebollizione (tra 100 e 103°C) per 3 ore. Il pH finale del miscuglio era 5,65.

#### ESEMPIO II

Il presente esempio dimostra la preparazione del prodotto di reazione di un carboidrato come contemplato nella presente invenzione, in cui il carboidrato comprende una quantità sostanziale di zuccheri non riducenti, e in cui si desidera invertire quegli zuccheri nei corrispondenti riducenti, mediante un acido.

#### STADIO DI INVERSIONE

In un pallone a fondo tondo a tre colli, dotato di un agitatore meccanico, di un termometro di un condensatore, sono stati addizionati 1852,9 g di melasse, 669,3 g di acqua deionizzata e 261,1 g di acido solforico al 50% in peso. Il pH del miscuglio è stato misurato per assicurarsi che il pH del miscuglio fosse al di sotto di circa 2,9. Si

è trovato che il pH era 2,51. Il miscuglio è stato portato fino a 105°C impiegando una camicia di riscaldamento e agitato per 3 ore.

Nel calcolo del regime di inversione di saccarosio ed altri zuccheri nel carboidrato selezionato, può venire impiegata la seguente equazione:

$$I = k S_0 t$$

$$k = k_0 [H^+],$$

in cui  $I$  = [zuccheri invertiti],  
concentrazione di tutti gli  
zuccheri dopo la inversione;

$k$  = costante di regime

$S_0$  = [saccarosio],  
concentrazione del saccarosio  
di partenza;

$t$  = tempo in minuti;

$[H^+]$  = concentrazione di ioni  
idrogeno;

$k_0$  = una costante, indipenden-  
dente da  $[H^+]$ , ma cresce rapi-



damente con la temperatura e

$k_o=26,797/M$  a  $100^{\circ}C$ .

FORMAZIONE DELLA COMPOSIZIONE ANIONICA DELLA  
REAZIONE DI IMBRUNIMENTO

E' stato impiegato un bagno di ghiaccio-acqua e al prodotto di reazione raffreddato sono stati lentamente addizionati 253,3 g di idrossido di sodio al 50% in peso. Dopo che la addizione è stata completata, è stato misurato il pH del miscuglio e trovato essere 10,21. Se necessario, è stata addizionata una quantità aggiuntiva di soluzione di idrossido di sodio allo scopo di fornire un pH di 10,2, il quale è l'intervallo di pH preferibilmente più basso per questa reazione. Il miscuglio è stato nuovamente portato fino a tra  $100^{\circ}C$  e  $103^{\circ}C$  per 3 fino a 4 ore. Si è notato che qualsiasi temperatura al di sopra circa  $105^{\circ}C$  darà come risultato la generazione di schiuma e deve essere evitata. Il pH finale del miscuglio poteva essere tra 5 e 7, e nell'esempio presente il pH finale era 6,54.

ESEMPIO III

ESEMPIO DI IMPIEGO, COME CARBOIDRATO DI PARTENZA,  
DI SCIROPPO D'AMIDO (INVERTOSIO) AD ALTO CONTENUTO  
IN FRUTTOSIO (INVERSIONE NON RICHIESTA)

In un pallone a fondo tondo a tre colli,

dotato di un agitatore meccanico, un termometro ed un condensatore, sono stati addizionati 582,8g di invertosio e 345,07g di acqua deionizzata. Dopo mescolamento per 5 minuti, è stato misurato il pH del miscuglio (6,76). Sono stati lentamente addizionati 233,44g di idrossido di potassio al 50% in peso. Dopo il completamento della addizione, è stato nuovamente misurato il pH del miscuglio (13,78). Una quantità aggiuntiva di soluzione di idrossido di potassio poteva venir addizionata per assicurarsi che il pH del miscuglio fosse al di sopra di 10,2. Il miscuglio è stato portato all'ebollizione (tra 100 e 104°C) per 4 ore. Il pH del miscuglio è stato trovato essere 7,11. Per portare il pH del prodotto finale fino a 9,86, sono stati addizionati 10,29g di idrossido di potassio in 19,71g di acqua deionizzata.

FORMAZIONE DI QUASI-CHELANTE CON COMPOSIZIONE ANIONICA DI REAZIONE DI IMBRUNIMENTO E CON CATIONI

In un contenitore di miscelazione sono stati addizionati 3000 g del materiale di reazione di imbrunimento sopra accertato insieme con 811,8g di alluminato di sodio. Il miscuglio è stato energicamente agitato per 30 minuti. Il miscuglio di prodotti denominato DFE-209, conteneva 15,2%

peso\peso di carbossilati. L'analisi tipica di composizione del DFE-209 ha mostrato: 2,87% di Al, 0,96% di K, 5,01% di Na e 48,61% di solidi. Questo materiale è stato utilizzato nei fluidi per perforazione degli esempi XI fino a XIV, esposti in sotto.

#### ESEMPIO IV

Il presente esempio caratterizza un procedimento di laboratorio che può venir utilizzato per preparare un prodotto di reazione di imbrunimento con il catione scelto essendo potassio.

Impiegando il pallone a fondo tondo a tre colli, dotato di un agitatore meccanico come nell'esempio precedente, insieme con un termometro e condensatore, 8229 g di melasse di canna sono stati addizionati a 599,8 g di acqua deionizzata e 1237,7 g di acido solforico al 50% in peso. Dopo mescolamento per 5 minuti, è stato misurato il pH del miscuglio e calcolato essere 2,24, e il miscuglio è stato portato fino ad un massimo di 105°C impiegando una camicia di riscaldamento, e agitato per 3 ore.

Dopo raffreddamento a 40°C con un bagno di ghiaccio-acqua, sono stati lentamente addizionati

5130 g di idrossido di potassio al 50% in peso. Allo scopo di evitare la generazione di schiuma, la temperatura è stata mantenuta al di sotto di 90°C, in questo momento della reazione. Dopo il completamento della addizione, il pH del miscuglio è stato accertato essere 10,5 e una quantità aggiuntiva di idrossido di potassio è stata addizionata per assicurare che il pH del miscuglio fosse mantenuto al di sopra di circa 10,2. Dopo di che il miscuglio è stato portato tra 100°C e 103°C per 3 fino a 4 ore. Il pH finale del prodotto è stato trovato essere 9,72.

#### ESEMPIO V

L'esempio presente dimostra la preparazione del prodotto di reazione di imbrunimento in combinazione con cationi calcio, in cui può venir convenientemente impiegata una base quale idrossido di calcio.

Una inversione di un carboidrato scelto, ad esempio melasse, è stata ottenuta come negli esempi precedenti impiegando 11399 g di melasse, 3402,5 g di acqua deionizzata e 1647,3 g di acido solforico al 50% in peso. Dopo mescolamento per 5 minuti, è stato misurato il pH come 2,24 e il miscuglio è stato portato a 105°C impiegando una

camicia di riscaldamento, ed agitato per 3 ore. Dopo raffreddamento del prodotto di inversione a 40°C con un bagno di ghiaccio-acqua, sono stati lentamente addizionati 1412,6 g di idrossido di calcio. Il regime di addizione dell'idrossido di calcio può venir regolato in dipendenza dalla temperatura del miscuglio. Dopo il completamento della addizione, il pH del miscuglio è stato accertato essere 11,1 e, se necessario, è stata addizionata una quantità aggiuntiva di calce viva per assicurare che il pH del miscuglio fosse al di sopra di 10,2. Il miscuglio è stato portato ad una temperatura tra circa 100 e 103°C per 3 fino a 4 ore. Il pH finale del miscuglio era 9,3 dopo 4 ore di riscaldamento.

#### ESEMPIO VI

In un pallone a fondo tondo a 3 colli, dotato di un agitatore meccanico, un termometro ed un condensatore, sono stati addizionati 212,84 g di saccarosio, 188,14 g di acqua deionizzata e 42,84 g di acido solforico al 50%. Dopo mescolamento per 5 minuti, il pH del miscuglio era al di sotto di 2,9. Il miscuglio è stato portato fino a 105°C impiegando una camicia di riscaldamento, ed agitato per 3 ore. E' stato prelevato un campione per

l'analisi. I risultati hanno mostrato che il saccarosio era tutto convertito in fruttosio e glucosio.

Dopo raffreddamento a 40°C con un bagno di ghiaccio-acqua, sono stati lentamente addizionati 67,34 g di idrossido di sodio al 50% in peso. Il regime di addizione della soluzione di idrossido di sodio poteva venir regolato in dipendenza dalla temperatura del miscuglio. Se si consentiva che la temperatura del miscuglio si innalzasse oltre 90°C, il miscuglio poteva generare schiume. Dopo il completamento della addizione, è stato misurato il pH del miscuglio (10,49). Una quantità aggiuntiva di soluzione di idrossido di sodio poteva venir addizionata per assicurare che il pH del miscuglio fosse al di sopra di 10,2. Il miscuglio è stato nuovamente portato fino all'ebollizione (tra 100 e 103°C per 3 ore). Il pH finale del miscuglio era 5,93. L'analisi HPLC del prodotto finale indicava che la reazione di imbrunimento era andata avanti secondo le aspettative. Nella reazione è stato consumato più fruttosio del glucosio. Il fruttosio era noto per essere più reattivo del glucosio nei confronti della reazione di imbrunimento.

ESEMPIO VII

In un pallone a fondo tondo a tre colli, dotato di un agitatore meccanico, un termometro ed un condensatore, sono stati addizionati 100 g di amido di patate, 191,45 g di acqua deionizzata e 14 g di acido solforico al 50% in peso. Dopo mescolamento per 5 minuti, è stato misurato il pH del miscuglio (2,40) per accertarsi che il pH del miscuglio fosse al di sotto di 2,9. Il miscuglio è stato portato fino a 105 impiegando una camicia di riscaldamento, e agitato per 3 ore. E' stato prelevato un campione per l'analisi. I risultati hanno mostrato che la massima parte di amido di patate era convertita in glucosio.

Dopo raffreddamento a 40°C con un bagno di ghiaccio-acqua sono stati lentamente addizionati 17,1 g di idrossido di sodio al 50% in peso. Il regime di addizione della soluzione di idrossido di sodio poteva venir regolato in dipendenza dalla temperatura del miscuglio. Se si consentiva che la temperatura del miscuglio salisse al di sopra di 90°C, il miscuglio poteva generare schiume. Dopo il completamento della reazione, è stato misurato il pH del miscuglio (10,9). Una quantità aggiuntiva di soluzione di idrossido di sodio poteva venir

addizionata per assicurare che il pH del miscuglio fosse al di sopra di 10,2. Il miscuglio è stato nuovamente portato fino all'ebollizione (tra 100 e 104°C per 4 ore). Il pH finale del miscuglio che aveva virato nel marrone scuro, era 4,91. La analisi HPLC del prodotto finale ha indicato che la reazione di imbrunimento era andata avanti secondo le aspettative.

#### ESEMPIO VIII

Sono state condotte prove allo scopo di determinare la capacità del fluido di combinazione della presente invenzione di inibire il rigonfiamento dello scisto di scisto. Sono stati preparati impiegando schegge di Green Canyon Block 45 e Luisiana "gumbo". La composizione Green Canyon conteneva la seguente analisi:

quarzo: 5-10%; feldspato: 3 fino a 5%; calcite: 3 fino a 5%; dolomite: 2 fino a 3%; strati espandibili con reticolo misto: 30 fino a 35%; caolinite: 10 fino a 15%; clorito: 5 fino a 10%; ed illite: 20 fino a 25%. Il campione di Louisiana gumbo aveva la seguente composizione:

quarzo: 5 fino a 10%; barite: 10 fino a 15%; strati strutturati con reticolo espandibile: 50 fino a 55%; caolinite: 5 fino a 10%; clorito: 3 fino a 5%;



e illite: 15 fino a 20%.

Il materiale selezionato è stato dapprima essiccato a temperatura ambiente per 2 giorni seguito dalla macinazione a dimensioni tra 30 e 60 mesh (vale a dire più 60, meno 30 mesh). Il contenuto di sostanze volatili della argilla gumbo è stato determinato essiccandola sotto vuoto [25 pollici di Hg (84,42kPa)] a 50°C per 18 ore. Le schegge gumbo sono state preparate pressando circa 15 g di tale campione in una filiera da 2,54 cm (un pollice) con una forza costante di 6000 lbf (26689 N oppure 7639,4 psi) per sei minuti impiegando una pressa Carver. Le schegge risultanti avevano un diametro di 2,54 cm (un pollice) per una altezza di 3,87 cm (1,5 pollici). Le schegge sono state invecchiate in un contenitore chiuso per 24 ore prima dell'impiego. Le schegge gumbo sono state combinate con il prodotto di reazione di imbrunimento e con una base cationica nelle prove convenzionali di rotolamento a caldo le quali vengono condotte in una stufa a rulli a 65,6°C (150°F) per 16 ore facendo rotolare a 53 giri al minuto i campioni contenuti entro vasi. La percentuale di ritenzione dello scisto, più 30 mesh, è stata derivata impiegando il seguente

calcolo: 100 volte il peso della scheggia gumbo diviso per il peso della scheggia gumbo essiccata all'aria per un ora dopo rotolamento a caldo e filtrata attraverso un vaglio di 30 maglie.

ESEMPIO IX

Nel presente esempio, campioni di prova A fino a D, contenenti melasse grezze, sono stati fatti reagire con un materiale di base cationico senza inversione. In aggiunta, i campioni E e G fino a K contenenti melasse sono stati invertiti ciascuno impiegando acido solforico, acido fosforico oppure acido nitrico come indicato. I risultati di questa prova hanno indicato che il procedimento di inversione con acido della invenzione della richiedente riduceva enormemente il tempo di reazione di imbrunimento, nella preparazione del materiale cationico della presente invenzione. I risultati sono esposti nella tabella IX, sotto:

TABELLA IX

INCORPORAZIONE DI CATIONE POTASSIO NELLE MELASSE

N. campione	inversio- ne median- te	tempo per la inver- sine	tempo per la reazio- ne di im- brunimento	pH finale	melasse KOH:H <sub>2</sub> O	Pf	Mf	Ca++ (mg/l)
A	-	-	18 ore	10.3	1:0.48:2.33	10.5	42.5	0
B	-	-	18 ore	9.19	1:0.33:2.33	5.5	23	960
C	-	-	23 ore	12.73	1:0.42:2.3	45.8	72.9	-
D	-	-	23 ore	12.55	1:0.26:2.3	30.3	52.7	-
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0,01)	6 ore	6 ore	9.41	1:0.18:2.3	-	-	-
F	-	-		12.02	1:0.21:0.21	60.9	95.5	-
G	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0,07)	3 ore		9.18	1:0.29:0.42	3.2	54.5	8720
H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0,07)	3 ore		9.72	1:0.29:0.43	-	-	8600
I	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / melasse = 0,06)	3 ore		9.5	1:0.36:0.43	12.5	136.1	3400
J	HNO <sub>3</sub> (HNO <sub>3</sub> / melasse = 0,07)	3 ore		9.02	1:0.43:0.33	-	-	6400
K	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0,06)	3 ore		10.42	1:0.16:0.52	-	-	9400

ESEMPIO X

Sono state condotte prove similmente a quelle esposte nell'esempio immediatamente precedente, ma variando il materiale cationico. Nei campioni L, M, e N, è stato utilizzato silicato di potassio come catione base, mentre nei campioni O e P sono stati rispettivamente utilizzati calceviva e idrossido di sodio. I risultati di questa prova hanno indicato la inversione soddisfacente degli zuccheri di carboidrato e l'aumento del tempo di reazione di imbrunimento come pure la preparazione soddisfacente del materiale di carboidrato con la base cationica selezionata. I risultati di questa prova sono esposti nella tabella X sotto:

TABELLA X  
INCORPORAZIONE DI ALTRE BASI CATIONICHE NELLE  
MELASSE

N. campione	inversione mediante	tempo per l'inversione	tempo per la reazione di im- brunimento	pH finale	melasse: :H <sub>2</sub> O:Base	Ca++ (mg/l)
L	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0.07)	3 ore	5 ore	9.14	1:0:1.18:2.77	520
M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0.05)	3 ore	3 ore	9.7	1:0.35:0.59: 0.07	1000
N	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0.09)	3 ore	4 ore	9.96	1:0.35:0.4: 0.04	7440
O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0.07)	3 ore	4 ore	9.3	1:0:0.37:0.12 (calce viva)	45800
P	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / melasse = 0.06)	3 ore	3 ore	9.42	1:0:0.39:0.15 (NaOH)	-

ESEMPIO XI

E' stata eseguita la presente prova per valutare campioni dei materiali prodotti negli esempi precedenti allo scopo di determinare la loro capacità di stabilizzare materiali di scisto. I campioni di prova sono stati rotolati a caldo, come descritto sopra, ed è stata determinata la ritenzione percentuale, come esposto sopra. I campioni sono stati anche esaminati contro un trattamento dello scisto con poliacrilammide parzialmente idrolizzata, nonchè con un campione contenente cloruro di potassio al 3%, un materiale stabilizzatore di scisto ben noto e frequentemente utilizzato.

I risultati di queste prove hanno indicato che i materiali forniscono ciascuno stabilizzazione di scisto molto buona, particolarmente nei riguardi del confronto con il campione contenente la poliacrilammide parzialmente idrolizzata, come pure del campione contenente cloruro di potassio al 3%. I risultati sono esposti nella tabella XI, sotto:

TABELLA XI

Campio- ne	% di prodot- to basato sul contenuto in melasse	K+addi- zionato contenu- to ppb	Contenu- to addi- zionato Ca++ oNa+ ppb	Dopo rotolamento a caldo a 65,6°C (150°F), 16 ore			
				% di ritenzione (+30 pH      pH      mesh)			Note
A	30	24.4	-	7.05	8.75	93.6	un pezzo
E	10	4.4	-	9.41	8.09	99.9	un pezzo
G	8	5.7	-	9.22	8.62	112.8	un pezzo
H	7.8	5.5	-	9.72	8.48	107.3	un pezzo solido
J	5	5.3	-	9.02	8.55	113.0	un pezzo
J	10	10.5	-	9.02	8.67	97.9	un pezzo
L	5	2.6	-	9.14	8.51	104.0	un pezzo
L	10	5.1	-	9.14	9.07	97.3	un pezzo
O	5	-	Ca++ 1.1	9.3	7.3	110.1	un pezzo, qual- che rigonfiamento
O	10	-	Ca++ 2.3	9.3	7.48	109.4	un pezzo, solido
P	5	-	Na+ 1.5	9.42	8.64	125.7	un pezzo, qual- che rigonfiamento
P	10	-	Na+ 3.0	9.42	8.9	91.8	un pezzo solido, qualche erosione
0.405 ppb PIPA	-	-	9.48	9.46		12.4	totalmente di- sintegrato
0.405 ppb, 3% KCl	-	5.5	9.01	8.98		82.1	un pezzo solido, qualche erosione

Gli esempi sotto dimostrano la efficacia del fluido di combinazione della presente invenzione come stabilizzatore di scisto e come diluente.

#### ESEMPIO XII

Le prove di rigonfiamento LVDT (trasformatore differenziale a variazione lineare) sono state condotte allo scopo di determinare la capacità di un fluido di combinazione della presente invenzione di inibire il rigonfiamento dello scisto. LVDT rivela il movimento dimensionale lineare totale di una scheggia di gumbo (spessore 0,63 cm (1/4 di pollice) per diametro di 2,54 cm (1 pollice)) la quale è stata un po' ristretta radialmente da una rete di teflon. La prova è sensibile e riproducibile. Le schegge di gumbo sono state preparate macinando dapprima argilla gumbo essiccata dal Green Canyon Block 45 (come nell'esempio VIII) fino a dimensioni tra 100 e 200 mesh. Il contenuto in sostanze volatili dell'argilla è stato determinato essiccandola sotto vuoto (63,50 cm di mercurio (25 pollici di mercurio)) a 50°C per 18 ore. Le schegge di gumbo sono state poi prodotte pressando circa 10 g di tali campioni in una filiera da 2,54 cm (un pollice) con una forza costante di 12.000 lbf



(12000 psi) per 24 ore. I fluidi di prova sono stati preparati addizionando il peso indicato di DFE-209 in acqua deionizzata. Un fluido conteneva soltanto acqua deionizzata come standard. Fluidi quali 0,27 di cloruro di potassio e HF-100 prodotto da Hydra Fluids, Inc., e che possono venir generalmente descritti come miscugli di poligliceroli, sono stati anche impiegati come segni di riferimento per confronto, dato che essi sono stati rivendicati per inibire efficacemente il rigonfiamento di scisti.

Come mostrato nelle figure XII-a fino a XII-c, il fluido di combinazione della presente invenzione era più efficace nella inibizione del rigonfiamento di schegge di gumbo contro acqua deionizzata, 0,27% di cloruro di potassio e HF-100.

#### ESEMPIO XIII

Come è mostrato nel brevetto U.S.A. 3.843.524, è stato utilizzato un metodo reologico per la determinazione della inibizione di particelle di scisto. Come lo scisto si idrata, la particella si rigonfierà e occuperà un volume idrodinamico superiore che per lo stesso scisto che non è stato idratato oppure rigonfiato. Ad un dato regime di taglio, una particella rigonfiata avrà una

sollecitazione di taglio superiore di una particella non idratata oppure non rigonfiata. In breve, una lettura reologica confrontabilmente bassa è una indicazione della inibizione del rigonfiamento.

Nella tabella XIII-a sono stati provati fluidi per la iniezione di bentonite di sodio al 9%. Così, 15,876 kg per barile (35 libbre-ppb) di MILGEL sono stati agitati in ciascun fluido per 10 minuti impiegando un miscelatore Hamilton Beach. La viscosità plastica, la viscosità apparente, la resistenza iniziale di gel e la resistenza di gel dopo 10 minuti sono state misurate sia prima che dopo che i fluidi sono stati fatti rotolare a caldo a 65,6°C (150°F) per 16 ore. I fluidi provati erano 4,36 kg per barile (9,63 ppb) di DFE-209, come nella presente invenzione, 11,340 kg per barile (25 ppb) di SHALE-TROL prodotto da Milpark Drilling Fluids, noto come complesso di citrato di alluminio, in un rapporto di 2:1, come nel brevetto U.S.A. 3.843.524, e acqua deionizzata.

E' stata anche provata la inibizione di sospensione preidratata di bentonite di sodio. Nella tabella XIII-b i fluidi provati erano DFE-209 e UNI-CAL, prodotto da ITT, noto come lignosolfonato

di cromo, con diverse quantità di REVDUST, un prodotto fatto da Milwhite Co., e che può venir generalmente descritto come solidi perforati simulati oppure miscugli di argille. Nella tabella XIII-c, i fluidi provati erano fango di base e fango di base più additivi: 1,795 kg per barile (3,94 ppb) e 4,899 kg per barile (10,8 ppb) di DFE-209, complesso di citrato di alluminio solido, e UNI-CAL.

TABELLA XIII-a

## REOLOGIA DI FANGHI SELEZIONATI

35 PPB DI MILGEL MILGEL NT*ADDIZIONATO	PPB IMPIEGATA	Al PPB	600	300	PV CP	AV CP	YP 15/100	INIZIALE 10 MIN.	
								GEL ft2	GEL ft2
ACQUA DEIONIZZATA	--	--	156	110	46	78	64	39	68
CITRATO DI ALLUMINIO (2:1)	25	0.28	24	15	9	12	6	3	15
DFE-209	9.63	0.28	16	8	8	8	0	0.1	0.1
*****DOPO 65,6°C(150°F),/16ore *****									
ACQUA DEIONIZZATA	--	--	257	200	57	128.5	143	48	79
CITRATO DI ALLUMINIO(2:1)	25	0.28	50	31	19	25	12	5	17
DFE-209	9.63	0.28	22	10.5	11.5	11	-1	0.1	0.1

\* MILGEL NT: Bentonite di sodio, non trattata.

TABELLA XIII-b

REOLOGIA DI FLUIDI DI PROVA DOPO 65,6°C (150°F)/16 ORE.

	600	300	PV CP	AV CP	YP lb/100 ft <sup>2</sup>	10 MIN GEL
DFE-209	18	9	9	9	0	0.1
DFE-209+19.8 PPB REV DUST <sup>1</sup>	26	12.5	13.5	13	-1	0.1
DFE-209+29.7 PPB REV DUST	28	13	15	14	-2	0.1
DFE-209+39.6 PPB REV DUST	31.5	16	15.5	15.75	0.5	0.1
DFE-209+49.5 PPB REV DUST	37	18.5	18.5	18.5	0	0.1
UNICAL <sup>2</sup>	37	18.5	18.5	18.5	0	0.1
UNICAL+19.8 PPB REV DUST	42.5	21	21.5	21.25	-0.5	1
UNICAL+29.7 PPB REV DUST	48	25	23	24	2	1
UNICAL+39.6 PPB REV DUST	59	32	27	29.5	5	1
UNICAL+49.5 PPB REV DUST	70.5	38	32.5	35.25	5.5	1.5

\* REOLOGIA EFFETTUATA A 48,9°C (120°F). IL PESO DEL FANGO ERA 5,443 KG/GAL (12 LB/GAL).

DFE-209--20g di MIL-GEL PREIDRATATO (IN 303,85 g DI ACQUA) 3 g DI LIGCO<sup>4</sup>, 2 ml di NaOH al 25%,  
186,5 g DI MILBAR E 10,8 g DI DFE-209UNICAL--20 g di MIL-GEL PREIDRATATO (IN 303,85 g DI ACQUA) 3 g DI LIGCO, 2 ml di NaOH al 25%,  
186,5 g di MIL-BAR<sup>3</sup> E 5 g DI UNICAL/1 g DI NaOH.

1 SOLIDI FORATI      SIMULATI OPPURE MISCUGLI DI ARGILLE

2 LIGNOSOLFONATO DI SODIO

3 BARITE

4 LIGNITE DI SODIO

TABELLA XIII-C  
REOLOGIA DI SISTEMI DI FANGO\*

	AL PPB	600	300	PV CP	AV CP	YP ---	INIZIALE 10 MIN	
							GEL lb/100 ft2	GEL
BASE + SHAL-TROL SOLIDO	0.31	36.5	18	18.5	18.25	-0.5	0.5	1
BASE + UNICAL	0.00	55	28	27	27.5	1	2	3
BASE + 10,8 PPB DFE-209	0.31	44	22	22	22	0	0.1	1
BASE + 3,94 PPB DFE-209	0.11	44	22	22	22	0	0.5	14
BASE	0.00	85	52.5	32.5	42.5	20	7	40
*****DOPO ROTOLAMENTO AL CALDO A 65,6°C (150°F)/16 ore	0.31	64	36.5	27.5	32	9	1	3
BASE + SHAL-TROL SOLIDO	0.00	64	33	31	32	2	1	2
BASE + UNICAL	0.31	44	22	22	22	0	0.1	1
BASE + 10,8 PPB DFE-209	0.11	51.5	26	25.5	25.75	0.5	0.1	1
BASE + 3,94 PPB DFE-209	0.00	128	84	44	64	40	4	30

\* REOLOGIA EFFETTUATA A 48,9°C (120°F). IL PESO DEL FANGO ERA 5,443 KG/ GAL (12 LB/GAL).

\*\* 20 g DI MILGEL PREIDRATATO IN 303,85 g DI ACQUA DEIONIZZATA.

BASE--20 g di MIL-GEL PREIDRATATO (IN 280 ml DI ACQUA) , 3 g DI LIGCO, 2 ml DI NaOH al 25%, 186.5 g DI MIL-BAR E 23.85 g DI ACQUA.

SHALE-TROL-SOLIDO--3,3 g DI SOLFATO DI ALLUMINIO, 12-14 H<sub>2</sub>O, 1,7 g DI ACIDO CITRICO 10 ml di NaOH .

UNICAL--5 g DI UNICAL E 4 ml DI NaOH al 25%.

TABELLA XIII-d

REOLOGIA DI FLUIDI TRATTATI CON COMBINAZIONI DI PRODOTTI DI IMBRUNIMENTO ED AL-

TRI CATIONI

CAMPIONE MESCOLARO CON 35 PPB DI BENTONITE	ppb impiegato	600	300	PV cp	AV cp	10 SEC		10 MIN	
						YP	lb/100	GEL	GEL
								ft2	
Prodotto di imbrunimento e ca-	5.00	25.5	19.5	6	12.75	13.5	13	26	
zione magnesio	6.56	40	34.5	5.5	20	29	26	49	
Prodotto di imbrunimento e ca-	7.41	20	15.5	4.5	10	11	21	56	
zione manganese									
Prodotto di imbrunimento e ca-									
zione ferro									
-----dopo 65,6°C e 150°F/16 ore-----									
Prodotto di imbrunimento e ca-	5.00	31	22	9	15.5	13	9	13	
zione magnesio	6.56	45	34	11	22.5	23	19	29	
Prodotto di imbrunimento e ca-	7.41	22.5	13.5	9	11.25	4.5	5	8	
zione manganese									
Prodotto di imbrunimento e ca-									
zione ferro									

Nella tabella XIII-d, i fluidi esaminati sono stati provati con prodotti di imbrunimento fatti dalla presente invenzione e poi combinati con cationi come indicato.

Come viste nella tabella XIII-a fino a XIII-d, le misure reologiche per i fluidi prodotti dalla presente invenzione erano più basse di quelle di altri fluidi in corrispondenza dei loro comuni livelli di impiego oppure in corrispondenza di uguali livelli di alluminio. I risultati da queste prove hanno indicato che i fluidi prodotti della presente invenzione erano più efficaci di altri nella inibizione del rigonfiamento di scisti e nella diluizione dei fluidi per perforazione.

#### ESEMPIO XIV

La manipolazione di solidi fini nei fluidi per perforazione è critica per il successo delle operazioni di perforazione. L'accumulo di solidi fini che non sono separati mediante mezzi meccanici, generalmente, aumenta la viscosità di un sistema di fluido per perforazione. Nel tempo tale aumento di viscosità diventerà non maneggevole al punto che tutto il fluido per perforazione deve venir scartato. Riducendo la concentrazione delle particelle fini si risolverà certamente il



problema. Anche convertendo oppure modificando i fini per formazione di particelle di dimensioni più grandi che possono venir meccanicamente separate, è una alternativa valida.

Un fluido di combinazione della presente invenzione, DFE-209, è stato esaminato e trovato che esso diminuisce la distribuzione dei solidi nell'intervallo tra 0,1 e 1  $\mu\text{m}$ . In questa prova, 3,5 g di bentonite di sodio (MILGEL) è stata mescolata in 350 cc di acqua deionizzata impiegando un miscelatore. Sono state preparate quattro tali sospensioni di bentonite. A ciascuna delle due sospensioni sono stati addizionati 1,62 g di DFE-209. Una sospensione di bentonite ed una sospensione di bentonite trattata con DFE-209 sono state fatte rotolare a caldo a 65,6°C (150°F) per 16 ore. Le due sospensioni rimanenti sono state fatte riposare a temperatura ambiente per 16 ore. La frazione di testa di ciascuna sospensione è stata analizzata per la distribuzione delle dimensioni di particelle impiegando Coulter LS--130. I risultati, come mostrati nelle figure XIV-a e XIV-b, hanno chiaramente indicato queste particelle presenti soltanto nell'intervallo da 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ . prima del trattamento con DFE-209. Dopo il trattamento, le

particelle erano spostate verso l'intervallo di 30 fino a 130  $\mu\text{m}$ .

Sebbene l'invenzione sia stata descritta in termini di realizzazioni specifiche che sono state esposte in dettaglio, si comprenderà che questo è soltanto a titolo di illustrazione e che la invenzione non è necessariamente limitata a questa, dato che realizzazioni alternative e tecniche operative saranno evidenti agli esperti nella tecnica tenuto conto della illustrazione. Di conseguenza, sono contemplate modifiche che possono venir effettuate senza scostarsi dallo spirito della invenzione descritta.

#### RIVENDICAZIONI

1. Fluido di combinazione per la perforazione, esame oppure completamento di un pozzo sotterraneo, che comprende:

una base; il prodotto di reazione di imbrunimento di un carboidrato; e un catione.

2. Fluido di combinazione secondo la rivendicazione 1, in cui il carboidrato comprende zuccheri non riducenti.

3. Fluido di combinazione secondo la rivendicazione 2, in cui il carboidrato è invertito

particelle erano spostate verso l'intervallo di 30 fino a 130  $\mu\text{m}$ .

Sebbene l'invenzione sia stata descritta in termini di realizzazioni specifiche che sono state esposte in dettaglio, si comprenderà che questo è soltanto a titolo di illustrazione e che la invenzione non è necessariamente limitata a questa, dato che realizzazioni alternative e tecniche operative saranno evidenti agli esperti nella tecnica tenuto conto della illustrazione. Di conseguenza, sono contemplate modifiche che possono venir effettuate senza scostarsi dallo spirito della invenzione descritta.

#### RIVENDICAZIONI

1. Fluido di combinazione per la perforazione, esame oppure completamento di un pozzo sotterraneo, che comprende:

una base; il prodotto di reazione di imbrunimento di un carboidrato; e un catione.

2. Fluido di combinazione secondo la rivendicazione 1, in cui il carboidrato comprende zuccheri non riducenti.

3. Fluido di combinazione secondo la rivendicazione 2, in cui il carboidrato è invertito

mediante iniziazione acida oppure enzimatica allo scopo di convertire gli zuccheri non riducenti in zuccheri riducenti, ed in cui la inversione di detto carboidrato catalizza anche detta reazione di imbrunimento.

4. Fluido di combinazione secondo la rivendicazione 1,2 oppure 3, in cui il catione è un elemento scelto dalla classe costituita da sodio, potassio, calcio, alluminio, ferro, magnesio e manganese.

5. Fluido di combinazione secondo la rivendicazione 1, in cui il carboidrato è un elemento scelto dalla classe costituita da melasse, saccarosio, amido e sciroppo d'amido.

6. Additivo per fluido di perforazione, che comprende il prodotto di reazione di imbrunimento di un carboidrato e di un catione.

7. Additivo per fluido di perforazione secondo la rivendicazione 6, in cui il carboidrato è invertito mediante iniziazione acida oppure enzimatica allo scopo di convertire zuccheri non riducenti in zuccheri riducenti, ed in cui la inversione di detto carboidrato catalizza anche detta reazione di imbrunimento.

8. Additivo per fluido di perforazione secondo

le rivendicazioni 6 oppure 7, in cui il catione nella base cationica è un elemento scelto dalla classe costituita da sodio, potassio, calcio, alluminio, ferro, magnesio e manganese.

9. Additivo per fluido di perforazione secondo la rivendicazione 6, in cui il carboidrato è un elemento scelto dalla classe costituita da melasse, saccarosio, amido, amido e sciroppo d'amido.

10. Additivo per fluido di perforazione secondo la rivendicazione 6, in cui la base cationica è fornita nella forma di alluminato di sodio.

11. Agente complessante anionico per combinazione con un catione allo scopo di formare un additivo per fluido di perforazione, che comprende il prodotto di reazione di imbrunimento di un carboidrato.

12. Agente complessante anionico secondo la rivendicazione 11, in cui il carboidrato comprende zuccheri non riducenti.

13. Agente complessante anionico secondo la rivendicazione 11, in cui il carboidrato è un elemento scelto dalla classe costituita da melasse, saccarosio, amido e sciroppo d'amido.

14. Agente complessante anionico secondo la

rivendicazione 12, in cui il carboidrato è invertito mediante iniziazione acida oppure enzimatica allo scopo di convertire gli zuccheri non riducenti in zuccheri riducenti, ed in cui la inversione di detto carboidrato catalizza anche detta reazione di imbrunimento.

15. Metodo per inibire il rigonfiamento di scisto in un fluido acquoso alcalino per perforazione in un pozzo sotterraneo, che comprende gli stadi di:

- (1) introdurre in detto fluido almeno circa 1% del prodotto di reazione di imbrunimento di un carboidrato ed un catione;
- (2) far circolare detto fluido contenente detto prodotto di reazione di imbrunimento e detto catione in e attraverso detto pozzo; e
- (3) mettere in contatto detto scisto durante detta circolazione con una quantità che inibisce il rigonfiamento di detto prodotto di reazione di imbrunimento e di detto catione.

16. Metodo secondo la rivendicazione 15, in cui il carboidrato comprende zuccheri non riducenti.

17. Metodo secondo la rivendicazione 16, in cui il carboidrato è invertito mediante iniziazione acida oppure enzimatica allo scopo di convertire

gli zuccheri non riducenti in zuccheri riducenti, ed in cui la inversione di detto carboidrato catalizza anche detta reazione di imbrunimento.

18. Metodo secondo la rivendicazione 14, 15 oppure 16, in cui il catione nella base cationica è un elemento scelto dalla classe costituita da sodio, potassio, calcio, alluminio, ferro, magnesio e manganese.

19. Metodo secondo la rivendicazione 15, in cui il carboidrato è un elemento scelto dalla classe costituita da melasse, saccarosio, amido e sciroppo d'amido.

p.p.BAKER HUGHES INCORPORATED

*Q. Omadeo*  
C. Omadeo  
Olofio Omadeo S. 33  
(U. 27) Albo n. 271



48312A90

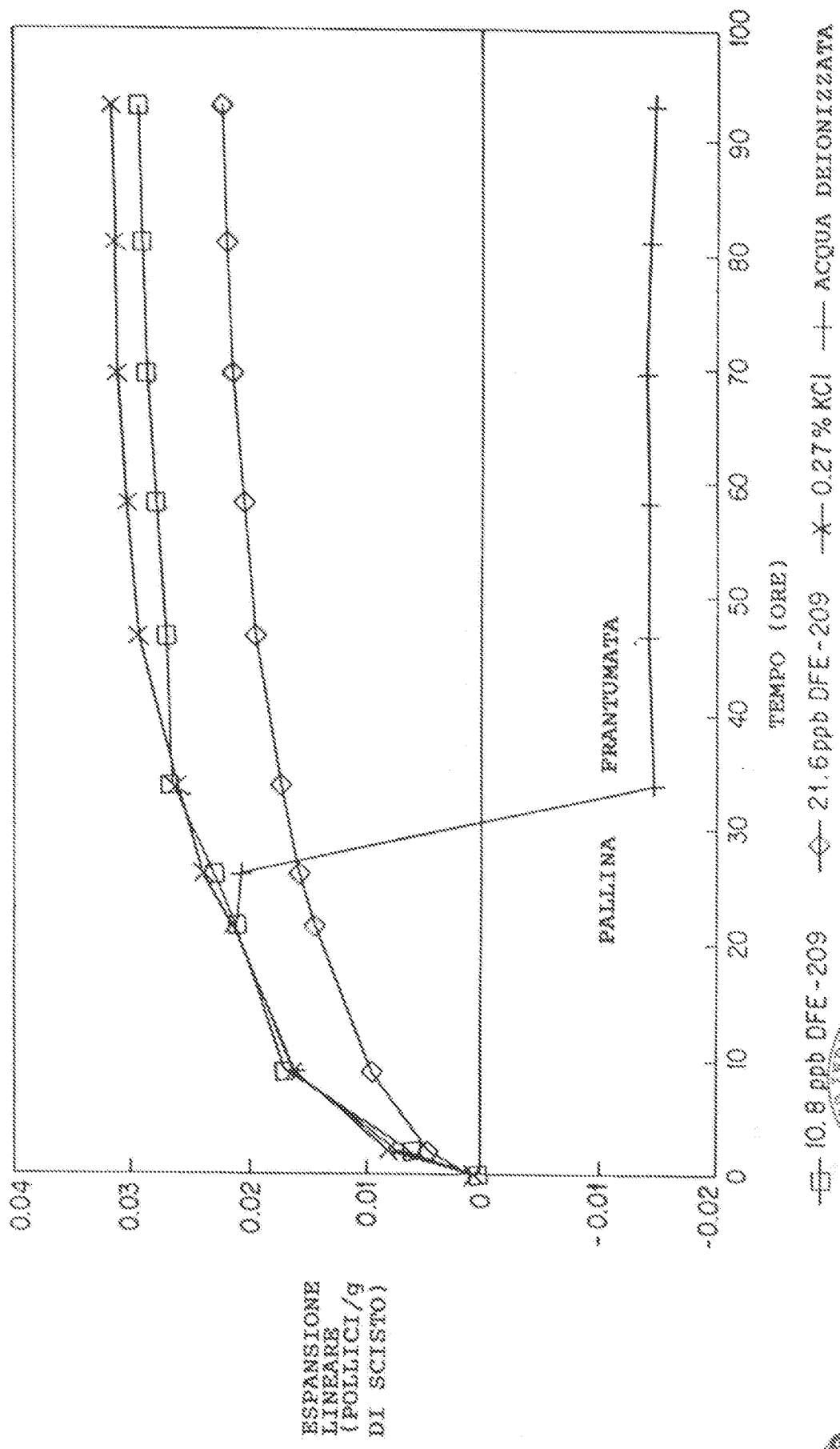
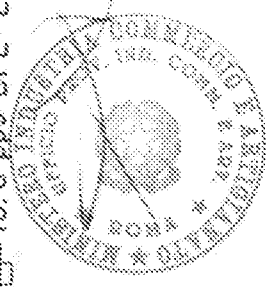


FIG. XII-a





48312A90

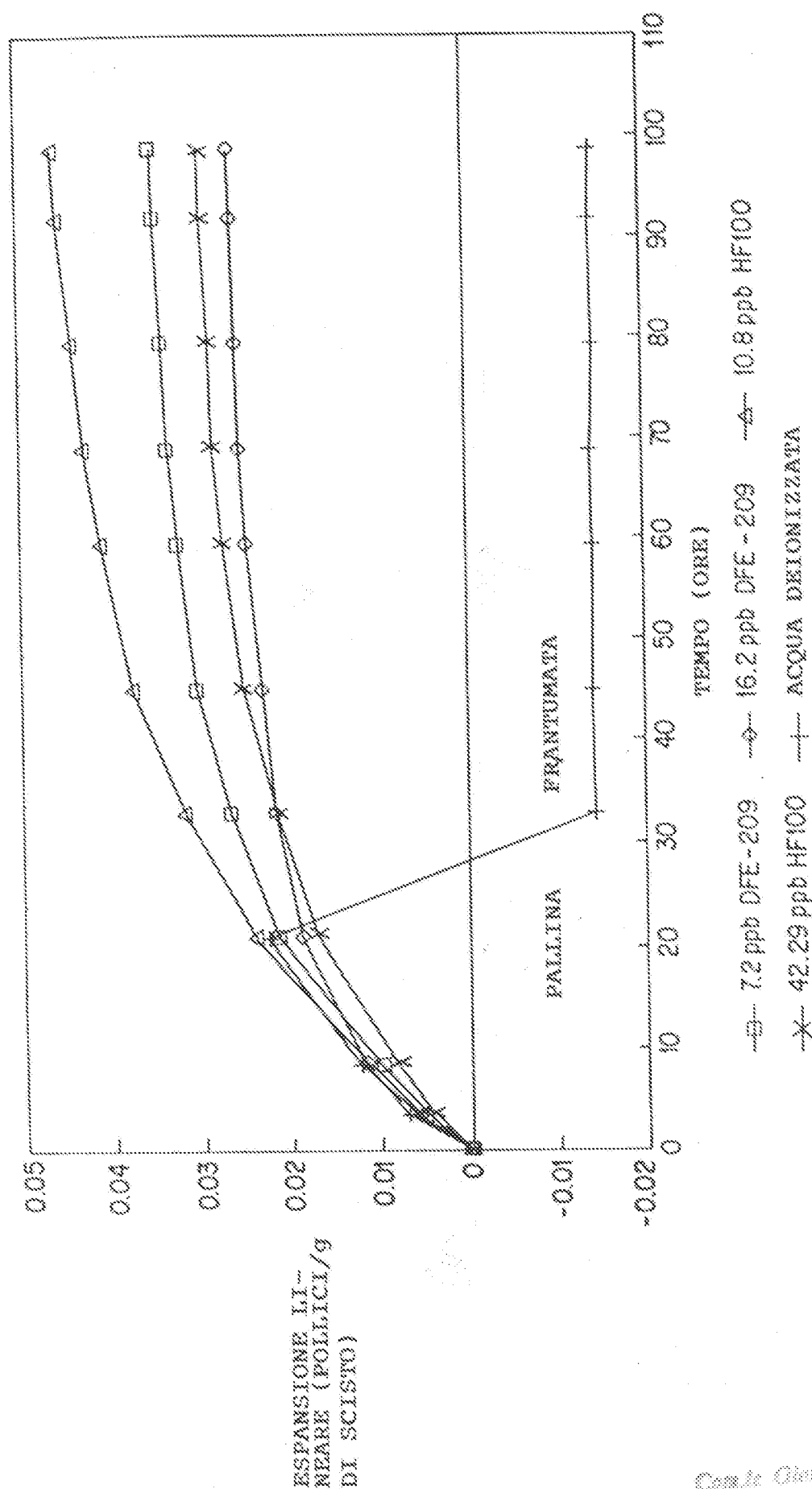
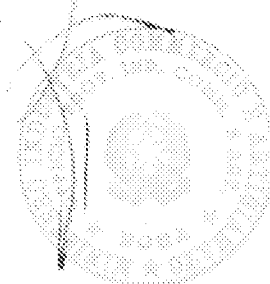
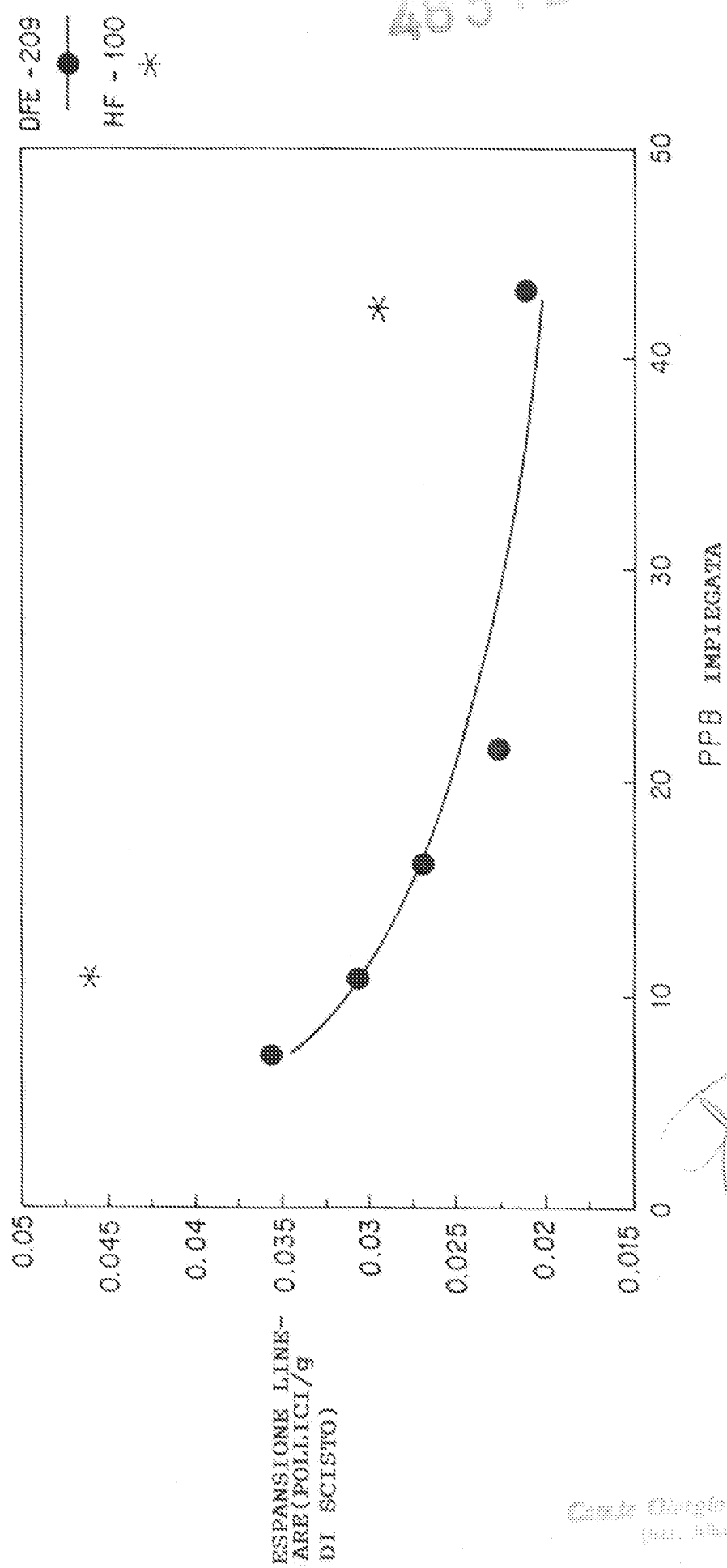


FIG. XII - b

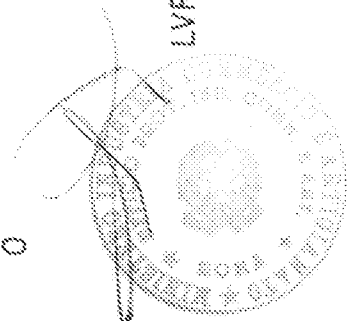


Com. It. Gio. de. Medico S. 27

48312A90



LVPT: TRASFORMATORE DIFFERENZIALE A VARIAZIONE LINEARE  
FIG. XII - c



Carlo Giorgio Omata  
(per. Albo n. 7)

48312A90

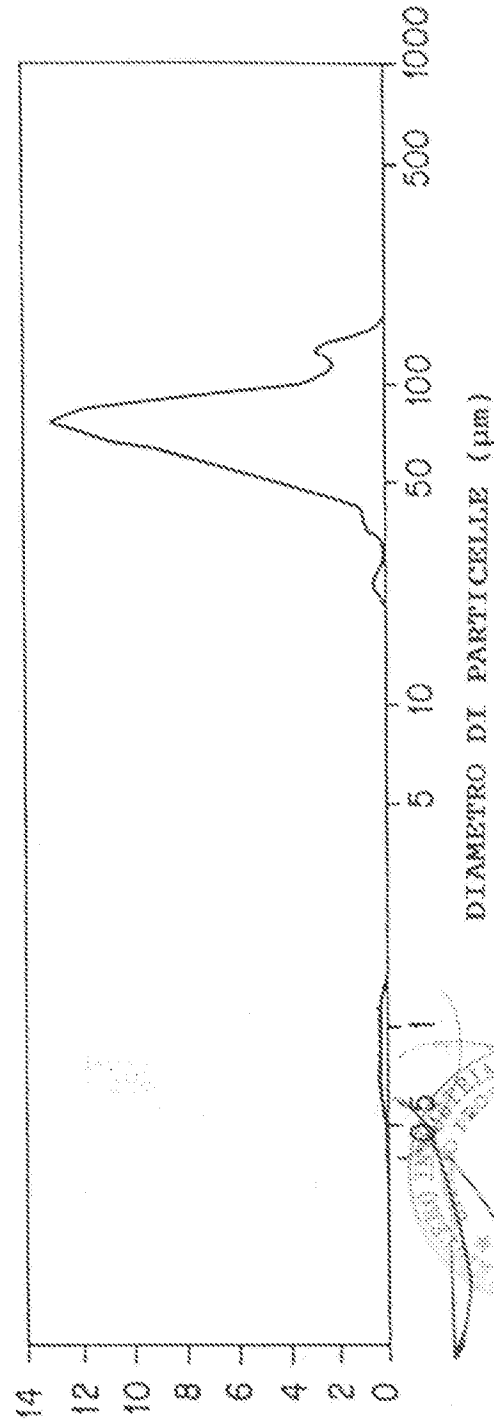
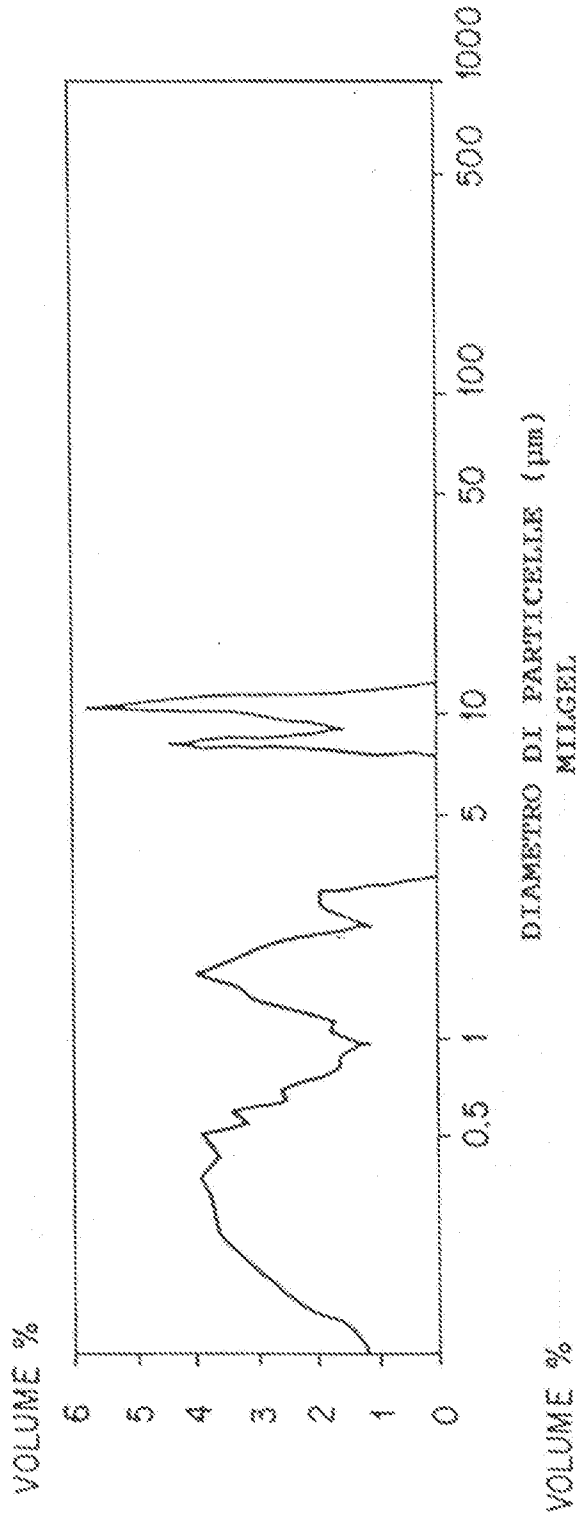
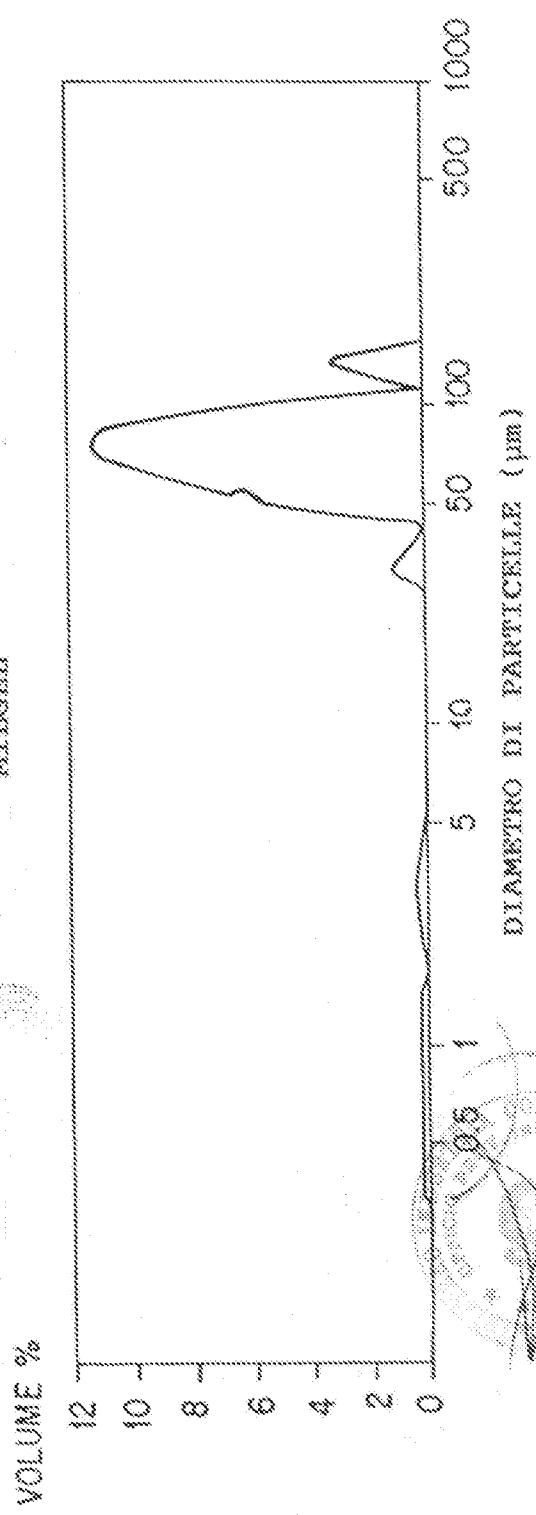
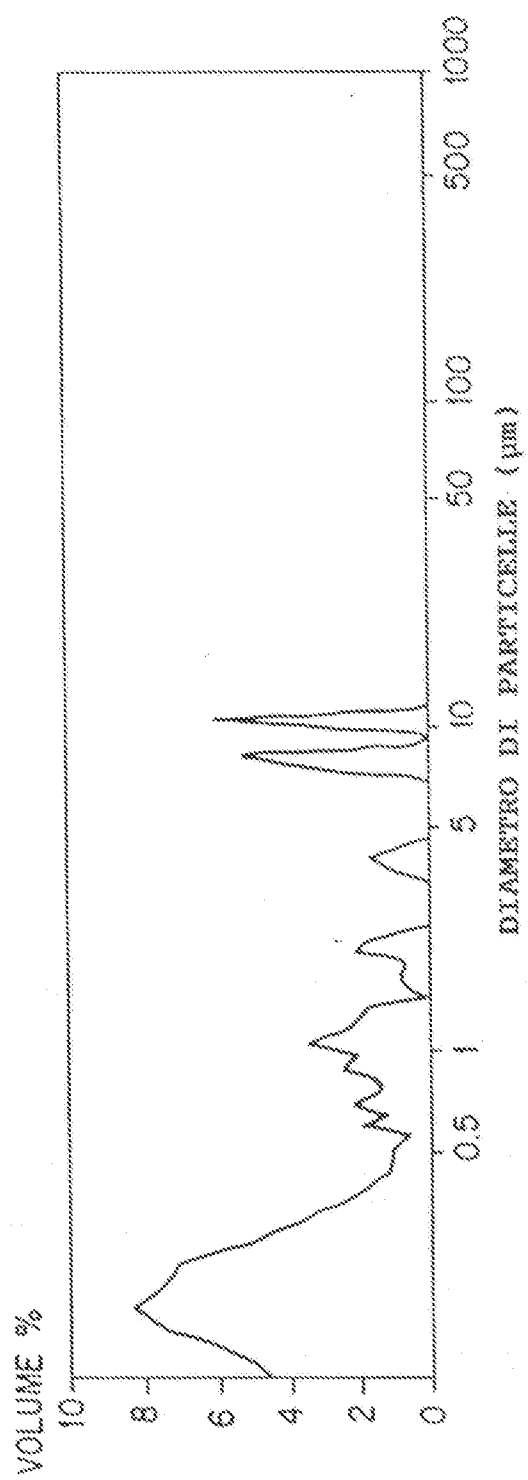


FIG. XIV-0

One of the best  
*[Signature]*

48312A90



DFE-209

FIG. XIV-b