

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102022000007208
Data Deposito	12/04/2022
Data Pubblicazione	12/10/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K	8	035

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K	8	18

Titolo

ADDITIVO A DOPPIA FUNZIONE PER FLUIDI DI PERFORAZIONE A BASE ACQUA

ADDITIVO A DOPPIA FUNZIONE PER FLUIDI DI PERFORAZIONE A BASE ACQUA

SETTORE TECNICO

La presente invenzione riguarda un metodo per migliorare la velocità di penetrazione della punta della trivella durante la perforazione di un pozzo attraverso suoli argillosi instabili e per ridurre la disaggregazione del suolo. Il metodo prevede la perforazione del pozzo in presenza di un fluido di perforazione a base acquosa che contiene un additivo a doppia funzione che migliora la lubrificazione tra la punta e le pareti del pozzo al contempo inertizzando il fluido di perforazione contro l'interazione con tali terreni.

STATO DELL'ARTE

I fluidi di perforazione, chiamati anche fanghi di perforazione, sono miscele complesse di sostanze chimiche utilizzate nelle operazioni di perforazione per la produzione di idrocarburi e gas naturale da giacimenti sotterranei.

Tipicamente, i pozzi di petrolio e gas vengono perforati utilizzando attrezzature di perforazione in presenza di un fluido di perforazione.

I fluidi di perforazione possono essere classificati in base alla natura della loro fase continua. Esistono fluidi di perforazione a base olio, in cui i solidi sono sospesi in una fase oleosa continua e, opzionalmente, la fase acqua o salamoia viene emulsionata nella fase oleosa.

In alternativa, i fluidi di perforazione a base d'acqua contengono solidi sospesi in acqua o salamoia.

I fluidi di perforazione vengono pompati all'interno dell'albero di perforazione ed escono dalla punta di perforazione (o punta della trivella) attraverso piccole aperture.

Il fluido di perforazione ritorna in superficie attraverso lo spazio anulare tra l'esterno dell'albero di perforazione e la parete del pozzo.

I fanghi di perforazione, tramite i numerosi additivi che contengono, svolgono una serie di funzioni.

Esempi di queste funzioni sono: il raffreddamento della punta di perforazione, la creazione di pressione idrostatica per evitare esplosioni incontrollate e per aiutare a sostenere il peso delle pareti del foro, il trasporto dei frammenti di perforazione in superficie e la loro sospensione quando la circolazione del fluido è interrotta, la creazione di un pannello filtrante a bassa permeabilità sulle pareti del pozzo ed eventualmente sulla superficie delle formazioni geologiche porose, la riduzione della quantità di solidi rigonfiati proveniente dalla formazione, che possono potenzialmente indebolire le pareti del pozzo.

I fluidi di perforazione svolgono inoltre un'azione lubrificante.

Una scarsa lubrificazione è una preoccupazione comune nella perforazione, che può compromettere le operazioni e, nel peggiore dei casi, provocare il blocco della batteria di perforazione e dell'asta di perforazione.

Difetti di lubrificazione possono derivare dall'usura delle parti metalliche che scorrono l'una sull'altra, dall'accumulo di detriti sulla punta di perforazione e dal suo sfregamento sulle pareti del foro. Quest'ultimo difetto è particolarmente preoccupante in presenza di suoli argillosi instabili, dove la punta di perforazione può avere una maggiore tendenza ad aderire alle pareti del pozzo.

Questo fenomeno è solitamente controllato dosando lubrificanti specifici nel fluido di perforazione. Diversi trattamenti sono stati tentati per risolvere questi problemi, tra cui l'aggiunta di tensioattivi, di sali inorganici o di lubrificanti al fango di perforazione, ma nessuno di questi additivi ha pienamente soddisfatto le aspettative.

Si è ora scoperto che una miscela di esilendiammina e diesilentriammina, oltre ad agire come efficace inibitore del fluido di perforazione nei confronti dell'interazione con suoli instabili e argillosi, favorisce anche significativamente la lubrificazione tra la punta di perforazione e le pareti del foro.

È nota l'azione come inibitore del rigonfiamento di argille di esilendiammina e diesilentriammina, ma, per quanto ne sa la richiedente, non è noto nella tecnica il miglioramento della lubrificazione tra la punta di perforazione e le pareti del foro che è indotto da una miscela di esilendiammina e diesilentriammina.

Nel presente testo con l'espressione suolo argilloso instabile si intendono non solo suoli argillosi rigonfiabili ma anche suoli argillosi dispersivi, che sono suscettibili di erosione. Tipicamente, tali suoli contengono elevate percentuali di cationi di sodio scambiabili.

I suoli argillosi dispersivi sono caratterizzati dalla tendenza a disaggregarsi in presenza di acqua e da distacchi che portano a problemi di stabilità. Sono noti vari metodi per identificare i suoli dispersivi, alcuni dei quali sono metodi standardizzati. Qui citiamo il test del doppio idrometro (Metodo di prova ASTM D4221-18), il "pinhole test" (Metodo di prova ASTM D4647/D4647M), il "crumb test" (Metodo di prova ASTM D6572) e il test di estrazione dell'acqua interstiziale (Metodo di prova ASTM D4542).

Secondo la presente divulgazione, i metodi di prova possono essere eseguiti singolarmente o utilizzati insieme per verificare la dispersività dei suoli argillosi.

Il metodo e l'additivo a doppia funzione della presente descrizione sono particolarmente adatti per la perforazione di un pozzo in suoli argillosi dispersivi.

RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

La presente divulgazione riguarda un metodo per la perforazione di pozzi che sfrutta questa duplice funzione delle miscele di esilendiammina e diesilentriammina.

Più in dettaglio, la descrizione si riferisce ad un metodo per migliorare la velocità di penetrazione della punta perforazione e per ridurre la disaggregazione del suolo durante la perforazione di un pozzo in suoli argillosi instabili. Il metodo comprende le seguenti fasi: (a) aggiungere a un fluido di perforazione a base acquosa dallo 0,02% al 5% in peso di un additivo a doppia funzione, che a contatto con i suoli argillosi instabili migliora la lubrificazione della punta di perforazione mentre inertizza il fluido di perforazione nei confronti delle argille, additivo a doppia funzione che è una miscela di esilendiammina e diesilentriammina in un rapporto in peso da 0,01 a 4; (b) perforare il pozzo in presenza del fluido di perforazione a base acquosa che contiene l'additivo a doppia funzione, migliorando così la velocità di penetrazione della punta di perforazione e riducendo la disaggregazione del suolo.

La presente divulgazione si riferisce inoltre all'uso dell'additivo a doppia funzione in quantità compresa tra 0,02% e 5% in peso, in un fluido di perforazione a base acquosa, allo scopo di migliorare la velocità di penetrazione della punta di perforazione e al contempo ridurre la disaggregazione del suolo durante la perforazione di un pozzo in suoli argillosi instabili.

L'additivo a doppia funzione sopra definito, a contatto con i suoli argillosi instabili, migliora la lubrificazione della punta di perforazione inertizzando al contempo il fluido di perforazione nei confronti delle argille.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

Secondo un aspetto preferito, nel fluido di perforazione a base acquosa del metodo e dell'uso viene aggiunto dallo 0,04 al 3% in peso dell'additivo a doppia funzione.

Nell'additivo a doppia funzione, il rapporto in peso di esilendiammina e diesilentriammina è preferibilmente tra 0,01 e 4, più preferibilmente tra 0,2 e 1.

L'additivo a doppia funzione viene convenientemente aggiunto al fluido di perforazione a base acquosa formulato in un mezzo liquido quale acqua, glicole, glicerolo, poliglicerolo, glicol estere, glicol etere e loro miscele (additivo a doppia funzione formulato).

L'additivo a doppia funzione formulato è preferibilmente una soluzione dell'additivo a doppia funzione nel mezzo liquido, più preferibilmente una soluzione acquosa (soluzione acquosa di additivo a doppia funzione, di seguito AAS).

Nel metodo e nell'uso, l'AAS consente di preparare miscele di esilendiammina e diesilentriammina versabili, stabili e pronte per l'uso nel sito del pozzo.

In una forma di realizzazione vantaggiosa, il pH dell'AAS acquoso viene regolato tra circa 9 e circa 11 mediante aggiunta di acidi organici o inorganici, il preferito essendo scelto tra acido cloridrico, acido fosforico, acido formico, acido acetico, più preferibilmente tra acido cloridrico o acido acetico, ancora più preferibilmente è acido cloridrico.

Vantaggiosamente, nel metodo e nell'uso secondo questa descrizione, il pH del fluido di perforazione a base acquosa è compreso tra circa 8 e circa 12.

L'additivo a doppia funzione può essere preparato miscelando diesilentriammina (punto di fusione 33-36°C, punto di ebollizione 332,8°C, 165°C a 4 mmHg) ed esilendiammina (punto di fusione 42-45°C, punto di ebollizione 205°C) tal quali, o

direttamente in forma diluita miscelando le miscele commercialmente disponibili di esilendiammina e di diesilentriammina. Diversamente, sono disponibili in commercio soluzioni acquose che contengono sia esilendiammina che diesilentriammina.

Miscela di esilendiammina e diesilentriammina sono prodotti industriali identificati nell'elenco CE con il n. 270-153-8 (nome chimico " Hexanedinitrile, hydrogenated, high-boiling fraction " e numero CAS 68411-90-5), o nell'elenco CE con il n. 907-605-7 (nome chimico "Reaction mass of 7-azatridecane-1,13-diamine and hexamethylenediamine" e numero CAS 68815-47-4), eventualmente in combinazione con il numero dell'elenco CE 211-776-7 (corrispondente a "Cyclohex-1,2-ylenediamine, minor component") e con il numero dell'elenco CE 204-679-6 (corrispondente a "Hexamethylenediamine").

Tali prodotti industriali possono contenere composti azotati ad alto punto di ebollizione, qui denominati "ammine", aventi punto di ebollizione superiore a 330°C.

In una forma di realizzazione preferita, l'AAS è un AAS ricco di ammine, cioè contiene dall'1 al 50% in peso, più preferibilmente dal 10 al 25% in peso, di ammine aventi punto di ebollizione superiore a 330°C sulla quantità totale di esilendiammina e diesilentriammina.

In questa forma di realizzazione, il metodo per migliorare la velocità di penetrazione della punta di perforazione e ridurre la disaggregazione del suolo comprende le seguenti fasi: (a) aggiungere a un fluido di perforazione a base acquosa dallo 0,02% al 5% in peso di un additivo a doppia funzione, che in contatto con suoli argillosi instabili migliora la lubrificazione della punta di perforazione inertizzando al contempo il fluido di perforazione nei confronti delle argille, in cui l'additivo a doppia funzione è una miscela di esilendiammina e diesilentriammina in un rapporto in peso da 0,01 a 4,

preferibilmente da 0,2 a 2, più preferibilmente da 0,2 a 1, che viene aggiunto al fluido di perforazione a base acquosa in forma di soluzione acquosa comprendente dall'1 al 50% in peso, preferibilmente dal 10 al 25% in peso, di ammine aventi punto di ebollizione superiore a 330°C sulla quantità totale di esilendiammina e diesilentriammina; (b) perforare il pozzo in presenza del fluido di perforazione a base acquosa che contiene l'additivo a doppia funzione.

L'AAS ricco di poliammine si è rivelato particolarmente adatto per migliorare la velocità di penetrazione e inertizzare la parete di un pozzo avente suoli argillosi instabili in almeno alcune zone.

Senza essere vincolati ad alcuna teoria, si ritiene che le ammine aventi punto di ebollizione superiore a 330°C, che sono miscele complesse di composti azotati ad alto peso molecolare, aderendo al suolo, aiutino l'indurimento e il livellamento delle pareti del pozzo.

E' stato anche riscontrato che la presenza di un lubrificante nel fluido di perforazione influenza positivamente l'effetto inertizzante dell'additivo a doppia funzione nei confronti dei suoli argillosi e, inoltre, l'additivo a doppia funzione migliora le prestazioni lubrificanti del lubrificante, aumentando la velocità di penetrazione della punta di perforazione.

Di conseguenza, nel metodo e nell'uso di questa descrizione, il fluido di perforazione può anche contenere, vantaggiosamente, un lubrificante.

Esempi di lubrificanti adatti possono includere, ma non sono limitati a: oli vegetali, olefine, fosfati, esteri, glicoli, esteri grassi, esteri grassi di alcanolammine o qualsiasi loro combinazione.

Il lubrificante preferito è un lubrificante a base di olio vegetale.

I fluidi di perforazione a base d'acqua della presente invenzione possono essere formulati con salamoie.

Sali utili per la preparazione di salamoie includono, ma non sono limitati a sali di sodio, calcio, alluminio, magnesio, stronzio, potassio e litio di cloruri, carbonati, bromuri, ioduri, clorati, bromati, nitrati, formiati, fosfati, solfati.

La salamoia può anche contenere acqua di mare.

La densità del fluido di perforazione a base acquosa è generalmente regolata aumentando la concentrazione salina della salamoia e/o mediante l'aggiunta di agenti appesantenti specifici.

Agenti di appesantimento adatti sono barite, siderite, galena, dolomite, ilmenite, ematite, ossidi di ferro, carbonati di calcio e simili.

Vantaggiosamente il fluido di perforazione a base acquosa contiene riduttori di perdite di fluido quali derivati della cellulosa (preferibilmente cellulosa polianionica) e/o amido e/o derivati dell'amido.

I fluidi di perforazione a base d'acqua di solito contengono anche modificatori di reologia.

Modificatori di reologia adatti sono agenti gelificanti e viscosizzanti, come polimeri naturali o loro derivati, biopolimeri, polimeri sintetici ad alto peso molecolare e simili.

Altri additivi convenzionali che possono essere contenuti nel fluido di perforazione a base acquosa sono agenti incapsulanti, agenti diluenti e disperdenti (come lignosolfonati, tannini, poliacrilati e simili).

Di seguito vengono riportati esempi per illustrare l'invenzione.

ESEMPI

Si misura l'indice di inertizzazione del fluido di perforazione e l'indice di lubrificazione acciaio-roccia su argille esposte a un fluido contenente vari additivi. Il metodo prevede l'uso di un dinamometro molto sensibile (reometro Discovery HR2 - TA Instruments). Fanghi semplificati a base d'acqua (senza agenti appesantenti) sono stati preparati secondo le formule riportate in Tabella 1. La Tabella 1 riporta anche la reologia del fango in quanto tale (prima del trattamento a caldo).

In Tabella 1:

LUBRICANT è un lubrificante a base di olio vegetale

LAMPAC EXLO è una cellulosa polianionica a bassissima viscosità (di Lamberti SpA)

AAS1 è una soluzione acquosa a doppia funzione contenente circa il 22,7% in peso di esilendiammina e diesilentrìammina in un rapporto in peso pari a 1,25, neutralizzata con acido cloridrico, e circa il 21,59% di ammine superiori sulla quantità totale di esilendiammina e diesilentrìammina. Il pH di AAS1 è 9,5 (al 5% in peso in acqua).

AAS2 è una soluzione additiva acquosa a doppia funzione contenente circa il 30% in peso di esilendiammina e diesilentrìammina in un rapporto in peso di 1,26, neutralizzata con acido cloridrico e circa il 22,33% di ammine superiori sulla quantità totale di esilendiammina e diesilentrìammina. Il pH di AAS2 è 10,5 (al 5% in peso in acqua)

AAS3 è una soluzione additiva acquosa a doppia funzione contenente circa il 31,6% in peso di esilendiammina e diesilentrìammina in un rapporto in peso di 0,44, neutralizzata con acido cloridrico e circa il 21,22% di ammine superiori sulla quantità totale di esilendiammina e diesilentrìammina. Il pH di AAS3 è 9,8 (al 5% in peso in acqua). I fanghi sono stati rotolati a caldo (HR, trattamento termico dinamico) a 80°C per 16 ore.

Tabella 1

Formula del fango	1 (Bianco)	2	3	4	5
Acqua	1000	1000	1000	1000	1000
NaCl	250	250	250	250	250
Na ₂ CO ₃	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
xantano API	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
amido API	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
LAMPAC EXLO	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
AAS1		20			
AAS2			20		20
AAS3				20	
LUBRICANT					20
NaOH (20% sol.) se necessaria a pH 9	qb	qb	qb	qb	qb
Argilla dispersiva (2 and 4 mm)*	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7
REOLOGIA BHR					
Temperatura	25	25	25	25	25
pH	9.0	9.0	10.4	9.9	10.4
600 rpm	32	32	31	31	32
300 rpm	22	22	21	21	22
200 rpm	18	18	17	17	18
100 rpm	13	13	13	12	13
6 rpm	5	5	5	5	5
3 rpm	4	4	4	4	4
Viscosità Apparente	16	16	15.5	15.5	16
Viscosità Plastica	10	10	10	10	10
Yield Point	12	12	11	11	12

BHR = prima del trattamento a caldo ("hot rolling")

*Composizione dell'argilla dispersiva			
Clorite	Kaolinite	Illite	Illite-smectite
1	35	36	28

* percentuale relative di minerali argillosi nella frazione di argilla <2µm

Dopo HR i frammenti vengono recuperati su un vaglio da 0,5 mm rimuovendo quanto più fluido possibile.

6,5 g di frammenti umidi recuperati vengono posti sulla piastra del reometro per iniziare la prova.

Primo passaggio: compressione

I frammenti vengono compressi tra due piastre di acciaio (piastre parallele zigrinate da 40 mm di diametro). Lo spazio iniziale tra le due piastre è di 8000 micron (8 mm). La velocità di compressione è di 30 micron/sec. Il primo passaggio termina quando la forza assiale raggiunge un valore di 10 N (corrispondente a 1 Kg).

Migliore è l'inertizzazione del fluido, maggiore è la durezza dei frammenti e la loro resistenza alla compressione. Di conseguenza, maggiore è la distanza finale tra le piastre, maggiore è l'inertizzazione del fluido di perforazione.

Passaggio intermedio: Tempo di mantenimento (statico): 60 secondi a 10 N

Secondo passaggio: trazione.

Si ritorna alla distanza iniziale alla stessa velocità di 30 micron/sec. Migliore è la lubrificazione acciaio-roccia, più facile è staccare la piastra superiore dai ritagli di argilla, e quindi minore è la forza necessaria per il distacco. In altre parole, durante la fase di trazione, il valore minimo assoluto della forza (N) è indice di un buon indice di lubrificazione. Di conseguenza, minore è il valore assoluto, migliore è la lubrificazione acciaio-roccia

I risultati sono riportati nella Tabella 2.

I risultati dei test mostrano che gli additivi a doppia funzione induriscono significativamente le argille (alto indice di forza) mentre riducono l'attrito tra il metallo e l'argilla umida (alto indice di lubrificazione).

Tabella 2

	1 (Bianco)	2	3	4	5
Distanza dopo compressione (indice di inertizzazione)	831	3410	3850	4164	4416
Forza applicate in trazione (indice di lubrificazione)	-3.3	-0.78	-0.56	-0.60	-0.47

RIVENDICAZIONI

1. Metodo, per migliorare la velocità di penetrazione della punta di perforazione e per ridurre la disaggregazione del suolo durante la perforazione di un pozzo in suoli argillosi instabili, che comprende le seguenti fasi: (a) aggiungere a un fluido di perforazione a base acquosa dallo 0,02% al 5% in peso, preferibilmente dallo 0,04 al 3% in peso, di un additivo a doppia funzione che a contatto con i suoli argillosi instabili migliora la lubrificazione della punta di perforazione e al contempo inertizza il fluido di perforazione nei confronti delle argille, additivo a doppia funzione che è una miscela di esilendiammina e diesilentriammina in un rapporto in peso da 0,01 a 4, preferibilmente da 0,2 a 2, più preferibilmente da 0,2 a 1; (b) perforare il pozzo in presenza del fluido di perforazione a base acquosa che contiene l'additivo a doppia funzione.
2. Metodo per migliorare la velocità di penetrazione e ridurre la disaggregazione del suolo secondo la rivendicazione 1, in cui l'additivo a doppia funzione viene aggiunto al fluido di perforazione in soluzione acquosa
3. . Metodo per migliorare la velocità di penetrazione e ridurre la disaggregazione del suolo secondo la rivendicazione 2 in cui la soluzione acquosa di additivo a doppia funzione comprende dall'1 al 50% in peso, preferibilmente dal 10 al 25% in peso, di ammine aventi punto di ebollizione superiore a 330°C sulla quantità totale di esilendiammina e diesilentriammina.
4. Metodo per migliorare la velocità di penetrazione e ridurre la disaggregazione del suolo secondo la rivendicazione 2 o 3 in cui la soluzione acquosa di additivo a doppia funzione ha pH da 9 a 11.

5. Metodo per migliorare la velocità di penetrazione e ridurre la disaggregazione del suolo secondo la rivendicazione 4 in cui il pH della soluzione acquosa di additivo a doppia funzione viene regolato mediante aggiunta di acido cloridrico, acido fosforico, acido formico o acido acetico.
6. Metodo per migliorare la velocità di penetrazione e ridurre la disaggregazione del suolo secondo la rivendicazione 1 in cui il fluido di perforazione a base acquosa ha pH da 8 a 12.
7. Uso di un additivo a doppia funzione, in fluidi di perforazione a base acquosa, in quantità compresa tra 0,02% e 5% in peso%, preferibilmente tra 0,04 e 3% in peso, per migliorare la velocità di penetrazione della punta di perforazione e ridurre la disaggregazione del suolo durante la perforazione di un pozzo in suoli argillosi instabili, l'additivo a doppia funzione essendo una miscela di esilendiammina e diesilentriammina in rapporto in peso tra 0,01 e 4, preferibilmente tra 0,2 e 2, più preferibilmente tra 0,2 e 1, che, a contatto con i suoli argillosi instabili, migliora la lubrificazione della punta di perforazione e inerte il fluido di perforazione contro le argille
8. Uso dell'additivo a doppia funzione secondo la rivendicazione 7, in cui l'additivo a doppia funzione contiene dall'1 al 50% in peso, preferibilmente dal 10 al 25% in peso, di ammine aventi punto di ebollizione superiore a 330°C sulla quantità totale di esilendiammina e diesilentriammina.
9. Uso dell'additivo a doppia funzione secondo la rivendicazione 7 o 8 in cui l'additivo a doppia funzione è aggiunto al fluido di perforazione a base acquosa in una soluzione acquosa avente pH compreso tra 9 e 11.

10. Uso dell'additivo a doppia funzione secondo la rivendicazione 9, in cui il pH della soluzione acquosa è regolato con acido cloridrico, acido fosforico, acido formico o acido acetico.

11. Uso dell'additivo a doppia funzione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 10, in cui il fluido di perforazione a base acquosa ha pH compreso tra 8 e 12.