

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 557**

51 Int. Cl.:

C09K 8/035 (2006.01)

C09K 8/60 (2006.01)

C09K 8/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2013 PCT/EP2013/052775**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13120844**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2013 E 13703606 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2814902**

54 Título: **Uso y procedimientos, implementando un agente inhibidor de la hinchazón de arcillas**

30 Prioridad:

14.02.2012 FR 1251359

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.10.2018

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
40 rue de la Haie-Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**BADEL, THIERRY y
CADIX, ARNAUD**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 686 557 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso y procedimientos, implementando un agente inhibidor de la hinchazón de arcillas

5 La presente invención tiene por objeto el uso de un nuevo aditivo como agente inhibidor de la hinchazón de arcillas, particularmente en el campo de las perforaciones. Más específicamente, la presente invención se dirige al uso de una sal de diamina y de diácido específica como agente inhibidor de la hinchazón de arcillas en un medio acuoso, y procedimientos de perforación o de fracturación hidráulica que implementan dicha sal.

10 Contexto

15 Durante las operaciones de perforación de pozos, se utilizan en particular pozos destinados a recuperar depósitos minerales subterráneos de petróleo y/o gas, fluidos de perforación destinados a lubricar, limpiar y enfriar las herramientas de perforación y el cabezal de perforación, y/o a evacuar el material liberado durante las perforaciones (rocas sueltas o escombros). Los fluidos de perforación también se utilizan para limpiar el pozo. También proporcionan la presión necesaria para soportar la pared del pozo antes de la consolidación. Los fluidos se denominan generalmente "lodos de perforación". Después de la perforación, las paredes del pozo se consolidan generalmente con un material cementoso.

20 Durante la perforación de pozos, particularmente durante la perforación de pozos destinados a la producción de petróleo y/o gas, a menudo se perfora a través de rocas arcillosas, particularmente a través de arcillas de esquisto ("shale" en inglés).

25 Los problemas planteados por las formaciones arcillosas son bien conocidos. Cuando se penetra por medio de perforación en estas formaciones utilizando fluidos de perforación a base de agua, se producen reacciones químicas complejas dentro de la estructura arcillosa por intercambio iónico e hidratación.

30 Estas reacciones tienen como consecuencia una hinchazón de las arcillas, un desprendimiento o una dispersión de las partículas arcillosas de la formación atravesada por la perforación.

Esta hinchazón de las arcillas causa problemas en las paredes del pozo de perforación pero también en el fluido de perforación y la roca del yacimiento.

35 Por "roca del yacimiento" se entiende la formación rocosa que contiene el petróleo y/o el gas que se extraerá.

Debido a la hidratación de las arcillas, las partículas dispersas contaminan el fluido de perforación y la roca del yacimiento, y el desprendimiento afecta a la estabilidad de las paredes del pozo. La hinchazón de estas arcillas también genera problemas operativos al obstaculizar el flujo del fluido o el paso de la herramienta de perforación.

40 A lo largo de las paredes del pozo, la hinchazón crea protuberancias, que dificultan la circulación del fluido de perforación y de las herramientas de perforación. Además, la hinchazón puede conducir a una desagregación, creando asperezas a lo largo de las paredes. Estas asperezas y protuberancias pueden crear puntos de debilidad mecánica del pozo.

45 A nivel del fluido de perforación, el material arcilloso desagregado se libera en el fluido y causa problemas de control de la viscosidad del fluido: los materiales arcillosos, especialmente en presencia de una gran concentración de sales (salmuera), tienden a aumentar considerablemente la viscosidad. Este aumento se vuelve dañino; si es demasiado alto, las herramientas de perforación se dañan. El pozo puede incluso volverse inutilizable.

50 Además, las rocas arcillosas sueltas pueden tender a agregarse en el fluido de perforación (fenómeno de "bit-balling"; apelmazamiento de la barrena). En general, se habla de un fenómeno de acreción. La acreción puede impedir el flujo de fluidos y herramientas. También se pueden adherir y agregar alrededor del cabezal de perforación y así bloquearlo.

55 El problema planteado por la hinchazón de arcillas durante la perforación en las formaciones arcillosas está estrechamente relacionado con los fenómenos de interacción arcilla/fluido de perforación, especialmente durante el contacto arcilla-agua.

Técnica anterior/problemas

60 En el campo de la explotación de petróleo, los problemas mencionados anteriormente se han resuelto notablemente utilizando fluidos de perforación no acuosos, por ejemplo un fluido cuya fase continua se basa en hidrocarburo líquido. Pero la perforación con estos tipos de lodos llamados "de aceite" presenta numerosos inconvenientes: coste prohibitivo del fluido, toxicidad pero sobre todo contaminación por el aceite de los efluentes y los desechos resultantes de la perforación. Las regulaciones actuales acerca de los residuos ahora implican técnicas y costes de tratamiento tales que el lodo de aceite son a menudo imposibles de implementar.

En la actualidad, la investigación y el desarrollo se orientan principalmente a los sistemas acuosos con el fin de encontrar aditivos que limiten los fenómenos de hinchazón de las arcillas. Estos aditivos se denominan "agentes de inhibición de la hinchazón de arcillas" y tienen como objetivo prevenir la penetración de fluido en las rocas a lo largo de las paredes, en las rocas sueltas en suspensión e inhibir la hinchazón y/o la desagregación.

- 5 Entre estos aditivos, se encuentra en particular:
- las sales minerales (KCl, NaCl, CaCl₂, ...) de las cuales KCl es ciertamente la sal más comúnmente utilizada para la inhibición de la hinchazón de arcillas. De hecho, el ion potasio es un buen inhibidor que reduce las repulsiones electrostáticas entre las láminas de arcilla que incluyen la hinchazón de arcillas. Aunque el ion Na⁺ no es un inhibidor tan bueno como el ion K⁺, el uso de NaCl también está muy extendido, especialmente en combinación con silicatos, polioles o metilglucósidos. Otras soluciones de sales minerales, tales como CaCl₂, o CaBr₂, ZnCl₂, MgCl₂ o MgBr₂ y ZnBr₂ también se utilizan ampliamente como inhibidores de la hinchazón. Sin embargo, cada vez más se busca evitar el uso de estos compuestos en el campo puesto que las sales inorgánicas, en particular de cloruro, tienen un efecto perjudicial sobre los cementos utilizados para consolidar las paredes de los pozos,
 - las sales de monoácidos orgánicos, especialmente formiatos o acetatos de metales alcalinos en solución de fórmula RCOO⁻M⁺, con R = H o CH₃ y M⁺ = Na⁺, K⁺ o Cs⁺,
 - las sales de diamina, como se describe en la solicitud de patente US 2006/0289164, cuyo contraión es un monoácido como ácido fórmico, un ácido mineral u otro ácido tal como un hidroxiácido (málico o cítrico); y más particularmente las sales de hexametildiamina con un ácido mineral como ácido clorhídrico o un ácido orgánico monofuncional como ácido fórmico, como se describe en la solicitud de patente US 2002/0155956,
 - los polímeros destinados a consolidar las paredes ("*well bore consolidation*"). Por lo tanto, se utiliza de manera habitual las poliácridamidas parcialmente hidrolizadas (PHPA, "*partially hydrolyzed polyacrylamide*"). La patente FR 2185745 describe dicho uso. Estos polímeros forman una película polimérica en la superficie de las paredes, encapsulan las rocas sueltas e inhiben así la hidratación de las arcillas. Sin embargo, el rendimiento de estos polímeros es limitado ya que tienden a hacer que los fluidos sean demasiado viscosos a altas concentraciones. El rendimiento de estos polímeros se limita adicionalmente en condiciones de perforación a alta temperatura y alta presión (ATAP) debido a su estabilidad hidrolítica limitada. Además, estos polímeros se degradan durante su uso debido a su baja resistencia al cizallamiento. Se necesitan soluciones alternativas.

Las legislaciones cada vez más restrictivas tienen como objetivo limitar el uso y/o el riesgo de vertido de productos peligrosos para los seres humanos o el medio ambiente. Dichos aditivos corrosivos como la hexametildiamina, o capaces de emitir en la atmósfera productos irritantes y/o corrosivos como por ejemplo los hidroxiácidos o ácido fórmico, en el caso de una acidificación excesiva de un lodo de perforación, ya no se podrán utilizar en determinados países, en un plazo más o menos breve. Se necesitan soluciones alternativas.

También existe la necesidad de proporcionar agentes inhibidores de la hinchazón de arcillas incluso más efectivos en su aplicación, y que sean menos peligrosos para los seres humanos o para el medio ambiente.

Breve descripción de la invención

A tal fin, la presente invención propone el uso, como agente inhibidor de la hinchazón de arcillas en un medio acuoso, de una sal de diamina y de diácido carboxílico, el diácido se selecciona entre ácido succínico, ácido glutárico y ácido metilglutárico y la diamina se selecciona entre 2-metilpentametildiamina y 1,6-diaminohexano.

La presente invención se refiere finalmente a un procedimiento de perforación en el que se implementa, en al menos una etapa, una composición de fluido de perforación que comprende al menos una sal de diamina y de diácido, el diácido se selecciona entre ácido succínico, ácido glutárico y ácido metilglutárico y la diamina se selecciona entre 2-metilpentametildiamina y 1,6-diaminohexano, un vehículo líquido y opcionalmente aditivos disueltos o dispersos en el vehículo líquido, y un procedimiento de fracturación hidráulica en el que se implementa, en al menos una etapa, una composición de fluido de fracturación hidráulica que comprende al menos una sal de diamina y de diácido, el diácido se selecciona entre ácido succínico, ácido glutárico y ácido metilglutárico, y la diamina se selecciona entre 2-metilpentametildiamina y 1,6-diaminohexano, un vehículo líquido y opcionalmente aditivos disueltos o dispersos en el vehículo líquido.

Descripción detallada de la invención

USO

La invención implementa una sal de diamina y de diácido carboxílico, cuyo diácido carboxílico, denominado "diácido", se selecciona entre ácido succínico, ácido glutárico y ácido metilglutárico.

La sal de diamina y de diácido carboxílico según la invención también implementa una diamina.

La diamina se selecciona entre 2-metilpentametildiamina y hexametildiamina (1,6-diaminohexano).

Según una variante del uso según la invención, la sal es una sal mixta de diaminas y diácidos, que incluye al menos uno de los diácidos como se ha definido anteriormente. Se entiende por "sal mixta" una sal de al menos dos diácidos diferentes y una o más diaminas. Por ejemplo, puede tratarse de una sal entre una mezcla de diácidos tales como ácido succínico, ácido glutárico con una diamina como hexametildiamina.

El uso, como agente inhibidor de la hinchazón de arcillas en un medio acuoso, de la sal de diamina y de diácido carboxílico según la invención, es ventajosamente un uso en un medio acuoso que es un fluido de perforación o de fracturación hidráulica.

Fluidos de perforación

Los fluidos de perforación son conocidos por los expertos en la materia. La composición exacta del fluido puede depender del destino del fluido. Puede depender, en particular, de las temperaturas y presiones a las que estará sometido el fluido, de la naturaleza de las rocas atravesadas por el pozo y de la naturaleza del equipo de perforación.

En general, el fluido de perforación, también denominado lodo de perforación, es un sistema líquido y/o gaseoso que contiene aditivos. Las funciones principales del fluido de perforación son:

- asegurar la subida de los escombros del fondo del pozo a la superficie,
- mantener los escombros en suspensión durante una interrupción de la circulación con el fin de evitar la sedimentación de los escombros con el fin de reiniciar la perforación sin bloqueo y esto es posible gracias a la naturaleza tixotrópica del fluido,
- enfriar y lubricar la herramienta para evitar el desgaste prematuro de las piezas metálicas en movimiento,
- mantener las paredes del pozo debido a la presión hidrostática ejercida por el lodo de perforación y permitir controlar la llegada de los fluidos de las formaciones rocosas atravesadas.

El lodo no debe ser corrosivo ni abrasivo para el equipo, ni tóxico ni peligroso para el personal, ni debe suponer un riesgo de incendio.

En los fluidos de perforación, las propiedades reológicas y de filtración se ajustan a menudo mediante aditivos. La naturaleza de los electrolitos y su concentración en las formulaciones de lodo se seleccionan teniendo en cuenta las características de la formación.

Entre los aditivos esenciales para las composiciones de fluido de perforación, se encuentran los inhibidores de la hinchazón de arcillas.

Fluidos de fracturación hidráulica:

La fracturación hidráulica es una técnica ampliamente empleada por la industria del petróleo y el gas para mejorar la explotación de los yacimientos de baja permeabilidad. El fluido de fracturación se bombea al fondo del pozo a caudales y presiones elevados, de modo que la presión ejercida genere fracturas en la roca del yacimiento.

El principio es simple; se inyecta un fluido a presión en la roca para romper y abrir fracturas por las cuales los hidrocarburos podrán fluir hacia el pozo.

La implementación del principio es más compleja; se deben añadir varios aditivos al fluido inyectado para evitar que las fracturas se cierren tan pronto como la presión disminuya al final de la operación de inyección.

Para mantener las fracturas abiertas durante la inyección, el aditivo habitualmente utilizado es un agente sustentante.

Se utiliza por ejemplo bolas de cerámica, granos de arena calibrados que penetrarán en las fracturas para permanecer abiertas. Por lo general, se añade al fluido de fracturación un espesante para que las partículas de agente sustentante sean arrastradas a las fracturas durante la inyección y no se asienten en el fondo del pozo. Esta sedimentación sería particularmente perjudicial en el caso de pozos horizontales.

La mayoría de las formaciones rocosas contienen finas partículas de arcillas y, más particularmente, en el caso en que las rocas del yacimiento son de naturaleza arcillosa, el agua del fluido de fracturación hinchará las arcillas, lo que limitará la permeabilidad de la red de fracturas al paso de los hidrocarburos. Además, durante la operación de fracturación, las denominadas partículas "finas" de arcilla pueden separarse de las paredes y luego obstruir, al menos parcialmente, los intersticios entre las partículas de agente sustentante ("*proppant pack*") y por lo tanto, reducir en gran medida la producción del pozo. Por consiguiente, en el caso de las composiciones de fluido de fracturación hidráulica también existe la necesidad de añadir aditivos para evitar la hinchazón de las arcillas.

La composición del fluido de perforación o de fracturación hidráulica comprende al menos una sal de diamina y de diácido según la invención, un vehículo líquido y opcionalmente aditivos disueltos o dispersos en el vehículo líquido.

5 La sal de diamina y de diácido según la invención es como se ha definido anteriormente en la descripción y desempeña el papel de inhibidor de la hinchazón de arcillas.

10 El contenido de agente inhibidor de la hinchazón de arcillas en la composición de fluido de perforación o de fracturación está ventajosamente comprendido entre 0,01 % y 10 % en peso, preferentemente entre 0,1 % y 5 %, e incluso más preferentemente entre 0,3 % y 3 %.

15 Tradicionalmente, los fluidos de perforación líquidos son "de agua" o "de aceite". El lodo de aceite es más costoso que el lodo de agua, pero puede ser preferible en el caso de perforación de pozos muy profundos (condiciones de perforación AP/AT, alta temperatura y alta presión). La sal de diamina y de diácido según la invención se puede utilizar con los dos tipos de vehículos. Sin embargo, se prefieren los vehículos a base de agua (lodo de agua). El vehículo líquido es preferentemente agua o una emulsión de aceite en agua.

La composición de fluido de perforación o de fracturación hidráulica comprende ventajosamente aditivos disueltos o dispersos en el vehículo líquido. Se puede seleccionar principalmente entre:

- 20 - viscosificantes, en particular polímeros sintéticos;
- reductores de filtrado, por ejemplo seleccionados entre almidones o almidones modificados, carboximetilcelulosas o CMC, celulosas polianiónicas (PAC) o resinas;
- agentes inhibidores de la hinchazón de arcillas diferentes de la sal de diamina y de diácido según la invención, como por ejemplo KCl, glicerol, silicatos o diversos polímeros como poliacrilamida parcialmente hidrolizada (PHPA) y polialquilenglicoles (PAG).
25

Ventajosamente, la composición de fluido de perforación comprende además al menos un aditivo disuelto o disperso en el vehículo líquido, seleccionado entre:

- 30 i) viscosificantes, por ejemplo arcillas naturales (a menudo bentonitas), polímeros sintéticos o biopolímeros;
ii) reductores de filtrado que sirven para consolidar la torta de filtración para limitar la invasión de la roca por el fluido de perforación como por ejemplo almidones y almidones modificados, carboximetilcelulosas o CMC, celulosas polianiónicas (PAC) o resinas;
35 iii) otros inhibidores de la hinchazón y de dispersión de arcillas como por ejemplo KCl, glicerol, silicatos o diversos polímeros como poliacrilamida parcialmente hidrolizada (PHPA), polialquilenglicoles (PAG);
iv) agentes lastrantes como baritina ("barita" o sulfato de bario BaSO₄) y calcita (carbonato de calcio CaCO₃), que son los más comúnmente utilizados para asegurar al lodo una densidad adecuada. También se constata el uso de hematita (Fe₂O₃) o galena (PbS).

40 Si es necesario, también se pueden utilizar agentes obturantes como por ejemplo granulares (cáscaras de nueces), fibrosos (fibras de madera, caña de azúcar) y laminares (conchas de ostras, cereales).

45 Además, se pueden introducir otros aditivos en la composición del fluido de perforación. Por lo tanto, se pueden citar los agentes de transferencia de radicales libres, biocidas, agentes quelantes, tensioactivos, antiespumantes, agentes anticorrosivos, por ejemplo.

50 La composición de fluido de fracturación hidráulica comprende generalmente un vehículo líquido que es preferentemente un fluido acuoso, aditivos disueltos o dispersos en el vehículo líquido y un agente sustentante. El agente sustentante se selecciona según la naturaleza geológica de la formación y el tipo de hidrocarburo a producir, preferentemente entre arenas, cerámicas y polímeros, opcionalmente tratados.

Entre los aditivos que pueden introducirse en la composición de fluido de fracturación hidráulica se pueden encontrar:

- 55 i) viscosificantes como por ejemplo polímeros sintéticos, especialmente poliacrilamida y copolímeros de poliacrilamida o biopolímeros como guar y guar modificado o tensioactivos que forman fases organizadas del tipo micela gigante;
ii) reticulantes tales como borato o zirconato que permiten conferir una reología viscoelástica al fluido;
60 iii) otros inhibidores de la hinchazón y de dispersión de arcillas como por ejemplo KCl, glicerol, silicatos o diversos polímeros como poliacrilamida parcialmente hidrolizada (PHPA), polialquilenglicoles (PAG);
iv) agentes de reducción de la fricción como poliacrilamidas y copolímeros de poliacrilamida de masa molar muy elevada;
v) agentes que permiten limpiar las fracturas justo después de su formación, tales como oxidantes o enzimas que degradarán los polímeros utilizados para el control reológico o la reducción de la fricción durante el bombeo del fluido de fracturación.
65

La composición de fluido de fracturación puede contener además agentes que permiten tamponar el pH, bactericidas, tensioactivos o reductores de filtrado.

PROCEDIMIENTOS

5 La presente invención también se refiere a un procedimiento de perforación en el que se implementa, en al menos una etapa, una composición de fluido de perforación como se ha descrito anteriormente.

10 Las operaciones de perforación consisten generalmente en excavar un agujero con un trépano, fijado a varillas huecas atornilladas de un extremo a otro. Muy a menudo, el lodo se formula inicialmente en un tanque de fabricación disponible en la plataforma en la que los diferentes ingredientes se mezclan con el fluido básico del lodo que comprende aditivos en solución acuosa, se inyecta en el tren de varillas durante todo el periodo de avance de la perforación. Luego, este lodo se eleva por el orificio de sonda, en el exterior de las varillas, y hace que los elementos de roca se separen durante la operación de perforación. El lodo se extrae del orificio de perforación para deshacerse de las rocas con mayor frecuencia mediante tamizado o centrifugación que contiene antes de volver a inyectarse en las varillas huecas de perforación.

20 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fracturación hidráulica en el que se implementa, en al menos una etapa, una composición de fluido de fracturación hidráulica como se ha descrito anteriormente.

La fracturación hidráulica se lleva a cabo fracturando la roca mediante estrés mecánico utilizando un fluido inyectado a alta presión de una perforación superficial, para aumentar la macroporosidad y en menor medida la microporosidad.

25 La fracturación hidráulica implica la inyección de fluido de fracturación hidráulica a alta presión en la roca del yacimiento para propagar las fracturas, lo que permite facilitar la producción de hidrocarburos que se encuentran.

30 La operación de fracturación se lleva a cabo justo después de la excavación del pozo para iniciar la fase de producción, o después de un cierto periodo de explotación, mientras que la producción tiende a disminuir. La fracturación hidráulica se lleva a cabo, por ejemplo, de la siguiente manera:

1. En la zona a fracturar, las fracturas se inician con una pistola de perforación (a través de una tubería perforada).
2. El fluido de perforación previamente formulado en un equipo de superficie se bombea a alta presión.
- 35 3. Los agentes sustentantes son agregados al fluido de fracturación durante toda la operación de fracturación o, más frecuentemente, cuando la progresión de la fractura es suficiente para introducir este agente.
4. Cuando la progresión de la fractura se considera satisfactoria, la inyección se interrumpe y el pozo se mantiene inactivo mientras que los oxidantes o las enzimas inyectadas con el fluido degradan los polímeros (agentes reológicos o de reducción de la fricción).
- 40 5. El pozo vuelve a la producción.

MEDIDAS

Viscosidad y Límite elástico

45 Los fluidos de perforación o de fracturación tienen un comportamiento típico del fluido de Bingham caracterizado por dos magnitudes principales, por una parte, la viscosidad bajo flujo o viscosidad plástica denotada PV y expresada en centipoises (cP o m.Pa.s) y por otra parte el límite elástico denotado YP (Pa).

50 Estas magnitudes se determinan experimentalmente, utilizando un reómetro AR2000 (TA Instrument, Surrey, Gran Bretaña), equipado con una geometría de tipo plano-plano estriado con un diámetro de 40 mm con un entrehierro de 1 mm. El reómetro se utiliza para realizar a 25 °C un barrido de gradiente de cizallamiento entre 1 y 1.000s⁻¹. El límite (τ) se traza en función del gradiente de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) y los valores de viscosidad plástica y de límite elástico se determinan utilizando la siguiente relación referida como de Bingham, adecuada para fluidos con límite elástico:

$$\tau = YP + PV \times \dot{\gamma}$$

60 El ajuste de las curvas experimentales y la determinación de los valores experimentales YP y PV se llevan a cabo por medio del software de procesamiento de datos Reology advantage data analysis V5.7.0, proporcionado por TA instruments.

Límite de gelificación

5 El efecto inhibitor de la hinchazón de arcilla de un aditivo se determina evaluando su impacto sobre la hinchazón en un volumen de fluido dado de cantidades variables de arcilla normalizada denominada arcilla API (para American Petroleum Institute) que normaliza las características de las arcillas de ensayo en *Recommended practice for Drilling-fluids materials API specifications 13A*, 16ª edición, febrero de 2004).

10 El valor máximo de arcilla que se puede introducir calificado límite de gelificación es la masa máxima de arcilla que se puede dispersar en 100 ml de fluido que contiene el inhibidor de la hinchazón, manteniendo un volumen de fluido libre. Más allá de este valor, la arcilla ocupa todo el volumen de fluido y se observa una gelificación.

15 El límite de gelificación se determina después de 4 horas de reposo a temperatura ambiente precedido por un tiempo de hidratación de la arcilla en el fluido de 16 h a una temperatura de 60 °C. Durante este periodo de hidratación, las muestras se agitan en un horno de rodillos (*roller oven*) que permite evitar la sedimentación de la arcilla, asegurando así una hidratación homogénea en toda la muestra. Este método de homogenización de muestras se denomina comúnmente "laminado en caliente" en la industria del petróleo.

20 Otros detalles o ventajas de la invención resultarán más evidentes a la vista de los ejemplos a continuación, sin carácter limitativo.

Ejemplos

25 Las diaminas alifáticas utilizadas son 2-metilpentano-1,5-diamina, 99,6 %, Rhodia (MPMD) y 1-6-hexametilendiamina, 100 %, Rhodia (HMD).

AGS, Rhodia es una mezcla de ácido adípico (15-35 %), ácido glutárico (40-60 %) y ácido succínico (10-25 %).

Ejemplo 1: Preparación de un agente inhibidor de la hinchazón de arcillas

30 En un matraz de vidrio cuadrado de 500 ml, dotado con una agitación mecánica, una sonda de temperatura, un embudo cuentagotas y un condensador, se introducen con agitación 82,2 g de HMD (0,707 moles) y 10 g de agua.

35 La temperatura del medio se lleva a 50 °C gracias a un calentador de matraces eléctrico. Luego se añade una cantidad estequiométrica de ácido succínico (83,5 g, 0,707 moles) muy gradualmente y de forma alternativa con agua (87 g) para asegurar su solubilización mientras se controla la exotermia de la reacción.

Como máximo, el medio de reacción se lleva a 108 °C. El medio de reacción es límpido.

40 El medio de reacción se enfría a continuación en un baño de hielo. La sal se cristaliza. Finalmente se añaden 100 ml de etanol para precipitar más sal. La sal se filtra y se lava con etanol y luego se seca en un horno a 60 °C durante una noche.

45 La masa obtenida de sal de succinato de hexametildiamina fue de 145,7 g (rendimiento experimental de 88 %). Una solución acuosa al 10 % en peso de esta sal presenta un pH de 7.

Ejemplos 2 a 6 y C1 a C6:

La letra C indica que se trata de ejemplos comparativos.

50 Los ejemplos 2 a 6 y C2, C3 y C5 se preparan de una manera similar a la descrita en el ejemplo 1. Para todas estas sales, el pH de una solución acuosa al 10 % en peso es cercano a 7.

55 Los ejemplos comparativos C1, C4 y C6 no se llevan a cabo según el modo operatorio descrito anteriormente. Las diaminas de los ejemplos C1 y C4 se utilizan directamente en el ensayo de hinchazón de arcillas que se describe a continuación. El ácido poliacrílico (Mn 2.000 g/mol) del ejemplo C6 se neutraliza durante la preparación de la formulación del ensayo de hinchazón de arcillas añadiendo una cantidad estequiométrica en función de ácido carboxílico de la función amina de hexametildiamina.

60 Las composiciones se resumen en la tabla 1:

Tabla 1

Ejemplos	C1	C2	C3	C4	C5	C6	1	2	3	4	5	6
Ácido												
Ácido clorhídrico	x			x								
Ácido fórmico		x										
Ácido adípico			x		x							
Poliácido acrílico						x						
Ácido succínico							x		x			
Ácido metilglutárico								x			x	
Ácido glutárico										x		
AGS												x
Diamina												
HMD	x	x	x			x	x	x				
HPMD				x	x				x	x	x	x

Ensayo de hinchazón de arcillas ("ensayo de laminación en caliente"):

5 La hinchazón de las arcillas se determina mediante un ensayo de hidratación de 16 h en un horno de rodillos (*roller oven*) a 60 °C. El límite de gelificación se determina por observación directa de las muestras después de un tiempo de reposo de 4 h a temperatura ambiente.

10 Los diversos agentes de inhibición de la hinchazón de arcillas se dosifican al 1 % de amina activa en agua desionizada. Se añaden masas variables de arcilla API a 20 ml de fluido que contiene el inhibidor, para determinar el límite de gelificación para cada inhibidor de la hinchazón.

15 Las propiedades reológicas de las muestras preparadas de este modo también se caracterizan por una medición de la reología como se ha descrito anteriormente y las magnitudes de viscosidad plástica y límite elástico se determinan por medio de la relación de Bingham. Con el fin de comparar las propiedades relativas de los diferentes inhibidores de la hinchazón, las propiedades reológicas se dan para una concentración idéntica de arcilla de 37,5 g por 100 ml de fluido.

20 Los resultados de los ensayos así como las propiedades reológicas se notifican en la tabla 2 a continuación por los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos C1 a C6.

Tabla 2:

Ejemplos	Contraión	Diamina*	Límite de gelificación (g/100 ml)	Viscosidad plástica PV (mPa.s, a 37,5 g/100 ml)	Límite elástico YP (Pa, a 37,5 g/100 ml)
C1	Cloruro	HMD	37,5	20	22
C2	formato	HMD	35,0	22	24
C3	adipato	HMD	32,5	33	33
1	succinato	HMD	32,5	20	20
2	metilglutarato	HMD	32,5	24	21
C4	Cloruro	MPMD	37,5	18	15
C5	adipato	MPMD	35,0	39	43
C6	poliacrilato	MPMD	30,0	91	110
3	succinato	MPMD	37,5	33	24
4	glutarato	MPMD	37,5	26	18
5	metilglutarato	MPMD	40,0	22	17
6	AGS	MPMD	37,5	45	23

* Diamina al 1 % en peso.

25 Cuanto más bajo sea el límite elástico, mejor es el rendimiento del agente de inhibición de la hinchazón de arcillas. Un límite de gelificación elevado y una viscosidad baja también son una ventaja.

30 El uso de una sal de diácido lineal C6 en su cadena principal (es decir, el ácido adípico de los ejemplos C3 y C5) degrada de manera muy significativa las propiedades de inhibición deseadas, así como el uso de un poliácido como ácido poliacrílico (ejemplo C6).

En cambio, parece que el uso de sales de diácidos orgánicos según la invención permite asegurar un compromiso de propiedades muy valorizable:

- 5
- mantener las propiedades de inhibición de la hinchazón de arcillas a niveles comparables a los ensayos de referencia C1, C2 y C4,
 - evitar el uso de cloruros que tienen un efecto nocivo sobre los cementos utilizados en el campo,
 - evitar la liberación accidental de monoácidos orgánicos volátiles como el ácido fórmico en caso de acidificación del medio.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso, como agente inhibidor de la hinchazón de arcillas en un medio acuoso, de una sal de diamina y de diácido carboxílico, el diácido carboxílico se selecciona entre ácido succínico, ácido glutárico y ácido metilglutárico, y la diamina se selecciona entre 2-metilpentametildiamina y 1,6-diaminohexano.
2. Uso según la reivindicación 1, el medio acuoso es un fluido de perforación o de fracturación hidráulica.
- 10 3. Procedimiento de perforación en el que se implementa, en al menos una etapa, una composición de fluido de perforación que comprende al menos una sal de diamina y diácido como se define en la reivindicación 1, un vehículo líquido y opcionalmente aditivos disueltos o dispersos en el vehículo líquido.
- 15 4. Procedimiento de fracturación hidráulica en el que se implementa, en al menos una etapa, una composición de fluido de fracturación hidráulica que comprende al menos una sal de diamina y diácido como se define en la reivindicación 1, un vehículo líquido y opcionalmente aditivos disueltos o dispersos en el vehículo líquido.