



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00704

(22) Data de depozit: 19.09.2014

(41) Data publicării cererii:
30.04.2015 BOPI nr. 4/2015

(71) Solicitant:
• COSFEL ACTUAL S.R.L.,
STR. SCHEIUL DE SUS NR. 1, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• DRAGOESCU MARIUS FLORIN,
STR. STICLARI NR. 23BIS,
BOLDEȘTI-SCĂENI, PH, RO;

• COSMULESCU SUSANA FELICIA,
STR. SERBOTA NR. 1, BL. V19, SC. 1,
AP. 159, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• STADLER PETRE,
STR. NICOLAE BĂLCESCU NR. 8,
CÂMPINA, PH, RO

(54) **PROCEDEU NECONVENȚIONAL DE FABRICARE ÎN STRAT
SUBȚIRE A UNOR REDUCĂTORI DE FILTRARE SULFONICI,
PENTRU PASTE DE CIMENT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor reducători de filtrare pentru paste de ciment utilizate pentru cimentări de reparație efectuate la presiuni ridicate. Procedeu conform invenției utilizează, ca sursă de energie, un câmp de microunde la o frecvență de 2,45 GHz, la o densitate de putere de 15...6000 W/kg amestec de reacție în care este plasată o soluție în strat subțire, de monomeri cu grupări

sulfonice, respectiv, monomeri cu grupări amidice, în prezența unui inițiator radicalic de tip persulfat de sodiu, potasiu sau amoniu, din care rezultă polimeri hidrosolubili solizi, care se macină până la o distribuție a granulelor de 400...600 μm.

Revendicări: 6



PROCEDEU NECONVENTIONAL DE FABRICARE IN STRAT SUBTIRE A UNOR REDUCATORI DE FILTRARE SULFONICI, PENTRU PASTE DE CIMENT

Inventia de fata se refera la un procedeu neconventional de fabricare a unor reducatori de filtrare pentru paste de ciment, prin sinteza in strat subtire in camp de microunde a unor polimeri hidrosolubili, in stare solida.

Este cunoscut faptul ca in procesul de cimentare a sondelor, caracteristicile pastei de ciment trebuie sa permita plasarea acesteia in spatiul inelar dintre coloana si peretele gaurii de sonda concomitent cu pastrarea constanta a parametrilor proiectati: vascozitatea, timpul de priza, rezistenta la compresiune, timpul de ingrosare, rezistenta la sare. Pentru a realiza o cimentare reusita la sonda sunt necesari aditivi care sa reduca filtratul pastei de ciment, aditivi cunoscuti sub denumirea de reducatori de filtrare.

Dintre categoriile de aditivi cu rol de reducatori de filtrare pentru paste de ciment se pot enumera: polizaharide derivatizate (ex. HEC, CMC), latexuri (ex. cauciuc stiren butadienic, alcool polivinilic), polimeri hidrosolubili pe baza de monomeri vinil sulfonici, acrilici, vinil fosfonici, acrilamidici, vinil sau alil cationici, aflati in diferite combinatii si proportii, cu diferite mase moleculare.

Sinteza polimerilor hidrosolubili cu comportament de reducatori de filtrare are la baza in general initierea radicalica a reactiei in solutia apoasa de monomer / monomeri. Sinteza se realizeaza in reactoare cu incalzire in sistem conventional: cu aburi, cu ulei sau cu rezistente electrice.

In brevetul **WO2013120636 A1** se revendica utilizarea ca reductor de filtrare pentru paste de ciment a unui terpolimer pe baza de acid 2-acrilamido 2 – metil propan sulfonic – N,N' dimetilacrilamida – acid acrilic, care se aplica sub forma partial sau total neutralizata. Sinteza terpolimerului s-a realizat prin procedeul conventional, folosind un reactor incalzit cu ulei, baza de reactie fiind o solutie apoasa de monomeri.

Se cunoaste ca, polimerii sintetizati au la baza solutii apoase in care monomerii sunt in concentratii cuprinse in general intre 7 si 30 % masic. Pentru a fi utilizati in conditii de santier, pentru anumite aplicatii, solutiile de polimeri sunt supuse unor procese de transformare in material pulverulent pentru a reduce costurile cu depozitarea, transportul, aplicarea etc. Metodele de transformare din stare lichida in stare solida au la baza procese de crestere a energiei interne a solutiei prin aport energetic si evaporarea solventului – apa, din masa de produs. Printre aceste metode se cunosc: atomizarea cu ultrasunete conventionala,

atomizarea cu doua fluide modulate, atomizarea prin centrifugare in camera de evaporare cu si fara fluid modulat etc.

Dezavantajele pe care le prezinta tehnologiile conventionale de obtinere a unui polimer vinilic sunt:

- produsul final in stare solida se obtine practic folosind doua etape, cu doua tehnologii diferite si costuri ridicate ce insotesc echipamentele utilizate,
- mana de lucru specializata, intretinerea si consumurile energetice asociate
- manipularea unor volume mari de solvent
- procesele de incalzire sunt energofage si cronofage
- incalzirea se produce de la perete catre interiorul masei de reactie.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in utilizarea unui procedeu neconventional de sinteza organica in vederea fabricarii unor polimeri in stare solida, folosind un camp cu microunde in care este amplasat un strat subtire de solutie de monomeri si alti reactanti (initiator, agent de transfer de lant). Utilizarea acestei metode neconventionale pentru sintetizarea unor polimeri hidrosolubili in stare uscata are in vedere utilizarea prezinta urmatoarele avantaje:

- sinteza se realizeaza intr-o singura etapa
- este necesar un singur echipament
- consumurile energetice sunt reduce
- durata de sinteza se reduce de la ore la zeci de minute
- incalzirea masei de reactie se produce instantaneu in intreaga masa
- ponderea de substanta activa in masa de produs final este de 93 – 97%
- randamentul reactiei este ridicat, atingand 96 – 98%.

Pentru sinteza polimerilor conform acestei descrieri de brevet se poate folosit un reactor cu microunde tip multimod sau monomod sau combinata monomod – multimod, cu termostatare. Modulul de generare de microunde al reactorului lucreaza in domeniul de frecventa 2,450 GHz, putand avea o putere de iesire in microunde de 6 kW, corespunzator unei densitatii de putere in microunde de 15 – 6000 W/kg amestec de reactie, de preferinta 100 – 4000 W/kg. Durata de atingere a pragului inferior al temperaturii de lucru este de 15 – 35 minute. Pentru realizarea polimerizarii si obtinerea masei solide de polimer se mentine masa de reactie la temperatura de lucru pe durata a 5 – 65 minute, in campul de microunde. Asigurarea evacuarii vaporilor se face cu ajutorul unui exhaustor (ventilator) montat la incinta

reactorului cu microune si conectat in continuare cu un condensator de distilare pentru vaporii rezultati. Lichidul rezultat in urma condensarii vaporilor este colectat intr-un vas.

Reducatorii de filtrare pentru paste de ciment conform propunerii de inventie fac parte din categoria polimerilor hidrosolubili care prezinta grupari sulfonice, amidice si carboxilice in diferite rapoarte. Structura chimica specifica acestor polimeri cu potential de reducatori de filtrare pentru paste de ciment este prezentata in mod schematic in Fig. 1.

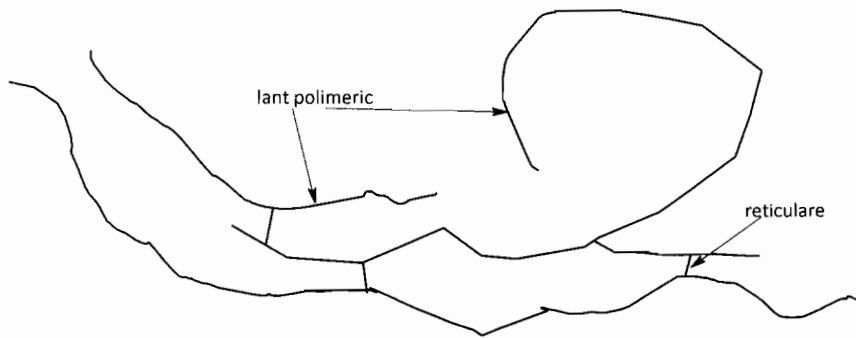
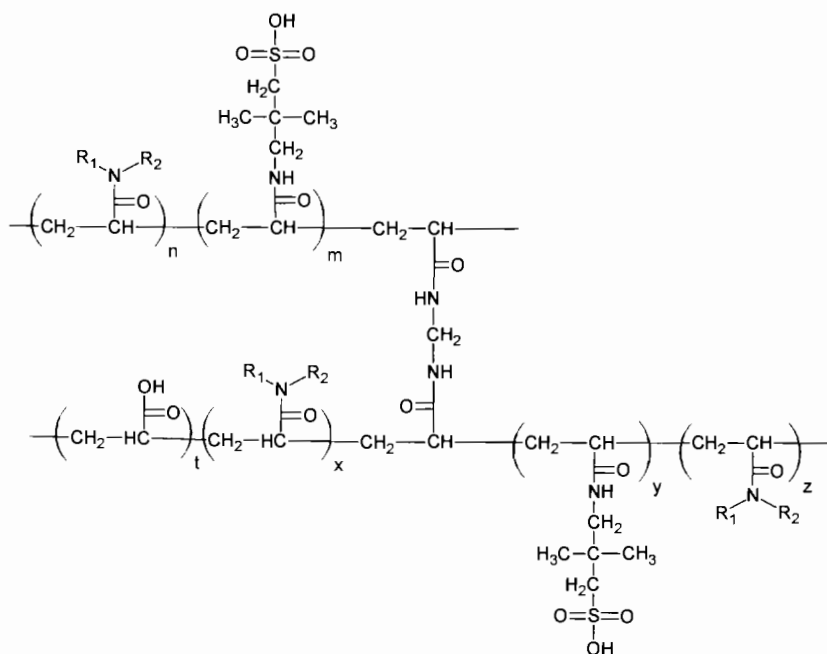


Fig. 1. Reprezentarea schematica a structurii unui polimer partial reticulat

Pentru cresterea eficientei structurii cunoscute pe baza de AA – AMPS – HA s-a avut in vedere utilizarea conceptului de polimer partial reticulat. In acest sens, s-a folosit un agent reticulant cu doua legaturi duble dispuse terminal. Concentratia de agent de reticulare a fost aleasa astfel incat sa nu se obtina un polimer reticulat, despre care se cunoaste faptul ca nu este solubil in apa. In Fig. 1 segmentele scurte reprezinta legaturile reticulante dintre doua lanturi polimerice.

Structura chimica posibila propusa in vederea descrierii zonei de reticulare a doua lanturi polimerice este:



unde

R₁ este H sau grup tip alchil (ex. metil, etil)

R₂ este identic cu R₁ sau diferit

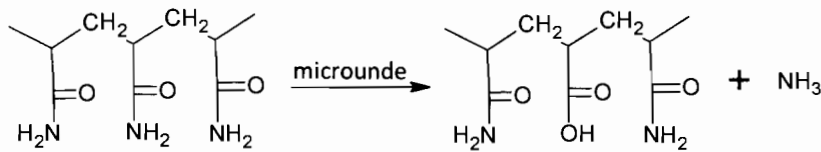
n, z, x reprezinta numarul de moli de acrilamida sau acrilamida modificata

m, y reprezinta numarul de moli de AMPS

t reprezinta numarul de moli de acrilamida sau acrilamida modificata care, in timpul reactiei de polimerizare in camp de microunde, sufera o reactie chimica de hidroliza

Obtinerea de polimeri conform descrierii de brevet s-a facut prin reactia de polimerizare radicalica. Initiatorii radicalici utilizati sunt din categoria compusilor organici peroxidici tip persulfat de sodiu, de potasiu, de amoniu cat si sisteme redox solubile in apa, fiind adaugati in procente masice de 0,01 – 1,0% fata de masa totala de reactanti. Copolimerii sintetizati au la baza monomeri care, in structura polimerica prezinta o dispunere statistica a unitatilor monomere. Distributia unitatilor monomere este determinata de concentratia si de reactivitatea relativa a monomerilor. Monomerii folositi conform propunerii de brevet sunt acidul 2-acrilamido 2 – metil propan sulfonic si acrilamida utilizati in rapoarte masice de la 3:1 la 1:1,2, de preferinta in domeniul 2:1 – 1:1,1. Copolimerii obtinuti prezinta mase moleculare in domeniul 35.000 – 800.000, de preferinta intre 75.000 si 300.000 uam. Sinteza de copolimeri in camp de microunde are loc in mediu apos. Ca urmare a temperaturilor dezvoltate in masa de reactie in timpul etapei de polimerizare (85 - 95° C), este

cunoscut faptul ca are loc hidroliza unei ponderi din numarul gruparilor amidice cu formarea unor grupari functionale tip carboxilic (vezi **US 5081195**) conform ecuatiei reactiei:



Hidroliza indusa de utilizarea microundelor modifica structural intre 3 pana la 10% din gruparile amidice.

Agentul de reticulare utilizat este N,N'- metilen bis acrilamida, domeniul de concentratie utilizat fiind cuprins intre 0,001 si 0,1 procente masice fata de masa de monomeri, de preferinta intre 0,025 si 0,045 procente masice fata de masa de monomeri.

In continuare se prezinta doua exemple de realizare a polimerilor vinilici hidrofilii conform inventiei si rezultatele testarii ca reductorilor de filtrare pentru paste de ciment.

Exemplul 1. Obtinerea unui polimer in stare solida in camp de microunde.

Intr-un vas de amestecare cu agitator se pun 240 g solutie 32 % de acrilamida, 240 g solutie 32 % de acid 2-acrilamido 2 – metil propan sulfonic, 0,13 ml solutie 40% de bis – acrilamida. Dupa omogenizarea solutiei timp de 5 minute la temperatura camerei, se adauga 3 g solutie 10% de persulfat de amoniu si se continua agitarea pentru inca 5 minute.

Solutia rezultata se transvazeaza intr-un vas adecvat pentru sinteza in strat subtire, care se plaseaza in incinta unui reactor cu microunde prevazut cu un exhaustor si condensator. Reactorul cu microunde are un generator care lucreaza la frecventa de 2,450 GHz, are puterea de 1,0 kW si este de tip multimod. Se porneste reactorul concomitent cu exhaustarea. Se mentine in functiune timp de 10 minute dupa care se opreste si se scoate vasul afara. Se scoate din vasul de sinteza bucata de polimer solid rezultata in urma polimerizarii si uscarii concomitente si se macina la o distributie a granulelor cuprinsa intre 400 – 600 μm .

Exemplul 2. Obtinerea unui polimer in stare solida in camp de microunde.

Intr-un vas de amestecare cu agitator se pun 1400 g solutie 46 % de acrilamida, 1000 g solutie 46 % de acid 2-acrilamido 2 – metil propan sulfonic, 0,62 ml solutie 40% de bis –

acrilamida. După omogenizarea soluției timp de 5 minute la temperatura camerei, se adaugă 14 g soluție 10% de persulfat de potasiu și se continuă agitarea pentru încă 5 minute.

Soluția rezultată se transvazează într-un vas adecvat pentru sinteza în strat subțire, care se plasează în incinta unui reactor cu microunde prevăzut cu un exhaustor și un condensator. Reactorul cu microunde are un generator care lucrează la frecvența de 2,450 GHz, are puterea de 3,0 kW și este de tip multimod. Se porneste reactorul concomitent cu exhaustarea. Se menține în funcțiune timp de 25 minute după care se oprește și se scoate vasul afară. Se scoate din vasul de sinteză bucata de polimer solid rezultată în urma polimerizării și uscării concomitente și se macină la o distribuție a granulelor cuprinsă între 400 – 600 μm.

Exemplul 3.

Evaluarea eficienței de reducere a filtratului pentru paste de ciment s-a efectuat prin determinarea volumului de filtrat obținut pentru o pasta de ciment în condiții de presiune de 7 atm și temperatura camerei (22 - 25° C), conform normei **API SPEC 10A**, folosind o presă – filtru de joasă presiune. Această normă menționează că, criteriul de selecție a unor reducători de filtrare se bazează pe capacitatea acestora de a avea un filtrat mai mic de 50ml/30 minute, în condițiile de testare.

Pasta de ciment de bază a fost formulată pentru diferite rapoarte apă / ciment pentru a observa comportamentul polimerilor sintetizați conform invenției. Este cunoscut că raportul apă / ciment (a / c) cu valoarea 0,53 este des întâlnit în cazul operațiilor de cimentare la sondă și din acest motiv cele mai multe teste au fost efectuate pentru această rată. Pentru testele efectuate s-a folosit un ciment tip G, rezistent la sulfat. S-au testat mai multe probe de polimeri obținuți conform rețetei și modului de lucru de la Exemplul 1 în vederea evidențierii capacității de reducere a filtrării pentru paste de ciment. Rezultatele acestor încercări de laborator sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Influenta concentratiei polimerului realizat conform inventiei comparativ cu un produs comercial asupra capacitatii de reducere a filtrarii pentru paste de ciment

a/c	0,48	0,53			0,53			0,53	0,54		
CaCl ₂ , masice %	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
SiNa, masice %					2,0	2,0	2,0	2,5			
Aditiv	A1	A1	A1	A1	A1	A2	A1	A1	A2	A1	DPSDA*
Concentratia, % masice fata de ciment	1,0	0,5	0,7	1,0	1,0	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0	1,7
Filtrat, ml/30 min.	4,3	27,0	13,0	5,2	7,6	12,3	5,0	15,0	9,0	6,0	34,0

DPSDA* - produs comercial utilizat curent in retete de cimentare la sonda ca reducător de filtrare pentru paste de ciment

Din evaluarea datelor prezentate in Tabelul 1 se observa ca polimerii A1 si A2 obtinuti conform propunerii de brevet prezinta caracteristici de reducători de filtrare pentru domeniul de ratii apa/ciment 0,48 – 0,54. Doza optima de utilizare a polimerilor cu caracteristici de reducător de filtrare o reprezinta valoarea de 0,7% masic fata de masa de ciment din perspectiva costurilor raportat la eficacitate. Prezenta ionilor de calciu sau a silicului de sodiu nu influenteaza negativ comportamentul polimerilor, fapt datorat prezentei gruparii sulfonice in structura polimerilor partial reticulati.

In cazul polimerului nota A1 a fost efectuat un test la presiunea de 70 bar si temperatura camerei, conform normei **API SPEC 10A**. In acest scop s-a pregătit o pasta de ciment cu ratiile a/c avand valoarea 0,53, care a fost aditivata cu 1 % masic CaCl₂, antispumant si 0,7% masic polimer A1. Rezultatul testului a arata ca pentru aceasta doza de tratare, filtratul a avut valoarea de 1,0 ml la 30 minute, confirmand caracteristica de reducător de filtrare pentru paste de ciment la presiune ridicata.

REVENDICARI

1. Procedeu neconventional de fabricare a polimerilor hidrosolubili caracterizat prin aceea ca se realizeaza in camp de microunde la o frecventa de 2,45 GHz si la un nivel al densitatii de putere in microunde de 15-6000 W/kg amestec de reactie, de preferinta 100-3500 W/kg amestec de reactie, folosind un reactor multimod.

2. Procedeu conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca fabricarea polimerilor hidrosolubili in stare solida se realizeaza in strat subtire, grosimea stratului fiind un parametru ce depinde de natura chimica si de concentratia solutiei de reactanti precum si de parametrii functionali ai reactorului cu microunde.

3. Procedeu conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca polimerii sintetici se obtin folosind monomeri cu grupari sulfonice respectiv monomeri cu grupari amidice prin reactii initiate radicalic la un raport masic monomer sulfonic / monomer amidic cuprins intre 3/1 si 1/1,2, de preferinta in domeniul 2/1 – 1/1,1, folosind ca solvent apa.

4. Procedeu conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca initiatorul radicalic este din categoria persulfatului de sodiu, potasiu sau amoniu cat si sisteme redox solubile in apa.

5. Procedeu conform revendicarilor 1, 2 si 3 caracterizat prin aceea ca polimerii hidrosolubili sunt partial reticulati, reticularea partiala a polimerilor obtinuti se realizeaza utilizand un agent de reticulare cu duble legaturi terminale, de preferinta N,N'-metilen bis acrilamida, domeniul de concentratie utilizat fiind cuprins intre 0,001 si 0,1 procente masice fata de masa de monomeri, de preferinta intre 0,025 si 0,045 procente masice fata de masa de monomeri

6. Procedeu conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca polimerii hidrosolubili prezinta comportarea de reducatori de filtrare pentru paste de ciment, domeniul concentratiei de utilizare fiind 0,3 – 2,0% masice fata de masa de ciment, de preferinta intre 0,5 – 1,2% masice fata de masa de ciment.