



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **328706**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C09K 8/08 (2006.01)

C07H 15/04 (2006.01)

C09K 8/22 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19980655	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1996.08.14 PCT/GB96/01989
(22)	Inng.dag	1998.02.16	(85)	Videreføringsdag	1998.02.16
(24)	Løpedag	1996.08.14	(30)	Prioritet	1995.08.17, GB, 9516843
(41)	Alm.tilgj	1998.04.16			
(45)	Meddelt	2010.05.03			
(73)	Innehaver	The Dow Chemical Company, P O Box 1967, US-MI48640 MIDLAND, USA			
(72)	Oppfinner	Sofitech NV, Rue de Stalle 140, B-1180 Brussel, BE-, Belgia Paul Ian Reid, Eaton Ford, St. Neots, England, GB-, Storbritannia Bernadette Craster, Reach, Cambridge, England, GB-, Storbritannia John Peter Crawshaw, 1 Laceys Lane, Exning, Newmarket, Suffolk CB8 7HL, England, GB-, Storbritannia Terence George Balsom, Feldmellen, CH-, Sveits			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Vannbasert borefluid
(56)	Anførte publikasjoner	WO 9414919 A1
(57)	Sammendrag	

Et vannbasert borefluid (WBM = water based mud) omfatter som additiv et reaksjonsprodukt av et polyhydroksyalkan og alkyleneoksyd. Det er ønskelig at polyhydroksyalkanet er basert på et monosakkarid, og det er fortrinnsvis sorbitol. Alkyleneoksydet kan omfatte etylenoksyd (EO), propylenoksyd (PO) og/eller butylenoksyd (BO). Gode resultater er blitt oppnådd med additiver som inkluderer sorbitol + 18EO, sorbitol + 9PO, sorbitol + 4EO + 6BO, sorbitol + 6EO + 6BO, eller sorbitol + 6BO. Borefluider i henhold til oppfinnelsen er i laboratorietester blitt funnet å oppvise forbedrede leirskifer-inhiberende egenskaper sammenlignet med kjente polyol-holdige WBM-typer, spesielt i fravær av tilsatte kaliumioner. Dette er miljømessig fordelaktig.

Denne oppfinnelse angår borefluider, spesielt vannbaserte borefluider.

Borefluider anvendes ved brønnboring, f.eks. for boring av olje- og gassbrønner. Under boring pumpes borefluid ned gjennom en borestreng, føres gjennom porter i borkronen og føres tilbake til overflaten gjennom ringrommet mellom borerøret og den omgivende formasjon. Borefluidet har mange forskjellige funksjoner, inkludert kjøling og smøring av borkronen og borestrengen, fjerning av borekaks generert under boreprosessen og føring av denne til overflaten, suspensjon av borekaksen i ringrommet dersom pumping stopper, forhindring av inntrykking eller uthuling av formasjonen og holding av formasjonsfluidene i et felt (eng.: at bay).

Borefluider omfatter generelt en bærer, et vektmiddel og kjemiske additiver. Borefluider er av to hovedkategorier: Vannbaserte borefluider, også kjent som vannbaserte slamtyper (WBM = water based muds) hvor bæreren er et vandig medium, og oljebaserte borefluider, også kjent som oljebaserte slamtyper (OBM = oil based muds), hvor bæreren er en olje. OBM er teknisk overlegen i forhold til WBM i visse viktige henseender, inkludert den sammenligningsvise mangel på skadelig reaksjon av OBM med leirskifer-typer, som er én av de mest vanlig forekommende bergtyper ved boring etter olje og gass. Anvendelse av OBM har imidlertid den ulempe at den resulterer i produksjon av store mengder oljeforurensede avfallsprodukter, så som borekaks, som er vanskelig å avhende på en miljømessig akseptabel måte. Selv om anvendelse av WBM miljømessig er mer akseptabel enn anvendelse av OBM, er ytelsen for WBM, spesielt ved boring gjennom vannfølsomme bergtyper så som leirskifer-typer, teknisk dårligere enn ytelsen for OBM. Leirskifer oppviser stor affinitet for vann, og det at leirskifer absorberer vann forårsaker at leirskiferen sveller og gir kjemiske endringer i berget, noe som produserer belastninger som svekker formasjonen og som eventuelt fører til erosjon av borehullet eller tap av struktur. Dette kan føre til boreproblemer så som at røret setter seg fast. I tillegg kan dårlig borehullskvalitet hemme logging og kompletteringsoperasjoner.

Det har vært gjort store anstrengelser på det å forbedre ytelsen av WBM i forhold til leirskifer, nemlig forbedring av nivået av såkalt leirskifer-inhibering for WBM. Forskjellige kjemiske additiver er blitt inkorporert i WBM i forsøk på å forbedre leirskifer-inhibering. Spesielt er vannløselige glykoler eller polyoler (f.eks. molekyler som inneholder mer enn én hydroksylgruppe) vidt anvendt for dette

formål, og tilsettes typisk til WBM i mengder i området 3 til 10 vekt%. Polyoler anvendt på denne måte inkluderer f.eks. glyceroler, polyglyceroler, glykoler, polyalkylenglykoler (PAG), f.eks. polyetylenglykoler (PEG), polypropylenglykoler (PPG) og kopolymerer av etylen og propylenglykoler, alkoholetoksylater (AET) og glykoletere. Et typisk inhiberende AET er et n-butanolderivat av etylenoksid. PAG'ene kan ha en rekke etylenoksid : propylenoksid-forhold (EO:PO), og kan være tilfeldige kopolymerer eller blokk-kopolymerer. Et ofte anvendt materiale av denne type forstås å være en tilfeldig kopolymer med et EO:PO-forhold på ca. 1:1. Se f.eks. EP 0 495 579, US 4 830 765, US 4 172 800. For ytterligere diskusjon av dette, se f.eks. The Society of Petroleum Engineers Reports SPE 25989 (Reduced Environment Impact and Improved Drilling Performance with Water-Based Muds Containing Glycols) og SPE 28818 (Water Based Glycol Drilling Muds - Shale Inhibition Mechanisms), samt Schlumberger Oilfield Review, april 1994, s. 33-43 (Designing and Managing Drilling Fluid).

SPE 28960 (mekanisme for leirskifer-inhibering ved hjelp av polyoler i vannbaserte borefluider) foreslår en pålitelig mekanisme som på tilfredsstillende måte beskriver hvordan slike polyoler tilveiebringer leirskifer-inhibering. Sammenfattet beskriver denne publikasjon at to fremgangsmåter er viktige:

Polyolene og kaliumioner på overflatene av de finkornede leirmineraler som er til stede i reaktive leirskifer-typer virker inn på hverandre. Disse kaliumioner hydratiseres, men deres lave hydratasjonsenergi betyr at vann lett fjernes fra kationet og at polyolen lett danner et stabilt kompleks. Vann fjernes mindre lett fra natrium- eller kalsiumioner, og de resulterende kation/polyol-komplekser er svakere: Forfatterne antar at dette forklarer det høyere nivå av inhibering oppnådd med polyoler i nærvær av kalium. Alle polyoler som er fastslått å være inhiberende og som er studert av forfatterne, sies å få hoveddelen av sin aktivitet ved hjelp av denne mekanisme. Andre svakt hydratiserte kationer (f.eks. ammonium eller kalsium) oppfører seg på samme måte som kalium.

Et andre, men underordnet bidrag til inhibering observeres med for tiden tilgjengelige EO:PO-polymerer. Her bringer forfatterne bevis for samvirke mellom polyol-molekyler som ligger ved siden av hverandre absorbert på leiroverflatene. Disse samvirkninger er uavhengig av konsentrasjonen og sammensetningen av den vandige saltløsning, og ettersom de er fraværende i PEG- og n-butanoletoksylat-molekylene, antar forfatterne at de er ansvarlige for de intermolekylære

vekselvirkninger mellom mildt hydrofobe metylgrupper i PO-andelene av EO:PO-kopolymerene. Denne vekselvirkning er tilstrekkelig til å gjøre EO:PO-polymerer mildt inhibitive for leirskifer-typer i destillert vann, hvor molekyler så som PEG og AET skjelden viser noen grad av inhibering.

5 De leirskifer-inhiberende egenskaper for polyol-holdig WBM kan forbedres ved inkorporering av kaliumsalter, f.eks. kaliumklorid, eventuelt i kombinasjon med gips. Videre er de leirskifer-inhiberende egenskaper for selv de best kjente kalium- og polyol-holdige WBM-typer mye dårligere enn de samme egenskaper for OBM. Videre kan anvendelsen av kalium føre til problemer med avfalls-
10 avhending, ettersom det er visse områder, f.eks. i Mexico-gulften, hvor avhendingen av kalium til omgivelsene er forbudt eller i høy grad underlagt restriksjoner. I tillegg kan anvendelsen av kaliumholdig WBM gi problemer ved boring på land hvor forurensningen av grunnvannet med kaliumholdig boreavfall anses som uakseptabel.

15 Det er nå blitt funnet at de leirskifer-inhiberende egenskaper for WBM kan forbedres ved anvendelse av nye polyol-additiver i form av reaksjonsprodukter av polyhydroksyalkaner (også kjent som alditoler) og alkyleneoksider.

I henhold til foreliggende oppfinnelse tilveiebringes et vannbasert borefluid som omfatter et reaksjonsprodukt av et polyhydroksyalkan og alkyleneoksid som
20 additiv.

Polyhydroksyalkanet kan være lineært eller forgrenet, og kan omfatte opptil 20 karbonatomer. Polyhydroksyalkanet er fortrinnsvis basert på et mono-sakkarid, som passende er et molekyl så som glycerol, erytritol, threitol, ribitol, sorbitol, mannitol og galaktitol. Det polyhydroksyalkan som for tiden foretrekkes
25 er sorbitol.

Alkyleneoksidet omfatter på passende måte etyleneoksid (EO), propyleneoksid (PO) og/eller butyleneoksid (BO). Det kan anvendes blandinger av alkyleneoksider.

Reaksjonsprodukter av polyhydroksyalkaner og alkyleneoksider kan lett
30 produseres ved polymerisasjonsreaksjoner, så som basekatalyserte polymerisasjoner. Slike produkter kan fås kommersielt fra et stort antall kilder, inkludert Dow Chemical, ICI og Hoechst.

Additivet omfatter et polyhydroksyalkan med minst ett alkyleneoksid kjemisk bundet til én eller begge ender derav, fortrinnsvis ved begge ender, noe som

fører til dannelse av generelt symmetriske molekyler. Antallet og naturen av alkyleneoksid-enhetene er ikke kritisk, under den forutsetning at molekylet ikke er for viskøst, er minst delvis løselig i vandige fluider og har egnede skummingskarakteristikker. Viskositet, uløselighet og skumming er tilbøyelig til å øke med økende molekylvekt, slik at større antall EO-enheter kan tolereres enn det som er tilfelle for PO- og BO-enheter. Additivet omfatter på passende måte opptil 30 EO-enheter (generelt 15 forbundet lineært til hver ende av polyhydroksyalkanet), eller et mindre antall PO-enheter, BO-enheter eller blandinger av EO, PO og/ eller BO i ethvert forhold.

Gode resultater er blitt oppnådd med additiver som inneholder sorbitol + 18EO, sorbitol + 9PO, sorbitol + 4EO + 6BO, sorbitol + 6EO + 6BO, eller sorbitol + 6BO.

En blanding av forskjellige additiver i samsvar med oppfinnelsen kan anvendes.

Additivene anvendes typisk i WBM i mengder i området 1 til 10 vekt%, fortrinnsvis 1 til 5 vekt%.

Borefluidet ifølge oppfinnelsen kan ellers ha en konvensjonell formulering, hvor det vandige medium typisk omfatter ferskvann, saltvann, andre saltløsninger eller blandinger derav.

Andre additiver kan inkluderes i borefluidet på konvensjonell måte. Spesielt kan kaliumioner, f.eks. fra kaliumklorid, inkluderes for å forbedre leirskifer-inhiberende egenskaper.

Borefluider i samsvar med oppfinnelsen er i laboratorietester blitt funnet å oppvise forbedrede leirskifer-inhiberende egenskaper i sammenligning med kjent polyolholdig WBM, spesielt i fravær av tilsatte kaliumioner. Dette er miljømessig fordelaktig, som diskutert ovenfor.

Mekanismene for leirskifer-inhibering er for tiden ikke fullstendig forstått, men det antas (uten ønske om å være bundet av teori) at de forbedrede leirskifer-inhiberende egenskaper oppnådd med borefluidene i henhold til oppfinnelsen kan resultere fra forbedret hydrofob vekselvirkning mellom nærliggende polyol-additiv-molekyler adsorbent på leiroverflater av leirskifer på grunn av de økede hydrofobe egenskaper for polyolen, og som resulterer fra nærværet av polyhydroksyalkanet. En alternativ forklaring som også er sannsynlig, er at disse molekyler er effektive når det gjelder forstyrning av organiseringen av vann-

molekyler nær overflaten av leirmineraler. Denne organisering er blitt foreslått som mekanisme for svelling av leirmineraler i vandige fluider.

Oppfinnelsen skal nå beskrives ytterligere på illustrerende måte i det følgende eksempel.

5

Eksempel

Nivået av leirskifer-inhibering tilveiebrakt av forskjellige borefluid-additiver og formuleringer undersøkes rutinemessig ved hjelp av et antall laboratorieteknikker. Tester så som dispergering av borekaks og leirskifer-svelling er egnet for hurtig utvelgelse av nye additiver og er vidt anvendt i industrien. En god indikasjon på de inhiberende egenskaper for et additiv kan også oppnås ved hjelp av en modifikasjon av den standardiserte oljefelt-borekaks-dispergeringstest. Denne fremgangsmåte er spesielt egnet for undersøkelse av vannløselige stoffer med lav viskositet, så som polyoler og fullstendig formulerte borefluider som inneholder additivene.

I denne test tilsettes en kjent vekt av leirskifer-borekaks (ca. 20 g) til et innmålt volum av testfluid (ca. 350 ml) i en beholder. Beholderen roteres slik at borekakset er i en konstant tilstand av agitering i fluidet; dette fremmer nedbryting og dispergering av borekaksbestanddelene dersom de mykner på grunn av vekselvirkning med testfluidet. Ved slutten av testperioden samles borekakset som er forblitt udispergert, opp, vaskes, tørkes og veies. Vekten av dette gjenvunne stoff uttrykkes som en prosentandel av den opprinnelige vekt som ble satt til testfluidet. Jo mer inhiberende testfluidet er, desto lavere er nivået av borekaks-dispersjon, og således er mengden av gjenvunnet stoff høyere.

Resultatene av disse tester er angitt i tabell 1 og 2 for to forskjellige typer leirskifer. To polyoler anvendt for sammenligning var polyetylenglykol (PEG) og polyalkylenglykol (PAG). Begge disse anvendes for tiden som leirskifer-inhibitorer i kommersielle systemer. De gjennomsnittlige molekylvekter for disse materialer var hhv. ca. 600 og 650. PAG var en tilfeldig kopolymer av EO og PO med et EO:PO-forhold på ca. 1:1. Polyolene ifølge denne oppfinnelse omfattet alle sorbitol og kombinasjoner av EO, PO og BO, som beskrevet i tabeller 1 og 2.

TABELL 1

Gjenvinning av Oxford Clay Cuttings fra testfluider som omfatter deionisert vann, 10 g/liter karboksymetylcellulose med lav viskositet, 4 g/liter xantanharpiks. Testpolyolene ble anvendt i de angitte konsentrasjoner.

5

Polyol	Konsentrasjon i testfluid (%)	Omtrentlig polyol-sammensetning	Gjenvinning av borekaks (%)
Basisfluid			
Ingen polyol	0		24
PEG	6,5	Polyetylglykol	24
PAG	5	Blandet polyetylen/ polypropylenglykol	26
M1	1	Sorbitol + 18EO	34
M1	5	Sorbitol + 18EO	36
M2	1	Sorbitol + 9EO	37
M3	1	Sorbitol + 4EO + 6BO	33
M4	1	Sorbitol + 6EO + 6BO	40
M5	1	Sorbitol + 6BO	43

TABELL 2

Gjenvinning av London Clay Cuttings fra testfluider som omfatter deionisert vann, syntetisert sjøvann eller deionisert vann + 7 vekt% KCl. Alle polyol-konsentrasjoner 5% bortsett fra PEG (6,5%).

5

Polyol	Basisfluid	Omtrentlig polyol-sammensetning	Gjenvinning av borekaks (%)
Ingen	De-ionisert vann		9
PEG	De-ionisert vann	Polyetylenglykol	5
PAG	De-ionisert vann	Blandet polyetylen/ polypropylenglykol	51
M2	De-ionisert vann	Sorbitol + 9PO	90
Ingen	Syntetisk sjøvann		50
PEG	Syntetisk sjøvann	Polyetylenglykol	24
PAG	Syntetisk sjøvann	Blandet polyetylen/ polypropylenglykol	91
M2	Syntetisk sjøvann	Sorbitol + 9PO	93
Ingen	De-ionisert vann + KCl		72
PEG	De-ionisert vann + KCl	Polyetylenglykol	90
PAG	De-ionisert vann + KCl	Blandet polyetylen/ polypropylenglykol	92
M2	De-ionisert vann + KCl	Sorbitol + 9PO	94

Resultatene viser tydelig de forbedrede nivåer av inhibering tilveiebrakt av fluider som ikke inneholder kaliumklorid når sorbitolbaserte polyoler anvendes i stedet for polyoler ved nåværende kommersiell anvendelse.

10 Lignende forsøk er blitt gjennomført med additiver basert på andre polyhydroksyalkaner, inkludert mannitol og glycerol. Resultatene var dårligere når glycerol ble anvendt i stedet for sorbitol i de ovenfor angitte molekyler.

P a t e n t k r a v

1. Vannbasert borefluid,
karakterisert ved at det som additiv omfatter et reaksjonsprodukt av
5 et lineært polyhydroksyalkan basert på et monosakkarid og alkyleneoksid.
2. Borefluid ifølge krav 1,
karakterisert ved at polyhydroksyalkanet omfatter glycerol, erytritol,
threitol, ribitol, sorbitol, mannitol eller galaktitol.
10
3. Borefluid ifølge krav 1 eller 2,
karakterisert ved at alkyleneoksidet omfatter etylenoksid (EO),
propylenoksid (PO) og/eller butylenoksid (BO).
- 15 4. Borefluid ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at additivet omfatter opptil 30 alkyleneoksid-en-
heter pr. polyhydroksyalkan-molekyl.
5. Borefluid ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
20 karakterisert ved at additivet er valgt fra gruppen som omfatter sor-
bitol + 18EO, sorbitol + 9PO, sorbitol + 4EO + 6BO, sorbitol + 6EO + 6BO, eller
sorbitol + 6BO.
6. Borefluid ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
25 karakterisert ved at additivet er til stede i en mengde i området 1 til
10 vekt%.
7. Borefluid ifølge krav 6,
karakterisert ved at additivet er til stede i en mengde i området 1 til
30 5 vekt%.
8. Borefluid ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at det omfatter vandig medium av ferskvann, salt-
vann, andre saltløsninger eller blandinger derav.

9. Borefluid ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at det omfatter ett eller flere ytterligere additiver.

5 10. Borefluid ifølge krav 9,
karakterisert ved at det omfatter kaliumsalt-additiv.

11. Borefluid ifølge krav 10,
karakterisert ved at kaliumsaltet omfatter kaliumklorid.