

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143858 B

- (21) Ansøgning nr. 1708/70 (51) Int.Cl.³ C 09 K 7/08
(22) Indleveringsdag 6. apr. 1970
(24) Løbedag 6. apr. 1970
(41) Alm. tilgængelig 8. okt. 1970
(44) Fremlagt 19. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 7. apr. 1969, 814168, US
- (71) Ansøger CHEVRON RESEARCH COMPANY, San Francisco, US.
- (72) Opfinder Stanley Oscar Hutchison, US: Glen Wilson Anderson, US:
John Chester McKinnell, US.
- (74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.
-

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
gas-i-væske skum til cirkulation
i borehuller, og middel til ud=
øvelse af fremgangsmåden.

DK 143858 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af gas-i-væske skum til cirkulation i et borehul, i hvilken skummet fremstilles af en skumbar vandig opløsning af et organisk skumningsmiddel og en inert gas. Endvidere angår opfindelsen et middel til udøvelse af fremgangsmåden.

I beskrivelserne til U.S. patent nr. 3.463.231 og dansk patent nr. 135.174 beskrives måder til cirkulation af opskummede væsker i borehuller, ved hvilke der anvendes ammonificerede, opskummede borehul-cirkulationsvæsker.

Det har nu ifølge opfindelsen vist sig, at fremstillingen af vandige ammonificerede gas-i-væske skum lettes ved anvendelse af ammonificerede koncenterer af organiske skumningsmidler, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man i fremstillingen af den skumbare opløsning anvender et ammonificeret vandigt koncentrat af midlet, i hvilket der i vægtdele for hver 100 dele opløsningsmiddel i koncentratet er en mængde unneutraliseret ammoniak tilstede, der udgør mindst 50% af mætningsværdien for ammoniak i nævnte opløsningsmiddel, og mellem 0,1 og 5 dele af midlet for hver del ammoniak.

Særlige fordele ved de nærværende koncenterer er, dels fjernelsen af en variabel i forbindelse med driften af en skum-cirkulationsenhed på et borested, dels det hensigtsmæssige i vægtbesparelse ved transporten af de skumdannende materialer til anvendelsesstedet, og dels bedre kontrol med de relative mængder skumningsmiddel og unneutraliseret ammoniak, end man almindeligvis kan opnå på stedet.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttede ammonificerede koncenterer er nyttige til fremstilling af vandige skum med forbedrede egenskaber, især hvad angår anvendelse som lavhastigheds-cirkulationsvæsker i et borehul, hvor kanalhastighederne er under ca. 180-240 m/min. Disse opskummede væsker er bedre end ikke-amonificerede skum i betragtning

af de relativt lave modtryk, de skaber ved deres cirkulation i borerør og svøb. De er nyttige til fremstilling af borehulcirkulationsvæsker i almindelighed, og i særdeleshed til fremstilling af på forhånd færdiglavede skum, dvs. skum fremstillede uden kontakt med de faste stoffer og/eller væsker, man naturligt træffer på i et borerør, dvs. et skum dannet uden kontakt med de forurenende materialer, der er knyttet til omgivelserne omkring et borehul, såsom afgnavet materiale, olie, saltvand og lignende. Som eksempler på specielle anvendelser af de skum, der kan fremstilles af de ifølge opfindelsen anvendte ammonificerede koncentretrater, kan nævnes anvendelsen af cirkulationsvæsker ved boring af et borehul, til fjernelsen af faste stoffer eller væsker fra et borehul, til vask og rensning af et borehul, og lignende.

Ved en Ross-Miles begyndelses-skumhøjde, som her benyttet, forstås begyndelses- eller 0-tidspunkt-skumhøjden som bestemt ved Ross-Miles standard-analysemetoden, cf. Ross, J. and Miles, G.D., "An apparatus for comparison of foaming properties of soaps and detergents", Oil & Soap. Volume 18, 1941, Pages 99-102, og McCutcheon, J.W., "Synthetic Detergents", McNair-Dorland Company, New York, New York, 1950, Page 435.

Ved en cumulativ skumhøjde, som her benyttet, forstås summen af skumhøjderne ved 0-, 1-, 2-, 5- og 10-minutters intervaller som bestemt ved Ross-Miles-metoden.

Ved unneutraliseret ammoniak forstås ammoniak plus hydratiseret ammoniak, dvs. NH_3 og NH_4OH , i overskud i forhold til ammoniumsaltdannende syre, som måtte være tilstede i koncentratet.

For nemheds skyld vil koncentrater, der indeholder unneutraliseret ammoniak, her blive omtalt som ammonificerede koncentrater.

Ved cirkulation i et borehul, som her benyttet, forstås strømning gennem et ledningssystem i et borehul som gennem en rørledning, et borerør, et

et svøb, en naturlig kanal, en kunstig kanal, eller lignende. En særlig type strømning, som der her er tænkt på, er den, hvor væsken vender tilbage til borehullets munding.

5 Ved relative forhold i dele, som her benyttet, forstås vægtdele.

I en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen opløses ca. 5 dele af et sulfonat, såsom natriumpolypropylbenzensulfonat (tetramer), i 100 dele koncentreret ammoniakvand (ca. 28%) i form af et handelsprodukt. Det dannede ammonificerede sulfonatkoncentrat kan, om det ønskes, gøres klarere eller befries for småpartikler ved filtrering gennem en passende filterindretning, eller det kan benyttes for sig til distribution i handelen og endelig kan det benyttes i skumdannelsesenheder i feltet, hvor koncentratet sammen med luft og fortynningsvand indføres i en egnet skumproducerende enhed, og det dannede skum cirkuleres i et borehul. Ikke-forstyrrende tilsætningsstoffer, såsom viskositetsnedsættende midler, opløsningsmidler og lignende kan også tilsættes.

Polære opløsningsmidler såsom vand og vandopløsningsmiddelblandinger er tilfredsstillende medier for de omhandlede koncentrat. Vand foretrakkes. Et eller flere opløsningsmidler såsom lavere alkanoler (C_1 - C_3 -alkanoler) og acetone kan benyttes sammen med vand, hvilket sidste bør udgøre mindst ca. 50 vægt% af opløsningsmiddelblandingen.

30 Mængden af aktive bestanddele, dvs. skumningsmidler og unneutraliseret ammoniak, der skal være tilstede i koncentratet kan variere. Af hensyn til opnåelse af rimelige fordele, vægtbesparelse, etc., bør koncentratet indeholde mindst ca. 50% af den ammoniak, der kræves til mætning af opløsningen. Når vand er opløsningsmiddel, beløber dette sig til 14 dele ammoniak pr. 100 dele vand. Mere fordelagtigt er det, at koncentratet indeholder en mængde unneutraliseret ammo-

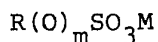
niak, der ligger i området 75 til 100% af mætningsværdien. Sædvanligvis indeholder de mere ønskelige og foretrukne koncentreter mætningsmængden eller næsten mætningsmængden af ammoniak, dvs. mindst ca. 90% af mætningsværdien.

Mængden af organisk skumningsmiddel, der skal være tilstede i koncentreteret, kan variere. I almindelighed kan koncentreteret for hver del unneutraliseret ammoniak med fordel indeholde fra ca. 0,1 til 1 del, og fortrinsvis 0,2-1 del skumningsmiddel. Større relative mængder kan anvendes; men med voksende relativ mængde skumningsmiddel bliver virkningen af den unneutraliserede ammoniak uønsket formindsket i de skum, der kan fremstilles af sådanne koncentreter.

Organiske skumningsmidler er i almindelighed tilfredsstillende til fremstilling af ammonificerede koncentreter, og disse giver forbedrede borehul-cirkulationsvæsker, når de indeholder tilstrækkeligt unneutraliseret ammoniak. Foretrukne skumningsmidler er de, der har en Ross-Miles begyndelsesskumhøjde på mindst ca. 10 cm og en cumulatív skumhøjde på mindst 30 cm ved den koncentration, der anvendes [ASTM D1173-53(1965); se også Bureau of Mines, Monograph 11, af H.N. Dunning, J.L. Eakin og C.J. Walker, pp.11-14].

Ved organiske skumningsmidler forstås organiske forbindelser i almindelighed, hvis opløsninger danner skum, når en gas bobles igennem dem, omfattende anioniske, kationiske, amphotere og ikke-ioniske overfladeaktive stoffer og blandinger heraf. [Se f.eks. "Detergents and Emulsifiers", 1966 Annual, John W. McCutcheon, Inc., og "Surface Active Agents", Volumes I and II, A.M. Schwartz, J.W. Perry og J. Berch, Interscience Publishers, Inc., New York (1949 og 1958)].

Man foretrækker anioniske skumningsmidler til brug ved fremstillingen af de omhandlede ammonificerede skumningsmiddel-koncentreter. Af disse midler foretrækkes de anioniske overfladeaktive stoffer med formlen



i hvilken R er en gruppe udvalgt af gruppen bestående af R' og R'(OCH₂CH₂)_n, hvori R' er en carbonhydrid-gruppe med et carbonatomindhold i området fra ca. 8 til 26, og hvori n er et tal fra 1-15, m er 0 eller 1, og M er en ammoniumion eller en alkalimetalion eller blandinger heraf. De giver skum, der er særligt hensigtsmæssige, når de benyttes som borehul-cirkulationsvæsker under tilstedeværelse af unneutraliseret ammoniak.

Midlet ifølge opfindelsen er kendetegnet ved, at det i alt væsentligt består af et vandigt koncentrat af et skumningsmiddel med den netop angivne formel, i hvilket koncentrat der i vægtdele for hver 100 vægtdele opløsningsmiddel i koncentratet er en mængde unneutraliseret ammoniak til stede, der udgør mindst 50% af mætningsværdien for ammoniak i nævnte opløsningsmiddel, og hvori der er 0,1 til 5 dele af midlet for hver del ammoniak.

Gruppen R i ovennævnte formel kan passende være en carbonhydridgruppe med fra ca. 8 til 20 carbonatomer eller en gruppe med formlen R'(OCH₂CH₂)_n, i hvilken R' er en oleophil carbonhydridgruppe med fra ca. 8 til 18 carbonatomer, fortrinsvis 10 til 20, og n er et helt tal i området fra 1 til ca. 15, fortrinsvis 3 til 10 inklusive.

Grupperne R eller R' kan være carbonhydridgrupper af vilkårlig art, forudsat det angivne C-atomindhold. Som eksempler kan nævnes alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl, alkenyl, alkylcycloalkyl, alkenylcycloalkyl, alkenylaryl, arylalkenyl, og lignende grupper. Foretrukne carbonhydridgrupper er de alifatiske eller alkylarylcarbonhydrid-grupper.

Repræsentative foretrukne klasser af skumningsmidler, der er anvendelige ved udførelsen af opfindelsen, omfatter alkylbenzensulfonater, paraffinsulfonater, alpha-olefin-sulfonater, indre olefin-sulfonater, og lignende, dvs. hvor m i ovenstående formel er 0, og skumningsmidlet har formlen RSO₃M, og R og M

er defineret som ovenfor. Af disse skumningsmidler er alpha-olefin-sulfonaterne særligt hensigtsmæssige. Disse materialer er hovedsageligt alkenylsulfonater og er en kompleks blanding af forbindelser, der giver 5 et ammonificeret skum, der er en særligt effektiv borehulcirkulationsvæske. De giver i almindelighed skum, der er tætte, og som udgøres af relativt ensartede små bobler. Den ringe boblestørrelse synes at fremme skumstabiliteten og at bibringe dem gode cir- 10 kulationsegenskaber.

Ligesom alpha-olefin-sulfonaterne giver sulfaterne med formlen $R'(OCH_2CH_2)_yOSO_3M$, hvor y er et helt tal i området fra 3 til 10 inklusive, M er defineret som ovenfor, og R' er en alkylgruppe med fra 15 8 til 18 carbonatomer, fremragende ammonificerede borehul-cirkulationsskum.

Udtrykket "olefin-sulfonat" defineres i det foreliggende tilfælde som den produktblanding, der opnås ved en reaktionstemperatur i området fra ca. 10 20 til $100^{\circ}C$ ved omsætning mellem en alpha-olefin, $RCH=CH_2$, eller en indre olefin, hvor R er en alkylgruppe i C_8 - C_{18} -området, og svovltrioxid fortyndet med luft, idet produktet neutraliseres og hydrolyseres med vandig natriumhydroxid eller en tilsvarende stærk mineralbase 25 ved en temperatur i området fra ca. 50 til $160^{\circ}C$: (Se f.eks. "Alpha-Olefins in the Surfactant Industry" af T.H. Liddicoet, the American Oil Chemists Society, November, 1963, Volume 40, No. 11, pp. 631-636, og "Alpha-Olefin Sulfonates from a Commercial SO_3 -Air 30 Reactor" af D.M. Marquis et al., ibid, Volume 43, No.11, pp. 607-614 (1966)).

Opfindelsen omfatter anvendelsen af molekylblandinger af givne skumningsmiddelarter såvel som anvendelsen af enkelte molekylarter af de tidligere 35 beskrevne organiske skumningsmidler. Også anvendelsen af blandinger, der indeholder to eller flere skumningsmiddelarter, er omfattet. I særdeleshed foretrækkes af blandingerne af skumningsmiddelarter alkylbenzensulfo-

nater og alpha-olefinsulfonater til anvendelse ved fremstilling af ammonificerede skum, i hvilke hver skumningsmiddelart for sig er en molekylblanding, f.eks. en C₁₀-C₁₅-alkylbenzensulfonat-molekylblanding plus
 5 en C₁₄-C₁₈-alpha-olefinsulfonatblanding.

Som eksempler på skumningsmidler, der er anvendelige ved den praktiske udførelse af opfindelsen, anføres natrium-, kalium- og ammonium-polypropylenbenzensulfonat(tetramer), -polypropylenbenzensulfonat
 10 (pentamer), -N-dodecylbenzensulfonat, -s-tetradecylbenzensulfonat, -s-hexadecylbenzensulfonat og lignende; -laurylsulfonat, -octadecylsulfat, -n-C₁₀-H₂₁SO₃⁻, n-C₁₀-SO₃⁻-blandinger; -C₁₂-C₁₅-alpha-olefinsulfonatblandinger, -l-dodecen-1-sulfonat, -tetradecan-2-
 15 sulfonat; -n-C₈H₆(OCH₂CH₂)OSO₃⁻, laurat, -dodecanoat, og lignende skumningsmidler.

Andre eksempler på skumningsmidler, der er anvendelige ved den foreliggende opfindelse omfatter: Ethanoliseret alkyl-guanidin-amin-kompleks, natrium-
 20 isopropyl-naphthalensulfonat, dioctyl-natriumsulfo-succinat, dicoco-dimethyl-ammoniumchlorid, talgtrimethyl-ammoniumchlorid, fedtalkohol-alkylolaminsulfat, kondensationsprodukt af hydrogeneret talg-amid og ethylenoxid, modificeret fedt-alkylolamid, laurinsyre-
 25 diethanolamid, fedtsyre-alkanolamid, kondensationsprodukt af ethylenoxid og propylenglycol, C-cetylbetain, polyoxyethylen-alkylaryl-ether, natrium-alkyl-naphthalensulfonat, alkylaryl-polyetheralkohol, sorbitan-mono-oleat, octylphenoxyethanoler, dioctyl-natrium-
 30 sulfosuccinat, modificeret phthalsyre-glycerol-alkylharpiks, isoctyl-phenyl-polyethoxy-ethanol (ca. 5 ethoxygrupper pr. molekyle).

Som yderligere eksempler på skumningsmidler, der er anvendelige ved fremstillingen af de omtalte
 35 koncentreter, kan nævnes:

- (1) blandingen af natriumsalte af lineær-alkylbenzensulfonat i C₁₀-C₁₅-alkylområdet, dvs. RC₆H₄SO₃Na (R er et sekundært alkyl);

- (2) natriumsaltet af et C_{15} - C_{18} alpha-olefin-sulfonat (fremstillet af alphaolefin fra C_{15} - C_{18} -molekylvægtområdet);
- 5 (3) ammoniumsaltet af et C_{15} - C_{18} alpha-olefin-sulfonat (fremstillet af alpha-olefin fra C_{15} - C_{18} -molekylvægtområdet);
- (4,5) sulfonater analoge med (2) og (3) ovenfor, med undtagelse af, at olefinen er en indre olefin i modsætning til α -olefinen, der har endestillet dobbeltbinding;
- 10 (6) ammoniumsaltet af en sulfateret og ethoxylet alkohol med formlen $R(OCH_2CH_2)_{3-5}OSO_3NH_4$, hvor R er en C_{12} eller en C_{13} -alkylgruppe (50/50 blanding);
- 15 (7) natriumsulfonatet af et C_{18} - C_{20} -alpha-olefin-afledt benzenalkylat (middelmolekylvægt 350) plus natriumsaltet af et pentamert polypropylbenzensulfonat, to vægtdele af den førstnævnte og en vægtdel af den sidstnævnte;
- 20 (8) ammoniumsaltet af et lineært alkylbenzen-sulfonat ($RC_6H_4SO_3NH_4$), i hvilket alkylgrupperne R er en C_1 - C_{14} -blanding;
- 25 (9) natriumsaltet af et C_{10} - C_{20} -alpha-olefin-sulfonat (fremstillet af C_{10} - C_{20} -fraktionen fra den termiske dampfase-krakning af normal parafinvoks, f.eks. Minas voks.)

De her omhandlede ammonificerede koncentreter kan også fremstilles ved at indføre gasformig ammoniak

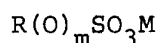
30 i koncentrerede vandige eller vand/lavere-alkanol-holdige opløsninger af skumningsmidlet, indtil der kun finder ringe eller ingen adsorption af gassen sted.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et gas-i-væske skum til cirkulation i et borehul, i hvilken skummet fremstilles af en skumbar vandig opløsning af et organisk skumningsmiddel og en inert gas, k e n -
 5 d e t e g n e t ved, at man i fremstillinger af den skumbare opløsning anvender et ammonificeret vandigt koncentrat af midlet, i hvilket der i vægtdele for hver 100 dele opløsningsmiddel i koncentratet er en mængde unneutraliseret ammoniak tilstede, der udgør mindst
 10 50% af mætningsværdien for ammoniak i nævnte opløsningsmiddel, og mellem 0,1 og 5 dele af midlet for hver del ammoniak.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
 t e g n e t ved, at nævnte middel har en Ross-Miles
 15 begyndelsesskumhøjde på mindst ca. 10 cm og en cumula-
 tiv skumhøjde på mindst 30 cm.

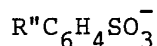
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n -
 d e t e g n e t ved, at midlet har formlen



20 i hvilken R er en gruppe udvalgt af gruppen bestående af R' og R'(OCH₂CH₂)_n, hvori R' er en carbonhydridgruppe med et carbonatomindhold i området fra ca. 8 til 26, og hvori n er et helt tal fra 1-15, m er 0 eller 1, og M er en ammoniumion eller en alkalimetalion eller
 25 blandinger heraf.

4. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at der for hver del af nævnte ammoniak er en mængde af midlet på fra ca. 0,1 til 1 del tilstede.

30 5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e -
 t e g n e t ved, at anionen i nævnte middel har form-
 len

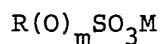


i hvilken R'' er en carbonhydrid-gruppe med carbonatom-
 35 indhold i området fra 10-20 carbonatomer.

6. Middel til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1, og indeholdende et organisk skumningsmiddel,

10

k e n d e t e g n e t ved, at det i alt væsentligt består af et vandigt koncentrat af et skumningsmiddel med formlen



- 5 hvor R er en gruppe udvalgt af gruppen bestående af R' og R'(OCH₂CH₂)_n, hvor R' er en carbonhydridgruppe med et carbonatomindhold i området fra ca. 8 til 26, og hvor n er et tal i området fra 1 til 15, m er 0 eller 1, og M er en ammoniumion eller en alkalimetalion
- 10 eller blandinger heraf, i hvilket koncentrat der i vægtdele for hver 100 vægtdele opløsningsmiddel i koncentratet er en mængde unneutraliseret ammoniak til stede, der udgør mindst 50% af mætningsværdien for ammoniak i nævnte opløsningsmiddel, og hvori der er 0,1 til 5 dele
- 15 af midlet for hver del ammoniak.

7. Middel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af unneutraliseret ammoniak er i området fra ca. 75 til 100% af mætningsværdien.

8. Middel ifølge krav 6 eller 7, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af midlet er i området fra ca. 0,2 til 1 del pr. del ammoniak.
- 20

Fremdragne publikationer:
