



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314099**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

E 21 B 43/22, 43/25

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19942778	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1994.07.26	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1994.07.26	(30) Prioritet	1993.07.27, US, 98086
(41) Alm. tilg.	1995.01.30		
(45) Meddelt dato	2003.01.27		
(71) Patenthaver	Halliburton Co, P O Box 1431, Duncan, OK 73536, US		
(72) Oppfinner	Lewis R Norman, Duncan, OK 73533, US		
	Steve B. Laramay, Marlow, OK 73055, US		
(74) Fullmektig	Zacco Norway AS, 0106 Oslo		

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for bryting av et vandig fraktureringsfluid**

(56) Anførte publikasjoner WO SØKNAD NO 9217683
US PATENT NR. 4202795
US PATENT NR. 4919209
US PATENT NR. 5164099

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for bryting av et vandig fraktureringsfluid omfattende innføring av nevnte vandige fraktureringsfluid i kontakt med en innkapslet bryter, hvor den innkapslede bryteren omfatter en i vandig fluid oppløselig bryter for fraktureringsfluidet innkapslet i en membran som omfatter et delvis hydrolysert akrylmateriale tverrbundet med enten en aziridinprepolymer eller et karbodilmiid, hvilken membran har ufullkommenheter gjennom hvilke et vandig fluid kan diffundere slik at et vandig fluid i fraktureringsfluidet kan diffundere gjennom membranen, oppløse i det minste en del av bryteren og diffundere utover fra den innkapslede bryteren til kontakt med og bryting av fraktureringsfluidet i kontakt dermed.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremgangsmåte for behandling av underjordiske formasjoner. Oppfinnelsen er spesielt rettet mot en fremgangsmåte for å bryte fraktureringsfluider benyttet i stimuleringen av underjordiske formasjoner.

Det er vanlig praksis å behandle underjordiske formasjoner for å øke slike formasjoners brutto permeabilitet eller ledevne ved prosedyrer som generelt identifiseres som fraktureringsprosesser. Det er f.eks konvensjonell praksis å foreta hydraulisk frakturering av en brønn for å frembringe en eller flere sprekker eller "frakturer" i den omgivende formasjon ved mekanisk nedbrytning av formasjonen. Frakturering kan utføres i brønner som er fullført i underjordiske formasjoner for praktisk talt et hvilket som helst formål. De som vanligvis er gjenstanden for frakturering, eller andre stimuleringsprosedyrer, er produksjonsbrønner som er fullført i olje- og/eller gassholdige formasjoner. Injeksjonsbrønner benyttet i sekundære eller tertiære utvinningsoperasjoner, f.eks for injeksjon av vann eller gass, kan imidlertid også fraktureres for å lette injeksjonen av fluider i slike underjordiske formasjoner.

Hydraulisk frakturering oppnås ved injisering av et hydraulisk fraktureringsfluid i brønnen og påføring av tilstrekkelig trykk på fraktureringsfluidet for å forårsake at formasjonen brytes ned med ledsagende dannelselse av en eller flere frakturer. Frakturen eller frakturerne kan være horisontale eller vertikale, idet sistnevnte vanligvis dominerer, og med tilbøyelighet mot vertikal frakturorientering som øker med dybden på formasjonen som fraktureres. Vanligvis blir en gel, en emulsjon eller et skum, som har et proppemiddel slik som sand eller annet partikkelformig materiale suspendert deri, innført i frakturen: proppemidlet avsettes i frakturen og virker slik at det holder frakturen åpen etter at trykket er avlastet og fraktureringsfluidet strømmer tilbake inn i brønnen. Fraktureringsfluidet har en

tilstrekkelig høy viskositet til å holde proppemidlet i suspensjon eller i det minste til å redusere proppemidlets tilbøyelighet til å utsedimenteres av fraktureringsfluidet når fraktureringsfluidet strømmer langs den dannede fraktur.

5 Generelt blir et geldannelsesmiddel og/eller et emulgeringsmiddel benyttet for å geldanne eller emulgere fraktureringsfluidet for å tilveiebringe den høye viskositeten som er nødvendig for å oppnå de maksimale nyttevirkningene fra fraktureringsprosessen.

10

Etter at det høyviskøse fraktureringsfluidet har blitt pumpet inn i formasjonen og frakturering av formasjonen har inntruffet er det ønskelig å fjerne fluidet fra formasjonen for å gi adgang for hydrokarbonproduksjon gjennom de nye

15 frakturene. Fjerningen av det høyviskøse fraktureringsfluidet blir vanligvis oppnådd ved "bryting" av gelen eller emulsjonen eller, med andre ord, ved omdannelse av fraktureringsfluidet til et fluid av lav viskositet. Bryting av det geldannede eller emulgerte frakturererte fraktureringsfluidet

20 har vanligvis blitt oppnådd ved tilsetning av en "bryter", dvs et viskositetsreduserende middel, til fraktureringsfluidet før innpumping i en underjordisk formasjon. Denne teknikken kan imidlertid være upålitelig og resulterer enkelte ganger i ufullstendig bryting av fluidet og/eller for

25 tidlig bryting av fluidet før fraktureringsprosessen er fullført. For tidlig bryting kan nedsette de oppnådde frakturers antall eller lengde og således omfanget av hydrokarbonutvinning. Videre er det kjent innen teknikken at de fleste fraktureringsfluidene vil brytes dersom det gis

30 anledning til nok tid ved en forhøyet temperatur. Det er imidlertid naturligvis mest ønskelig å få brønnen tilbake til produksjon så hurtig som mulig.

Det har blitt vist at den viskositetsregulerende polymeren i

35 et fraktureringsfluid konsentreres med en faktor fra 5 til 20 ganger på grunn av fluidtap under pumping og frakturlukking. Denne konsentrerte polymeren refereres vanligvis til som

"filterkake". Se f.eks G.S. Penney, "An Evaluation Of The Effects Of Environmental Conditions In Fracturing Fluids Upon The Long Term Conductivity Of Proppants", SPE 16900, presentert ved den 62. årlige teknologiske konferanse til SPE, Dallas, Texas, 27-30 september 1987. Videre, andre har fremhevet effektene av filterkake på ledevne. For eksempel, M.A. Parker og B.W. McDaniel, "Fracturing Treatment Designs Improved By Conductivity Measurements Under Insitu Conditions", SPE 16901, presentert ved den 62. årlige teknologiske konferanse til SPE, Dallas, Texas, 27-30 september 1987; B.W. McDaniel og M.A. Parker, "Accurate Design and Fracturing Treatment Refines Conductivity Measurement At Reservoir Conditions", SPE 17541, presentert ved SPE Rocky Mountain Regional Meeting, Casper, Wyoming, 11-13 mai, 1984. En uinnkapslet bryter oppløses i fluidet og tapes sammen med fluidet under fluidtap. Den oppløste bryteren konsentreres ikke sammen med filterkakekonsentrasjonen av polymeren og kan således ikke effektivt bryte filterkaken. Skade på den resulterende proppede fraktur kan derfor bli permanent med mindre bryting senere inntreffer på grunn av temperaturned-brytning eller fortynning med formasjonsfluider.

Det har blitt foreslått flere metoder for bryting av fraktureringsfluider hvilke har tatt sikte på å eliminere de ovenfor omtalte problemer. For eksempel beskriver US patent 4.202.795 en metode for frigjøring av et kjemikalie i et vandig fluid ved kombinasjon av kjemikalie med et fast, hydratiserbart geldannelsesmiddel og en bryter for gelen dannet av geldannelsesmidlet i hydratisert tilstand. Blandingen gis form av priller eller pellets, som fortrinnsvis har en størrelse i området fra ca 20 til ca 40 mesh (US siktserier). Fra kombinasjon av pelletene med en vandig væske i hvilken kjemikaliet skal frigjøres, vil geldannelsesmidlet i pelletene hydratiseres og danne en beskyttende gel omkring hver av pelletene hvilket hindrer frigjøringen av kjemikaliet i den vandige væsken i den tidsperiode som er nødvendig for at den beskyttende gelen skal brytes av gelbryteren i

pelletene. Med en gang gelbryteren har brutt den beskyttende gelen vil kjemikallet i pelletene bli frigjort i den vandige væsken. Den tid som skal til for at den beskyttende gelen skal brytes varieres ved å variere mengdene av hydratiserbart
5 geldannelsesmiddel og gelbryteren som benyttes i pelletene og ved anvendelse av forskjellige geldannelsesmidler og gelbrytere.

US patent 4.506.734 tilveiebringer også en fremgangsmåte for
10 redusering av viskositeten til og den resulterende rest av en vandig eller oljebasert væske som innføres i en underjordisk formasjon ved innføring av et viskositetsreduserende kjemikalie som inneholdes i hule eller porøse, knusbare og sprø kuler sammen med et fluid, slik som et hydraluisk
15 fraktureringsfluid, under trykk i den underjordiske formasjonen. Når fraktureringsfluidet passerer eller siver inn i formasjonen eller når fluidet fjernes ved tilbakestrøm, vil eventuelle resulterende frakturer i den underjordiske formasjonen lukke og knuse kulene. Knusingen av kulene
20 frigjør derved det viskositetsreduserende kjemikallet i fluidet. Denne prosessen er avhengig av at formasjonens lukketrykk skal gi frigjøring av bryteren og prosessen er således utsatt for varierende resultater avhengig av formasjonen og dens lukkehastighet.

25 US patent 4.741.401 beskriver en fremgangsmåte for bryting av et fraktureringsfluid omfattende injisering i den underjordiske formasjonen av en kapsel omfattende et omhyllingselement inneholdende bryteren. Omhyllingselementet er
30 tilstrekkelig permeabelt for i det minste et fluid som forekommer i de underjordiske omgivelsene eller som injiseres med kapselen slik at omhyllingselementet er i stand til å briste ved tilstrekkelig eksponering overfor nevnte fluid og derved frigjøre bryteren. Patentet lærer at bryteren
35 frigjøres fra kapselen under påvirkning av trykk som utvikles inne i omhyllingselementet ene og alene grunnet fluidet som trenger inn i kapselen hvorved det forøkte trykket bevirker

at kapselen brister, dvs ødelegger omhyllingselementets integritet og derved frigjør bryteren. Denne metoden for frigjøring av bryteren vil resultere i frigjøring av vesentlig hele mengden av bryter som inneholdes i kapselen ved et spesielt tidspunkt.

Ved en annen fremgangsmåte for frigjøring av en bryter lærer eller antyder US patent 4.770.796 en sur fraktureringsfluid-sammensetning omfattende en polymer, et tverrbindingsmiddel for polymeren, en vandig syre og en bryterforbindelse som kan koordinere med titan- eller zirkoniumtverrbindingsmiddel. Bryterforbindelsen innkapsles i en sammensetning omfattende et celluloseholdig materiale og en fettsyre og eventuelt en voks.

Videre beskriver US patent 4.919.209 et forslag for en fremgangsmåte for bryting av et fluid. Spesielt beskriver patentet en fremgangsmåte for bryting av et fraktureringsfluid av geldannet olje for behandling av en underjordisk formasjon omfattende injisering i formasjonen av en bryterkapsel omfattende et omhyllingselement som omslutter en bryter. Omhyllingselementet er tilstrekkelig permeabelt overfor i det minste et fluid som forekommer i formasjonen eller i fraktureringsfluidet av geldannet olje injisert i bryterkapselen, slik at omhyllingselementet er i stand til å oppløses eller erodere bort ved tilstrekkelig eksponering overfor fluidet og derved frigjøre bryteren.

US patent 5.164.099 foreslår en fremgangsmåte for bryting av et fluid under anvendelse av en perkarbonat-, perklorat- eller persulfatbryter innkapslet med et polyamid. Polyamid-membranen er permeabel overfor i det minste et fluid i formasjonen som oppløser bryteren og bryteren diffunderer da gjennom membranen slik at fraktureringsfluidet brytes idet membranen forblir intakt under bryterens frigjøring.

Det er stadig et behov for en fremgangsmåte for regulert bryting av fraktureringsfluider, som representerer en mer økonomisk metode og som ikke bare gir regulert frigjøring av bryteren, men som også reduserer skade på formasjonen og
5 letter brønnopprensning.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for på regulert måte å bryte et vannbasert fraktureringsfluid benyttet for å stimulere en underjordisk formasjon. Til dette
10 anvendes det en innkapslet bryter som kan gi regulert frigjøring ved forhøyet pH-verdi i vannbaserte fraktureringsfluider. Den innkapslede bryteren er omsluttet av en inert membran som er permeabel overfor i det minste et fluid som er tilstede i en underjordisk formasjon eller overfor et
15 bærerfluid innført i en underjordisk formasjon med den innkapslede bryteren hvorved fluidet trenger inn i den innkapslede bryteren og bevirker at bryteren diffunderer gjennom hulrom i membranen og inn i fraktureringsfluidet. Membranen forblir vesentlig intakt i løpet av bryterens
20 frigjøringsperiode og gir derved regulert frigjøring.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebrakt en fremgangsmåte for bryting av et vandig fraktureringsfluid, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved føring av nevnte
25 vandige fraktureringsfluid i kontakt med en innkapslet bryter, hvor den innkapslede bryteren innbefatter en i vandig fluid oppløselig bryter for nevnte fraktureringsfluid innkapslet i en membran som innbefatter et delvis hydrolysert akrylmateriale tverrbundet med enten en aziridinprepolymer eller et karbodiimid, hvilken membran har ufullkommenheter
30 skapt ved tilsetedeværelsen av en effektiv mengde i membranen av partikkelformig materiale av en størrelse på over 1 μm , gjennom hvilke ufullkommenheter et vandig fluid kan diffundere slik at et vandig fluid i nevnte fraktureringsfluid kan
35 diffundere gjennom membranen, oppløse i det minste en del av bryteren og diffundere utover fra den innkapslede bryteren

til kontakt med og bryting av fraktureringsfluidet som er i kontakt dermed.

Foretrukne og fordelaktige trekk ved denne fremgangsmåten fremgår fra de medfølgende krav 2-9.

Ved bruk av foreliggende fremgangsmåte oppnås en metode for langsom frigjøring av mengder av en bryter over tid i stedet for en enkelt frigjøring av den totale mengde eller en vesentlig mengde bryter fra en innkapslet bryter. Innkapslingsmembranen som benyttes kan virke i et vannbasert fluid ved temperaturer fra 15,5 til 149°C og ved en pH-verdi for fluidet på opptil minst 12 uten for tidlig frigjøring av bryteren i fluidet.

Videre, idet syrebehandlingsfluidet returneres til brønnhullet ved fullføring av behandlingen kan bryterkapslene fortsette å frigjøre bryter inn i en eventuell filterkake som er tilstede for å hjelpe oppløsning og fjerning av filterkaken fra formasjonen samt eventuelt tilstedeværende fraktureringsfluid som er gjort viskøst.

Figur 1 er en grafisk illustrasjon av oppløsningsprofilene for enkeltpartikler av det innkapslede materialet.

Foretrukket utførelse

Foreliggende fremgangsmåte representerer en metode for bryting av et vandig, lineært eller tverrbundet fraktureringsfluid som benyttes for å stimulere en underjordisk formasjon.

Det tverrbundete fraktureringsfluidet fremstilles ved hydratisering av en polymer slik som guar, hydroksyalkylguar, hydroksyalkylcellulose, karboksyalkylhydroksyguar, karboksyalkylhydroksyalkylguar, cellulose eller annet derivatisert cellulose, xantan og lignende i en vandig væske hvortil det

er tilsatt et egnet tverrbindingsmiddel. Egnede tverrbindingsmidler innbefatter forbindelser slik som borater, zirkonater, titanater, pyroantimonater, aluminater og lignende. Den innkapslede bryteren som benyttes kan generelt tilsettes til et hvilket som helst vandig fraktureringsfluid som er vanlig kjent innen teknikken. Ved utførelse av foreliggende oppfinnelse kan den innkapslede bryteren injiseres med fraktureringsfluidet eller, dersom den er tilsatt til en bærerfluid, injiseres i en underjordisk formasjon forut for, samtidig med eller etter injeksjon av fraktureringsfluidet. Den innkapslede bryteren vil generelt bli blandet med fraktureringsfluidet før innføring i den underjordiske formasjonen. Dersom et bærerfluid anvendes kan det omfatte vesentlig hvilke som helst av de vandige væskene som benyttes for dannelselse av fraktureringsfluider.

Den innkapslede bryteren som anvendes i foreliggende fremgangsmåte kan fremstilles ved bruk av kjente mikroinnkapslingsteknikker. Den innkapslede bryteren kan fremstilles ved anvendelse av en fluidisertsjiktprosess. En versjon av denne fremgangsmåten refererer til som Würster-prosessen og en modifikasjon av en slik prosess anvender en toppsprøytemetode. Utstyr for å bevirke beleggingen er tilgjengelig fra f.ks Glatt Air Techniques, Inc, Ramsey, New Jersey.

Bryteren som omslutes av innkapslingsmidlet kan vesentlig være et hvilket som helst materiale som ikke på skadelig måte samvirker eller kjemisk reagerer med innkapslingsbelegget slik at dets nyttevirkning ødelegges. Brytermaterialet kan f.eks omfatte enzymer slik som hemicellulase, oksydasjonsmidler slik som natrium- eller ammoniumpersulfat, organiske syrer eller salter, slik som sitronsyre eller et sitrat, fumarsyre, væsker adsorbert på et fast substrat, faste perborater, faste peroksyder eller andre oksydasjonsmidler, blandinger av to eller flere materialer og lignende.

Innkapslingsmaterialet omfatter et delvis hydrolysert akrylmateriale, fortrinnsvis i vannbasert form som er tverrbundet med enten en aziridinprepolymer eller et karbodiimid. Den benyttede betegnelse delvis hydrolysert akrylmateriale betyr mer spesielt hvilke som helst av vinylakryllatekspolymerene omfattende 0-60 vekt-% monovinylaromatisk innhold som styren, 5-25 vekt-% alfa, beta-umettet karboksylsyreinnhold og 15-95 vekt-% alkylakrylat- eller metakrylatesterinnhold. Den umettede karboksylsyren kan f.eks omfatte akrylsyre eller metakrylsyre eller blandinger derav. Alkylakrylat- eller -metakrylatesteren kan f.eks omfatte etylbutyl- eller 2-etylheksylakrylat, metyl-, butyl- eller isobutylmetakrylat eller blandinger derav. Vinylakryllatekspolymerene stabiliseres ved tilsetning av passende ikke-ioniske eller anionisk/ikke-ionisk overflateaktive systemer ifølge velkjente metoder for fremstilling og stabilisering av latekspolymersystemer. Vinylakryllatekspolymerer av den ovenfor beskrevne typen er kommersielt tilgjengelig fra f.eks Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania eller S.C. Johnson Wax, Racine, Wisconsin.

Aziridinprepolymeren kan f.eks omfatte pentaerytritol-tris- $[\beta$ -(aziridinyl)propionat]. Karbodiimidet kan omfatte f.eks 1,3-dicykloheksylkarbodiimid.

Det delvis hydrolyserte akryl-innkapslingsmaterialet blandes fortrinnsvis med et partikkelformig materiale av mikrometerstørrelse slik som silisiumdioksyd før eller samtidig med belegging av bryteren. Akrylmaterialet blandes med det partikkelformige silisiumdioksydet i en mengde slik at partikkelmaterialet omfatter fra 0 til 60 vekt-% av tilstedeværende beleggfaststoffer. Silisiumdioksydet omfatter fortrinnsvis fra 30 til 50 vekt-% av tilstedeværende beleggfaststoffer. Det partikkelformige silisiumdioksydet kan ha et størrelsesområde fra 1 μm til 15 μm . Silisiumdioksydet har fortrinnsvis en midlere partikkelstørrelse fra 2 til 3 μm og inneholder fortrinnsvis mindre enn 33 %, beregnet på

vekt, partikler av sub-mikrometerstørrelse. Tilstedeværelsen av vesentlige mengder av partikler av sub-mikrometerstørrelse er blitt funnet å ha skadelig innvirkning på den benyttede innkapslede bryters yteevne resulterende i uregelmessig frigjøring av store mengder bryter etter eksponering for et fraktureringsfluid.

Tverrbindingsmidlet blandes med det delvis hydrolyserte akrylmaterialet og silisiumdioksyd i en mengde fra 0,5 til 10 vekt-% av totale tilstedeværende beleggfaste stoffer. Tverrbindingsmidlet er fortrinnsvis tilstede i en mengde fra 2,5 til 3,5 vekt-% av totale beleggfaste stoffer.

Ved benyttelse i en fluidisertsjikt-belegningsprosess blir det innkapslede bryterbelegget fordelaktig anvendt i form av en vann- eller oppløsningsmiddelbasert oppløsning eller dispersjon som enkelte ganger er referert til som en lateks som kan inneholde fra 40 til 55 vekt-% faststoffer for å lette sprøytebelegging av bryteren. Den innkapslede bryteren vil fortrinnsvis ha et innkapslingsbelegg i en mengde fra 10 til 50 vekt-% av den innkapslede bryteren. Belegget vil fortrinnsvis omfatte fra 20 til 40 vekt-% av den innkapslede bryteren avhengig av den frigjøringshastighet som er ønsket.

Ved utførelse av foreliggende oppfinnelse kan den innkapslede bryteren, avhengig av temperaturen i formasjonen som skal behandles og den ønskede brytningstid for fraktureringsfluidet, være tilstede i en mengde fra 12,0 g til 6,0 kg pr 1000 liter fraktureringsfluid. De innkapslede brytere kan også anvendes i et fraktureringsfluid med mengder av uinnkapslede brytere, avhengig av den ønskede spesifikke brytningstid.

Som omtalt ovenfor fremstilles de innkapslede bryterne ved hjelp av velkjente fluidisertsjikt-innkapslingsteknikker hvorved partiklene av brytermateriale sprøytes med innkapslingsmidlet mens de er suspendert i en strøm av luft eller

annen gass i sprøytekammeret. For å opprettholde produktens-
artethet med hensyn til yteevne blir brytermateriale før dets
innkapsling fortrinnsvis størrelsessortert for å fjerne en
vesentlig andel av eventuelle finstoffer eller klumper av
5 bryterpartikler. Den senere fremstilte innkapslede bryteren
vil på denne måten, innenfor et relativt snevert område, få
en nok så lik membranbelegg-veggtykkelse og utvise generelt
like bryterfrigjøring-regulerende egenskaper. Den innkapslede
bryteren fremstilles generelt med et membranbelegg av
10 emulsjonsbeleggblandingen av tverrbundet, delvis hydrolysert
akrylmateriale og silisiumdioksyd hvor belegget har en viss
tykkelse og permeabilitet for oppnåelse av den ønskede
regulerte frigjøring av bryteren for et spesielt fraktu-
reringsfluid. Mengden og størrelsen av det partikkelformige
15 silisiumdioksydet som er tilstede i det påsprøytede belegget
vil i betydelig grad påvirke den dannede membranens permea-
bilitet. Størrelsen på den innkapslede bryteren varierer
avhengig av den ønskede mengde bryter som skal frigjøres og
den ønskede hastighet ved hvilken bryteren skal frigjøres.
20 Det er f.eks slik at jo tykkere membranen er desto lang-
sommere vil generelt frigjøringen være fordi det tar lenger
tid for at den vandige væsken i fraktureringsfluidet skal
trenge inn i den innkapslede bryteren og bevirke oppløsning
av bryteren og diffusjon tilbake gjennom belegget. Dette kan
25 imidlertid modifiseres ved å endre partikkelstørrelsen på
silisiumdioksydet som er tilstede i belegget. Det er generelt
foretrukket at størrelsen på de innkapslede bryterpartiklene
er nesten lik eller mindre enn eventuelt proppemiddel som er
tilstede i fraktureringsfluidet. Dette minimaliserer
30 ytterligere eventuell formasjonsskade som kunne resultere fra
innføring av fraktureringsfluidet i en underjordisk forma-
sjon. Det skal imidlertid forstås at partikler som har en
størrelse som er større enn den til proppemidlet også kan
anvendes.

35

I foreliggende oppfinnelse blir bryteren, som befinner seg
innenfor beleggmembranen, frigjort fra innenfor membranen ved

diffusjon. Fluid beveger seg fra membranens utside gjennom membranbelegget og inn i partikkelkjernen hvorved det oppløser bryteren. Bryteroppløsningskonsentrasjonen innenfor membranen blir langsomt større enn bryteroppløsningskonsentrasjonen utenfor membranen og bryteren diffunderer gjennom membranen og inn i fraktureringsfluidet hvorved det deretter bryter fraktureringsfluidet.

Tilsetningen av partikler av en midlere diameter på over 1 μm til det delvis hydrolyserte akrylbelegget skaper ufullkommenheter i belegget i form av små dreneringshull eller kanaler som letter diffusjonsprosessen. Mens det i det ovenfor nevnte er referert til partikkelformig silisiumdioksyd som det partikkelformige additivet til belegget, så antas det at et hvilket som helst inert partikkelformig materiale av lignende partikkelstørrelse også kan benyttes. Silisiumdioksydet representerer kun et kommersielt tilgjengelig foretrukket materiale. Eksempler på andre egnede partikkelformige materialer vil innbefatte kalsiumkarbonat, titandioksyd, bariumsulfat og kalsiumsulfat eller lignende.

Det er overraskende oppdaget at den benyttede innkapslede bryter utviser effektiv frigjøringshastighetsregulering ved pH-verdier over 7. Frigjøringshastighetsreguleringen antas å resultere fra bruken av tverrbindingsmidlet med det delvis hydrolyserte akrylmaterialet. Tverrbindingsprosessen antas å hindre eller hjelpe minimalisering av den kaustiske "svelling" av akrylmaterialer hvilket er velkjent for fagfolk på området som angår påføring av filmbelegg av akryltypen. Det er funnet at det tverrbundete belegget på effektiv måte regulerer frigjøringshastigheten for bryteren når den inneholdes i en vandig fraktureringsvæske som har en pH-verdi fra 2 til 12.

Den regulerte frigjøringen av bryteren fra den benyttede innkapslede bryteren bevirkes uten at det forekommer brist i beleggmembranen under den periode i hvilken en større del av

bryteren har blitt frigjort. Bryteren frigjøres enten ved kontakt med den vandige væsken som inneholdes i fraktureringsfluidet eller en hvilken som helst annen vandig væske som kan være i kontakt med den innkapslede bryteren i den underjordiske formasjonen eller brønnhullet som gjennomtrenger formasjonen.

For ytterligere å illustrere foreliggende oppfinnelse angis følgende eksempler.

EKSEMPEL I

Omkring 1000 g ammoniumpersulfat av størrelse i området 20-50 mesh (US siktserier) oppnådd fra FMC Corporation, anbringes i et Versaglatt GPCG I-fluidisertsjiktapparat. Versaglattenheten ble montert for å tilveiebringe toppsprøyting ved innsetting av en toppsprøyteinnsats og en 3 µm-filterpose ble benyttet. Sprøytedysen ble plassert i den nedre stillingen på toppsprøyteinnsatsen. En 1,2 mm dyse ble benyttet. Beleggmaterialet ble påført ved en beleggmiddeltemperatur på 35°C, et forstøvningslufttrykk på 2,0 bar, en lufthastighet på 3-4 m/sek og en sraystrømningshastighet på 15 ml/min. Etter at belegningsmidlet var påført ble det innkapslede materialet oppvarmet til en temperatur på ca 42°C i en periode på ca 10 min og deretter avkjølt til romtemperatur. Belegningsmidlet ble fremstilt ved tilsetning av 182 g vann til 790 g av foreliggende delvis hydrolysert akrylat/silisiumdioksydblanding. Blandingen inneholdt 26,8 % silisiumdioksyd, beregnet på vekt, og 28,4 % akrylatharpiks. Deretter ble 28 g av et tverrbindingsmiddel omfattende en aziridinprepolymer, tilstede som en 50 % oppløsning, tilsatt til blandingen og belegget ble deretter påført. Ved bruk av den ovenfor angitte formulering ble det dannet et innkapslet produkt med et belegg på 31 %, beregnet på vekt.

Frigjøringsprofilen for prøven ble bestemt ved bruk av følgende prosedyre. En kolonne av en diameter på 1,3 cm og en

lengde på 30,5 cm ble forsynt med endeplugger og et finmasket trådnett. En prøve omfattende 2,9 g av den innkapslede bryteren og 112 g av 20/40 mesh Ottawa-sand ble pakket i kolonnen over trådnettet. Kolonnetemperaturen ble holdt ved 79°C med elektriske oppvarmingsbånd. Kolonnen ble utstyrt med strømningsledninger av rustfritt stål av en indre diameter på 0,32 cm og en mottrykksregulator ble montert på nedstrøms-siden. Regulatoren ble innstilt ved 6895 kPa. Oppstrømssiden ble forbundet med en lavhastighet-duplekspumpe for å drive testfluidet gjennom testkolonnen. Omkring 6,1 meter med 0,32 cm rør ble holdt i et bad med konstant temperatur innstilt ved 79°C for å oppvarme testfluidet. Testfluidet ble pumpet gjennom systemet ved en hastighet på 2 mm pr minutt. Testfluidet ble fremstilt ved tilsetning av natriumkarbonat til en oppløsning inneholdende vann, 0,2 volum-% tetrametyl-ammoniumklorid, 0,001 volum-% Losurf 300, en overflakteaktiv ikke-ionisk merkevare tilhørende Halliburton Energy Services, Duncan, Oklahoma som hovedsakelig omfatter en alkyloksylert nonylfenolformaldehydharpiksblending i en bærer av isopropyl-alkohol/tung aromatisk nafta og 0,012 vekt-% Polybor®, en kommersielt tilgjengelig blanding av boraks og borsyre fra US Borax and Chemical Corporation, Los Angeles, California inntil en pH-verdi på 10 var oppnådd. Testfluidet ble oppsamlet og prøver ble analysert med henblikk på persulfat ved bruk av iodometriske titreringsmetoder. Frigjøringsprofilen er angitt i nedenstående tabell I.

TABELL I

Frigjøringsprofil for innkapslet ammoniumpersulfat
ved 79°C og 6895 kPa

5

10

15

20

Tid, timer	Frigjort ammoniumpersulfat, %
0,33	0,91
0,67	6,01
1,00	10,5
1,50	16,5
2,00	18,4
2,50	23,5
3,00	28,6
4,00	37,3
5,00	43,7
6,00	48,6
24,0	77,0

EKSEMPEL II

25

30

35

For å bestemme effekten av tverrbindingsmidlet på frigjøringsprofilen for den innkapslede bryteren i fluider med forhøyet pH-verdi, ble følgende tester utført. En prøve av innkapslet bryter ble fremstilt ved fremgangsmåten som angitt i eksempel I uten tverrbindingsmidlet og med tverrbindingsmidlet. 0,2 g av den innkapslede prøven med et 20 vekt-% belegg ble anbragt i 50 ml av testfluidet i eksempel I. Fluidet ble forvarmet til 65,5°C og deretter holdt ved denne temperaturen i et bad med konstant temperatur. Ved de tidspunkter som er angitt i tabell II ble det fjernet en 10 ml aliquot fra hver prøve og persulfatinnholdet ble bestemt ved bruk av iodometrisk titrering. Det gjenværende testfluidet i prøven ble filtrert fra den innkapslede bryteren,

bryterpartiklene ble skylt med deionisert vann og tilsatt til en frisk 50 ml prøve av testfluidet og anbragt på nytt i badet med konstant temperatur. Prosedyren ble gjentatt for hver testsyklus. Den kummulative frigjøring av bryteren er angitt i nedenstående tabell.

TABELL II

Tilstedeværelse av tverrbindingsmiddel	% Frigjort ammoniumpersulfat ved tid, timer			
	1	2	3	4
NEI	22,6	42,0	53,5	61,9
JA	10,7	18,6	26,7	37,0

De foregående resultater viser klart den effekt tilstedeværelsen eller fraværet av tverrbindingsmidlet i belegningsmidlet har på frigjøringsprofilen for den innkapslede bryteren.

EKSEMPEL III

For å bestemme effekten av konsentrasjonen av tverrbindingsmidlet i belegningsmidlet ble følgende test utført. Prøver ble fremstilt som i eksempel I med tverrbindingsmiddelkonsentrasjonen som angitt i tabell III. Testprosedyren i eksempel II ble benyttet og prosentandelen av frigjort ammoniumpersulfat ved 1 time ble bestemt. Prøvebelegg var 20 vekt-%. Resultatene er angitt i det nedenstående.

TABELL III

Konsentrasjon av tverrrbindingsmiddel, %	% Frigjort ammoniumper- sulfat i 1 time
0,00	14,7
2,70	5,18
5,40	5,18
10,8	8,80

Resultatene viser klart at tilstedeværelsen av optimale tverrrbindingsmiddelkonsentrasjoner reduserer bryterens frigjøringshastighet fra den innkapslede bryteren og representerer en metode for regulering av frigjøringshastigheten fra den innkapslede bryteren.

EKSEMPEL IV

For å bestemme den effekt som konsentrasjonen av det partikkelformige materialet i belegget har på frigjøringshastigheten for ammoniumpersulfatet fra den innkapslede bryteren ble det fremstilt prøver ved fremgangsmåten i eksempel I med den nedenfor angitte konsentrasjon av partikkelformig materiale. Det partikkelformige materialet omfattet silisiumdioksyd med en midlere partikkeldiameter på 2,1. Prøvene hadde et 20 % belegg, beregnet på vekt, av delvis hydrolysert akrylmateriale. Testprosedyren i eksempel II ble benyttet. Resultatene er angitt i nedenstående tabell IV.

TABELL IV

	Konsentrasjon av partikkelformig materiale i belegg	% Frigjort ammoniumpersulfat ved tid, timer	
		1	2
5	0	4,14	15,8
	13,9	4,71	10,5
	23,2	2,72	7,43
10	38,8	2,97	8,63
	41,8	2,20	13,2
	44,5	2,02	16,3
	48,0	2,79	18,2
15	51,2	2,79	30,7

Resultatene fra testene viser klart at tilstedeværelsen av
det partikkelformige materialet i belegget har virkning på
20 frigjøringshastigheten for innkapslet materiale.

EKSEMPEL V

For å illustrere frigjøringsmetoden for bryteren fra den
25 innkapslede bryteren ble følgende tester utført. 10 individu-
elle partikler av den innkapslede bryteren fremstilt ifølge
eksempel I ble veiet og anbragt i individuelle 8 ml reagens-
rør inneholdene 2 ml av et oppløsningsmedium omfattende
deionisert vann inneholdene 0,01 volum-% av et overflate-
30 aktivt middel identifisert som Losurf 300. Reagensrørene ble
forseglet med en teflonfødret skrukork og ble plassert i et
roterende flaskeapparat innstilt ved 50 omdr/min og de ble
holdt ved 65°C. En 1 ml prøve ble fjernet fra hvert reagens-
rør ved 1, 2, 4, 6, og 10 timer. Friske 1 ml aliquoter av
35 oppløsningsmediet ble tilsatt til hvert reagensrør for å
erstatte det fjernede volumet. Prøvene ble analysert med
henblikk på ammoniuminnhold ved bruk av en ammoniumion-

selektiv elektrode (Orion modell 95-12 ammoniumavfølings-
elektrode) forbundet med en ionemåler (Orion modell 811
ionemåler). Prøvene ble analysert umiddelbart etter fjerning
fra reagensrørene. Resultatene er angitt i figur 1 som angir
prosentandelen av frigjort ammoniumpersulfat som en funksjon
av tiden for testen. Resultatene som er angitt på figur 1
illustrerer klart den regulerte diffusjon av bryteren fra den
innkapslede materialet.

10 EKSEMPEL VI

For å illustrere frigjøringsmetoden for bryteren fra det
innkapslede materialet under forhøyede temperatur- og
trykkbetingelser slik situasjonen er i en underjordisk
formasjon, ble følgende test utført.

En enkelt partikkel av det innkapslede materialet ble anbragt
i en anskueliggjøringscelle av rustfritt stål med topp- og
bunnvinduer og som kunne opereres ved forhøyet temperatur og
trykk. Partikkelen ble suspendert i cellens midtre del på et
objektglass. Cellen ble belyst med en 100 watt kvarts-
halogenlyskilde benyttet på en transmittert måte. Et Olympus
Stereoscope SZ 60-mikroskop ble benyttet for å observere
partikkelen av innkapslet bryter under testen ved en 50 x
forstørrelse. Cellen ble fylt med en oppløsning omfattende 5
% kaliumiodid i deionisert vann. Kaliumiodidet reagerer med
persulfatet ved kontakt og gir en brun farge hvilket således
tilveiebringer en visuell indikator på kontakt med persulfat.
Cellen ble satt under trykk til 1,38 MPa manometertrykk og
oppvarmet til en temperatur på $82^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ med en elektrisk
varmeplate ved bruk av en termoelementprobe inne i cellen og
en programmerbar Eurotherm-regulator. Temperaturen øket i
cellen fra omgivelsestemperatur (ca 27°C) til 82°C ved en
hastighet på ca 4°C pr minutt og sluttemperaturen ble oppnådd
etter ca 15 minutter. Partikkelen i cellen ble deretter
observert og observasjoner ble registrert ved begynnelsen og

ved 30 minutters intervaller i 4-6 timer. Observasjonene er angitt i nedenstående tabell VI.

TABELL VI - test 1

5

10

15

20

25

Tid, timer	Observasjon
0	partikkel viser seg som et klart, transparent, svakt kantet, flekket krystall
30	partikkel viser seg som ensartet lysebrun og viser svak avrunding av belegg, intet synlig brudd
60	partikkel har utseende av middels brun, oppløsning i området av partikkel blir svakt brun, intet synlig brudd
90	partikkel blir mer brun i farge, diameter øket med ca 7 %, intet synlig brudd
120	partikkel blir fremdeles mørkere, oppløsning blir mer brunaktig, partikkel mer sfærisk med diameterøkning på ca 5 %, intet synlig brudd
150	partikkel meget mørkfarget, nesten opak, med meget sfærisk form og diameterøkning på ca 8 %
180	partikkel meget mørkfarget og oppløsning mye mørkere, intet brudd
210	partikkel opak, ingen synlig økning i størrelse, oppløsning blir stadig mer brunfarget, intet brudd
240	partikkel opak, ingen endringer fra 210 min.

30 Testen ble gjentatt med en annen vilkårlig valgt partikkel med et utseende lik det til den første partikkelen.

35

TABELL VI - Test 2

Tid, min.	Observasjon
0	partikkel har et klart utseende med flekket belegg på krystall
30	partikkel lysebrun i farge, ingen endring i størrelse
60	partikkel mørkere, ingen endring i størrelse, intet brudd i belegg
90	partikkel har blitt mørkere brun, diameter øket med ca 5 % etterhvert som partikkelen blir mer sfærisk, oppløsning omkring partikkel blir brunfarget
120	partikkel mørkner fremdeles, diameter uendret, mørkfarget oppløsning utsondres langsomt fra minst to steder på partikkelen og i oppløsning, omgivende oppløsning får en mer brunaktig farge, intet synlig brudd
150	partikkel opak, diameter uendret, forsetter å utsondre brunaktig oppløsning fra steder på partikkel, oppløsning blir mørkere, intet brudd
180	partikkel er opak, oppløsning mørkner fremdeles.
210	partikkel opak, oppløsning mørkner fremdeles, diameter uendret, intet brudd
240	partikkel og oppløsning uendret
270	partikkel og oppløsning uendret
300	partikkel og oppløsning uendret
330	partikkel og oppløsning uendret
360	partikkel og oppløsning uendret

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for bryting av et vandig fraktureringsfluid, k a r a k t e r i s e r t v e d føring av nevnte vandige fraktureringsfluid i kontakt med en innkapslet bryter, hvor den innkapslede bryteren innbefatter en i vandig fluid oppløselig bryter for nevnte fraktureringsfluid innkapslet i en membran som innbefatter et delvis hydrolysert akrylmateriale tverrbundet med enten en aziridinprepolymer eller et karbodiimid, hvilken membran har ufullkommenheter skapt ved tilsetedeaværelsen av en effektiv mengde i membranen av partikkelformig materiale av en størrelse på over 1 μm , gjennom hvilke ufullkommenheter et vandig fluid kan diffundere slik at et vandig fluid i nevnte fraktureringsfluid kan diffundere gjennom membranen, oppløse i det minste en del av bryteren og diffundere utover fra den innkapslede bryteren til kontakt med og bryting av fraktureringsfluidet som er i kontakt dermed.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at membranen forblir intakt under frigjøringen av en del av bryteren.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bryteren innbefatter i det minste et materiale valgt fra gruppen av natriumpersulfat, ammoniumpersulfat, kaliumpersulfat, sitronsyre, fumarsyre, hemicellulaseenzym og perborater.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte partikkelformige materiale av mikrometerstørrelse har en midlere partikkeldiameter fra 2 til 3 μm og omfatter silisiumdioksyd.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at i det minste en del av nevnte materiale av mikrometerstørrelse har en partikkelstørrelse i området fra 1 til 15 μm .

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at aziridinprepolymeren innbefatter pentaerytritol-tris- $[\beta$ -(aziridiny)propionat].

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at aziridinprepolymeren er tilstede i en mengde fra 2,5 til 3,5 vekt-% av nevnte delvis hydrolyserte akrylmateriale og partikkelformig materiale av mikrometerstørrelse.

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at aziridinprepolymeren er tilstede i en mengde fra 0,5 til 10 vekt-% av nevnte delvis hydrolyserte akrylmateriale og det partikkelformige materiale av mikrometerstørrelse.

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at fraktureringsfluidet har en pH-verdi i området fra 2 til 12.

