



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **330381**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C09K 8/32 (2006.01)
B01F 3/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20024768	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.04.04 PCT/US2001/10706
(22)	Inng.dag	2002.10.03	(85)	Videreføringsdag	2002.10.03
(24)	Løpedag	2001.04.04	(30)	Prioritet	2000.04.04, US, 542817
(41)	Alm.tilgj	2002.11.26			
(45)	Meddelt	2011.04.04			
(73)	Innehaver	Masi Technologies LLC, 1201 Louisiana Street, Suite 700, US-TX77002 HOUSTON, USA			
(72)	Oppfinner	Julie B M A Morgan, 200 Brideway Drive, Apartment 242, Lafayette, LA 70506, USA			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for å danne gassbobler i oljeaktige væsker, og et brønnborings- og betjeningsfluid
(56)	Anførte publikasjoner	WO 98/36151 A1
(57)	Sammendrag	

Beskrevet er en fremgangsmåte for å danne mikrobobler i oljeaktige væsker som omfatter tilsetning av en silikonolje til den oljeaktige væsken og deretter utsette væsken for mekaniske krefter i nærvær av en gass. Også beskrevet er olje base brønnborings- og betjeningsfluider som har en viskositet ved lav skjærhastighet målt med et Brookfield Viskometer ved 0,5 rpm på minst 10.000 centipoise og som deri har inkorporert mikrobobler dannet ved den beskrevne fremgangsmåte og en fremgangsmåte for å bore en brønn hvor det beskrevne olje base mikrobobleholdige fluid blir sirkulert innen borehullet under boringen.

I samtidig søkte patentsøknad med serie Nr. 09/246.935 innlevert 9. februar, 1999 er det beskrevet oljeaktig base, resirkulerbare, brønnborings- og betjeningsfluider som inneholder kolloidale gass "aphroner" (mikrobobler). Slike fluider omfatter en oljeaktig kontinuerlig fase, én eller flere viskositetsforhøyere som overfører en forhøyet viskositet ved lav skjærhastighet til fluidet på minst 10.000 centipoise, én eller flere "aphron"-dannende overflateaktive midler og "aphroner".

Boken til Felix Sebba med tittel "Foams and Biliquid Foams – Aphrons", John Wiley & Sons, 1987 er en utmerket kilde til fremstillingen og egenskapene til "aphroner" i vandige fluider. "Aphroner" består av en kjerne som ofte er sfærisk med en indre fase, vanligvis væske eller gass, innkapslet i et tynt væskeskall av væsken som utgjør den kontinuerlige fase. Dette skallet inneholder molekyler av overflateaktivt middel som er slik posisjonert at de produserer en effektiv barriere mot koalescens med "aphroner" i nabostilling.

Oppsummering av oppfinnelsen

Oppfinneren har nå funnet at gassbobler og mikrobobler kan dannes i oljeaktige væsker ved å inkorporere silikonolje og kapsle inn en gass i den oljeaktige væsken.

Derfor, er det et formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for å inkorporere mikrobobler inn i oljeaktige væsker.

Det er et annet formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe olje base brønnborings- og betjeningsfluider som inneholder mikrobobler.

Det er enda et annet formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for å bore en brønn hvor det nye borefluidet ifølge foreliggende oppfinnelse blir anvendt som det resirkulerbare borefluid.

I et første aspekt tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for å danne gassbobler i oljeaktige væsker, som kjennetegnes ved at den omfatter tilsetning av en silikonolje til den oljeaktige væsken og deretter utsette den oljeaktige væsken for mekaniske krefter i nærvær av en gass.

I et andre aspekt av oppfinnelsen tilveiebringes et brønnborings og betjeningsfluid som omfatter en oljeaktig væske, en silikonolje og mikrobobler.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for boring eller betjening av et borehull i en underjordisk formasjon hvor et bore- eller betjeningsfluid sirkuleres i borehullet, som omfatter anvendelse av bore- eller betjeningsfluidet ifølge oppfinnelsen.

5 Mens oppfinnelsen kan utsettes for forskjellige modifikasjoner og alternative former, vil spesifikke utførelsesformer være beskrevet i detalj og vist eksempelvis under. Det skal imidlertid forstås at det ikke er ment å begrense oppfinnelsen til de spesielle formene som er beskrevet, men heller at oppfinnelsen skal dekke alle modifikasjoner og alternativer som faller innen omfanget av foreliggende oppfinnelse som uttrykt i de medfølgende krav.

Foretrukne utførelsesformer av foreliggende oppfinnelse

I dens bredeste aspekter omhandler foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for å inkorporere mikrobobler i oljeaktige væsker fortrinnsvis for anvendelse som oljebase brønnboring- og betjeningsfluider (nedenfor noen ganger referert til som "OBWDAS" fluid).
15

Fremgangsmåten omfatter tilsetning av en silikonolje til den oljeaktige væsken og deretter utsette den silikonoljeholdige oljeaktige væsken for mekaniske krefter i nærvær av en gassformig fase. Den grunnleggende oljeaktige væsken kan være hvilken som helst organisk, vannuløselig væske som kan være viskositetsforhøyet i ønsket grad. Eksempler på oljeaktige væsker kjent på området omfatter petroleumsoljer eller fraksjoner derav, vegetabiliske oljer og forskjellige syntetiske organiske væsker slik som olefiner (alfa og indre umetning), oligomerer av umettede hydrokarboner, karboksylsyreestere, fosforsyreestere, etere, polyalkylenglykoler, diglymer, acetaler og lignende.
20

25 Mikrobobler blir dannet i den oljeaktige væsken ved å innføre en silikonolje i den oljeaktige væsken og deretter utsette den silikonholdige oljeaktige væsken for mekaniske krefter i nærvær av en gassformig fase for å danne mikroboblene.

Mikroboblene kan dannes ved metoder kjent på området. I tillegg til metodene beskrevet av Felix Sebba i boken det er referert til tidligere, er fremgangsmåter beskrevet i Michelsen et al. U.S. Patent nr. 5.314.644, Yoon et al. U.S. Patent nr. 5.397.001, Kolaini U.S. Patent nr. 5.783.118, Wheatley et al. U.S.
30

Patent nr. 5.352.436, og U. S. Patenter No. 4.162.970; 4.112.025; 4.717.515; 4.304.740; og 3.671.022.

Blanding ved høye skjærkrefter hvor en virvel dannes i nærvær av en gass vil "fange" gassbobler i den silikonholdige oljeaktig væsken.

5 Blanding hvor den silikonholdige oljeaktige væsken blir pumpet gjennom en åpning i nærvær av en gass hvor væsken blir underkastet et stort trykkfall på minst 34,5 bar (500 psi), så som fra 34,5 til 345 bar (500 til 5000 psi) eller mer, vil generere mikrobobler i den oljeaktige væsken.

10 Når den silikonholdige oljeaktige væsken blir anvendt som et brønnborings- og betjeningsfluid, vil mikrobobler også produseres av trykkfallet og kavitasjonen ettersom fluidet pumpes gjennom borkronen.

Gassen anvendt for å skape mikroboblene kan være hvilken som helst gass som ikke er særlig løselig i den oljeaktige væsken. Således kan gassen være luft, nitrogen, karbondioksid og lignende, som omfatter luft innkapslet i fluidet under
15 blanding.

Silikonoljene som er anvendelige i oppfinnelsen er velkjent på området og tilgjengelig kommersielt fra selskaper som GE Silicones, HULS AMERICA, INC., DOW CORNING og CK WITCO. Silikonoljene er i hovedsak siloksanpolymerer som har en ryggrad av Si-O bindinger. Dimetyl silikonfluider, dvs. polydimetylsiloksaner, er tilgjengelig i forskjellige viskositetsgrader fra ca. 0,5 centistoke ved 25°C
20 til ca. 2.500.000 centistoke og har gjennomsnittlige molekylvekter fra ca. 100 til ca. 500.000, fortrinnsvis fra ca. 5 centistoke til ca. 100.000 centistoke. Også tilgjengelig er polydialkylsiloksaner, polydifenylsiloksaner, poly(dimetyl/difenyl)siloksankopolymerer og polymetyl-alkylsiloksaner, så som polymetyloktylsiloksan og polymetyl-
25 oktadekylsiloksan.

Den nødvendige konsentrasjonen av silikonolje er generelt fra ca. 0,5 ppb (0,06 g/cm³) til ca. 20 ppb (2,4 g/cm³), fortrinnsvis fra ca. 1 ppb (0,12 g/cm³) til ca. 10 ppg (1,2 g/cm³). En indikasjon på det dannede volumet av mikrobobler kan oppnås ved å bestemme densitetsreduksjonen som forekommer etter å ha dannet
30 mikroboblene i fluidet. Skumming av fluidet, hvilket er uønsket, kan forekomme hvis konsentrasjonen av silikonolje er for høy. Vi har bestemt at konsentrasjonen av silikonolje kan økes, uten noen ugunstig effekt på fluidet, ettersom LSRV øker. Således er konsentrasjonen av silikonolje, som kan bestemmes ved rutinetester,

den mengden som er nødvendig for å danne tilstrekkelig mikrobobler, som gir densitetsreduksjonen ønsket men som fortrinnsvis er utilstrekkelig til å danne et langvarig skum på overflaten av fluidet. Konsentrasjonen av "aphroner" i fluidet er fortrinnsvis fra ca. 5% på volumbasis til ca. 25%, mest foretrukket fra ca. 5% til ca. 20% på volumbasis.

Fluidenes densitet kan reguleres, ettersom det er nødvendig, ved tilsetningen av vektmaterialer eller tilsetningen av oppløselige salter til fluidene som er velkjent på området. Fortrinnsvis blir vektmaterialer tilsatt fluidet før dannelse eller innføring av mikrobobler deri, således justeres den endelige densitet av det mikrobobleholdige fluid til den ønskede densitet ved konsentrasjonen av mikrobobler deri.

Som angitt, skulle konsentrasjonen av mikrobobler i fluidet være mindre enn ca. 25% på volumbasis ved atmosfærisk trykk. Imidlertid, ved sirkulasjon av fluidet i et borehull, antas det at volumet av mikroboblene reduseres ettersom det hydrostatiske trykket av fluidet øker. Mikroboblene kan faktisk komprimeres i størrelse til nesten null volum avhengig av dybden av borehullet. Den målte densiteten under trykk skulle være meget nær densiteten av fluidet uten noen mikrobobler. Mikroboblene forsvinner imidlertid ikke. De er fortsatt til stede og ytterligere mikrobobler vil dannes ved overflaten av borspissen på grunn av trykkfallet og kavitasjonen. Mikroboblene er ekstremt små, har meget høyt overflateareal og er meget strømførende.

Så snart fluidet forlater borspissen og begynner å støtte ringrommet, begynner det å forekomme noe trykkfall, og mikroboblene vil begynne å ekspandere. Ettersom fluidet beveger seg opp borehullet og det møter et tap til formasjonen, blir mikroboblene filtrert inn i poreåpningene, mikrofrakturere eller soner for andre tapstyper. Disse tapssonene er områder hvor trykkfall forekommer. Mikroboblene i disse tapssoner ekspanderer deretter og pakker seg sammen og forseglar således tapssonene. "% mikrobobler på volumbasis" i disse mikroomgivelsene er meget variable og vil avhenge av de spesifikke trykk og trykkfall innen tapssonene. Således er det antatt at mikroomgivelsenes densitet er fullstendig forskjellig fra densiteten til fluidet i borehullet.

Densitetsreduksjonen ved atmosfærisk trykk som forekommer ved å fange inn opptil ca. 25% på volumbasis av en gass i fluidene ifølge foreliggende oppfin-

nelse er tilstrekkelig til å gi mengden av mikrobobler som er nødvendig i borehullet mens en tillater at fluidet er resirkulerbart uten å forårsake pumpeproblemer.

I tillegg kan fluidet inneholde andre funksjonelle materialer kjent på området så som emulgeringsmidler, fuktmidler og lignende.

5 Uten å være begrenset ved dette, det er antatt at mikroboblene til stede i fluidet effektivt forsegler formasjonen under boring eller brønn betjeningsoperasjoner og slik forhindrer for høye tap av fluid til formasjonene som blir boret eller betjent.

10 Fluidene ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes i konvensjonelle bore- og brønnbetjeningsoperasjoner som utføres innen området. Derfor, ved boring av en olje og/eller gassbrønn blir fluidet sirkulert fra overflaten, ned borerøret, rørspiralen eller lignende gjennom borspissen og opp ringrommet mellom bore-
røret og sidene av borehullet tilbake til overflaten. Mikroboblene i fluidet forsegler borehulloverflaten og forhindrer tap av for store fluidmengder til formasjonene som
15 blir boret.

Det er foretrukket at det mikrobobleholdige fluid ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes i en boreprosess hvor borekronen er en kaviterende væske jet assistert borekrone. Eksempler på kaviterende væske jet assisterte borekroner er angitt i Johnson, Jr. et al. U.S. Patent nr. 4.262.757 og Johnson, Jr. et al. U.S.
20 Patent nr. 4.391.339. Fortrinnsvis omfatter den kaviterende jetdysen i den kaviterende væske jet assisterte borekronen en plugg båret i en sentral stilling som senker trykket til det trykksatte borefluidet slik at kavitasjonsbobler dannes i fluidet. Se for eksempel Henshaw U.S. Patent nr. 5.086.974 og Henshaw U.S. Patent nr. 5.217.163.

25 Tilsvarende, kan fluidene ifølge foreliggende oppfinnelse være i brønnbetjeningsoperasjoner slik som kompletteringsoperasjoner, utbedringsoperasjoner, sandkontrolloperasjoner, "frac pack" operasjoner og lignende. Fluidene kan anvendes som piller (spotting fluid) for å frigjøre rør og verktøy som er fast i filterkaken på sidene til et borehull ved differensiell klebing (sticking).

30 Stabiliteten til mikroboblene i den oljeaktige væsken kan økes ved å øke viskositeten til den oljeaktige væsken, fortrinnsvis viskositeten ved lav skjærhastighet (under noen ganger referert til som "LSRV"). LSRV for formålene ifølge foreliggende oppfinnelse er viskositeten målt på et Brookfield viskometer ved skjær-

hastigheter mindre enn ca. 1 sek^{-1} , så som ved 0,3 til 0,5 rpm. LSRV-ene til den mikrobobleholdige oljeaktige væsken skulle være minst 10.000 centipoise, fortrinnsvis minst ca. 20.000 centipoise og mest foretrukket minst ca. 40.000 centipoise. Siden stabiliteten til mikroboblene blir forbedret ettersom LSRV øker, kan en LSRV på mange hundre tusen være ønsket.

Viskositeten til den oljeaktige væsken kan økes med forskjellige viskositetsforhøyere/skumherdere slik som organofile leirer, kolloidale skummede silikaer, harpikser, polymerer, dimersyrer, fettsyreaminsalter av anioniske polysakkarider, fettsyresalter av kationiske polysakkarider, olje-dispergerbare/oppløselige latex-type produkter og blandinger derav som er kjent på området.

De organofile leirer anvendelige som viskositetsforhøyere for å øke LSRV til de oljeaktige fluidene ifølge foreliggende oppfinnelse er velkjent på området. De omfatter reaksjonsprodukter eller organiske oniumforbindelser med naturlig forekommende eller syntetiske leirer. Leireandelen av de organofile leire skumherdere er krystallinske, komplekse uorganiske silikater, den nøyaktige fremstilling av disse kan ikke være nøyaktig definert siden de varierer sterkt fra én naturlig kilde til en annen. Imidlertid, kan disse leirene beskrives som komplekse, uorganiske silikater, så som aluminiumsilikater og magnesiumsilikater, som i tillegg til den komplekse silikatgitterstrukturen inneholder varierende mengder av kation-utskiftbare ioner, så som kalsium, magnesium og natrium. Hydrofile leirer som er foretrukket i foreliggende oppfinnelse er de vannsvellende bentonittleirene, så som montmorillonitt, hektoritt, saponitt og spesielt bentonittleire fra Wyoming som inneholder utskiftbare natriumioner. Attapulgittleire og saponittleire kan også anvendes som leiredelen av den organofile leiren. Leirene kan anvendes i uren form som sådan eller kan renses ved sentrifugering av en vandig oppslemning av leiren.

De organiske oniumforbindelsene omsatt med bentonittleirene er ønskelig sure salter av primære, sekundære og tertiære aminer, fortrinnsvis kvaternære ammonium-forbindelser. Oniumforbindelsene skulle inneholde minst én alkyl, alkyliden eller alkylidien rest som har minst ti karbonatomer, fortrinnsvis ca. 16 til 22 karbonatomer. Typiske kvaternære ammonium-forbindelser er dimetyl dihydrogenert talg ammoniumklorid, trimetyl hydrogenert talg ammoniumklorid, dimetylbenzyl oktadekyl ammoniumklorid og metylbenzyl dioktodekyl ammoniumklorid. Et ty-

pisk syresalt av et amin er syresaltet av kokosamin. Andre organiske oniumforbindelser, så som organiske fosfoniumforbindelser, kan anvendes. Organisk modifisert leirer og deres fremstilling er mer fullstendig beskrevet i U.S. Pat. Nr. 2.531.427; 2.531.812; 2.966.506; 3.929.849; 4.287.086; 4.105.578.

5 Den foretrukne organofile leirer for anvendelse i borefluidene ifølge foreliggende oppfinnelse er dimetyldihydrogenert talg ammonium bentonitt, dimetylbenzyl-hydrogenert talg ammonium bentonitt og metylbenzyldihydrogenert talg ammonium bentonitt.

10 Schumat et al. U.S. Patent nr. 5.021.170, inntatt her ved referanse, beskriver at et sulfonert, etylen/propylen/5-fenyl-2-norboren terpolymer (EPDM polymer) og en organofil leire viskositetsforhøyer synergistisk øker viskositeten og suspensjonskarakteristika til invert emulsjon borefluider, spesielt slike fluider som har et lavt innhold av aromatisk hydrokarbon som den oljeaktige væskefasen. EPDM polymeren er generelt beskrevet i U.S. Patent nr. 4.442.011.

15 Grunnleggende, har EPDM polymerene ca. 5 til ca. 30 milliekvivalenter sulfonatgrupper pr. hundre gram av den sulfonerte polymeren, hvor den sulfonerte gruppe blir nøytralisert med et metallisk kation eller et amin eller ammonium motion. EPDM polymerene har ca. 0,5 til ca. 20 vekt% fenylnorboren eller fortrinnsvis ca. 1 til ca. 10%, mest foretrukket ca. 2 til ca. 8%. Den foretrukne polymerer
20 inneholder ca. 10 til ca. 80 vekt% etylen og ca. 1 til ca. 10 vekt% 5-fenyl-2-norboren monomer, polymerbalansen er propylen. Fortrinnsvis inneholder polymeren fra ca. 30 til ca. 70 vekt% etylen, f.eks. 50 vektprosent og 2 til ca. 8% fenyl-2-norboren monomer, f.eks. 5,0 vektprosent.

25 En typisk etylen/propylen/5-fenyl-2-norboren terpolymer har en Mooney viskositet (ML, 1+8, 100°C (212°F)) på ca. 16 og har et etyleninnhold på ca. 50 vektprosent og et 5-fenyl-2-norboren innhold på ca. 5 vektprosent.

30 Terpolymerene har en tallgjennomsnittlig molekylvekt (Mn), som målt ved Gel Permeerings Kromatografi (GPC), på ca. 5.000 til ca. 300.000, mer foretrukket ca. 10.000 til ca. 80.000. Mooney viskositeten til terpolymeren er ca. 5 til ca. 90, mer foretrukket ca. 10 til ca. 80, mest foretrukket ca. 15 til ca. 50.

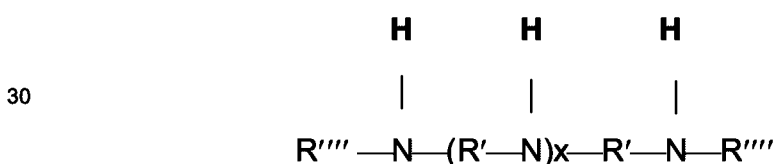
Geleringsmidlet omfattet av terpolymeren og leiren vil generelt være til stede i borefluidet i en mengde på fra ca. 1,43 g/l til ca. 28,5 g/l (0,5 pounds til ca. 10 pounds pr. 42 gallon barrel (ppb)) fluid.

Oehler et al. U.S. Patent nr. 4.816.551 beskriver at visse amidharpikser gir mer skjærfortynnende fluider med forbedret tiksotropisitet i fluider som inneholder en organofil leire viskositetsforhøyer, spesielt i mineraloljer med lav viskositet. Amidharpiksene er reaksjonsproduktene av en dibasisk dimerisert eller trimerisert fettsyre, et dialkanolamin og et dialkylpolyamin.

Dibasiske syrer kan være dimeriserte fettsyrer, kommersielle produkter fremstilt ved dimerisering av umettede fettsyrer som inneholder minst 8, fortrinnsvis ca. 10 eller mer til ca. 18 karbonatomer, omfattende 9-dodekan(cis), 9-tetradodekan(cis), 9-oktadekan(cis), oktadekatetrasyrer og lignende. Det typiske molekylet ville inneholde to karboksylgrupper og ca. 36 karbonatomer i en forgrenet konfigurasjon. Den dibasiske trimeriserte fettsyren som også er et kommersielt materiale og tilsvarende fremstilt, som inneholder ca. 54 karbonatomer, kan anvendes hvis minst én av karboksylgruppene er blokkert eller gjort inaktiv ved å være i form av en estergruppe, et salt og lignende, dvs. den trimeriserte fettsyre som anvendt i foreliggende oppfinnelse er en dibasisk syre. Blandinger av dimeriserte syrer og trimeriserte syrer kan anvendes.

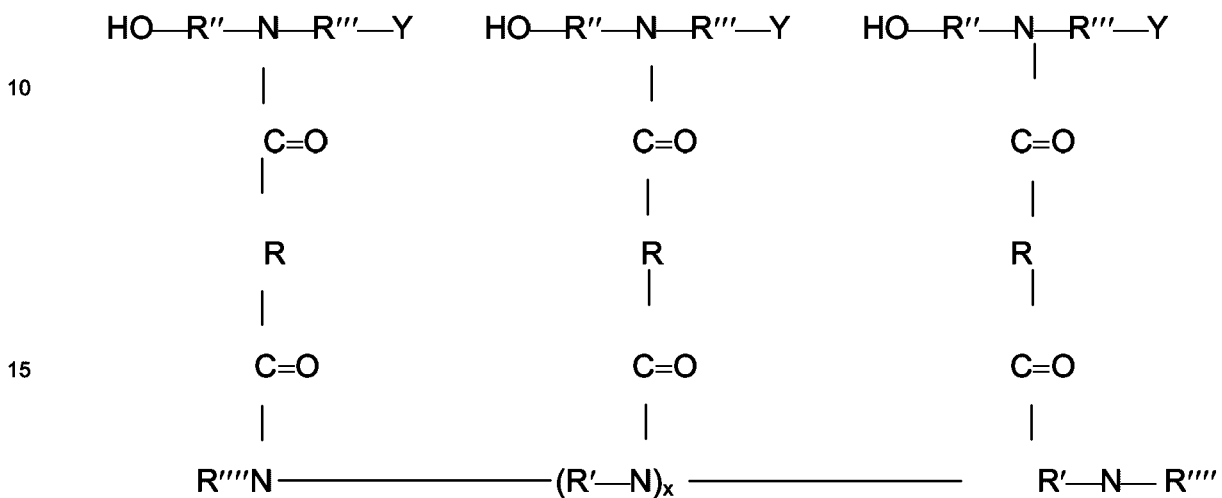
Dialkanolaminene omfatter hydroksyalkylaminer, for eksempel materialer hvor alkanolgruppene inneholder 1 til 6 karbonatomer, fortrinnsvis 2 til 4 karbonatomer; omfattende for eksempel dietanolamin, di-n-propanolamin, di-iso-propanolamin, dibutanolamin, dipentanolamin, diheksanolamin og lignende og kombinasjoner derav. Foretrukket er dietanolamin og dipropanolamin. Alkyl hydroksyalkyl-aminer som omfatter etylhydroksyetylamin, propylhydroksyetylamin, butylhydroksy-propyl amin og lignende kan også anvendes.

Polyalkylen polyaminene omfatter materialer hvor alkylengruppene inneholder omkring 1 til 6 karbonatomer, fortrinnsvis 2 til 4 karbonatomer: "poly" angir et helt tall fra ca. 2 til 20 og minst 3 nitrogenatomer. Disse materialene kan representeres ved den generelle formel



5 hvor R' er en alkylengruppe inneholdende 1 til 6 karbonatomer, R'''' er hydrogen eller en alkylgruppe inneholdende 1 til 6 karbonatomer, x er et heltall fra 1 til 20. Typisk anvendelige materialer omfatter dietylentriamin, trietylentetraamin, tetrametylenpentaamin, polyamin HH, polyamin HPA og lignende. Foretrukket er dietylentriamin og trietylentetraamin.

Produktene kan representeres ved den generelle formel

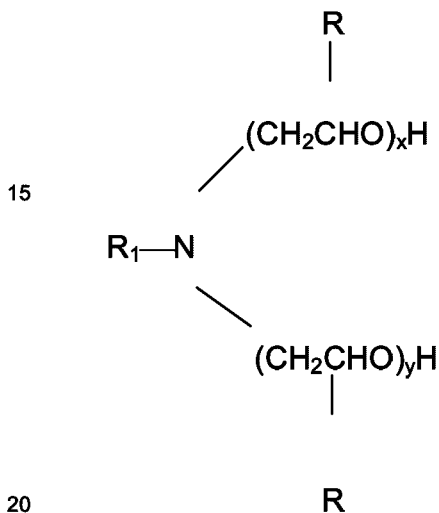


20 hvor R er en alkylengruppe inneholdende 20, fortrinnsvis ca. 30 til 54 karbonatomer; R' er en alkylengruppe inneholdende 1 til 6 karbonatomer, R'' er en alkylengruppe inneholdende 1 til 6 karbonatomer, R''' er en alkylengruppe inneholdende 1 til 6 karbonatomer, R'''' er en direkte bro, kovalent binding, mellom N og Y eller er et hydrogen eller en alkylrest inneholdende 1 til 6 karbonatomer, Y er hydrogen eller hydroksy og x er et heltall fra 1 til 20.

25 Cooperman et al. U.S. Patent nr. 5.710.110 beskriver at 0,01 til ca. 5 vekt% av visse amin additiv reaksjonsprodukter i kombinasjon med ett eller flere reologisk aktive leirebaserte materialer gir forbedrede antisedimenteringsegenskaper for både olje- og invert olje emulsjonsbaserte borefluider. Slike reologisk aktive leirebaserte materialer omfatter organoleirer, bentonitt-type leirer
30 omfattende Wyoming bentonitt, anrikt natrium og kalsium bentonitt og hektoritt og attapulgitt leire. Organoleirer og fremgangsmåter for fremstilling av dem er beskrevet, for eksempel i U.S. Pat. Nr. 5.075.033, 5.130.028 og 5.151.155. Ben-

tonitt-type leirer er kation-utskiftbare leirer beskrevet utførlig og med kjemisk formel i U.S. Pat. Nr. 5.350.562. Bentonitt, en spesielt anvendelig leire for foreliggende oppfinnelse, er beskrevet utførlig i Carr. Industrial Minerals and Rocks. 6th Edition (1994) i et kapittel som heter *Bentonite*, skrevet av Drs. Elzea og Murray ved Indiana University. Attapulgittleirer er velkjente naturlige leirer som har kationbytterkapasitet men av en lavere mengde enn bentonitt-type leirer så som bentonitt og hektoritt.

Amin additiv reaksjonsproduktene omfatter ett eller flere reaksjonsprodukter av én eller flere polyalkoksylerete alifatiske aminoforbindelser som har en kjemisk struktur representert ved den følgende formel:



hvor R_1 er en lineær alkylgruppe avledet fra fettkilder som har 12 til 18 karbonatomer, R er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, metyl og etyl, både x og y er minst 1 og summen av x+y er fra 2 til 15 og én eller flere organiske forbindelser valgt fra gruppen bestående av maleinsyreanhydrid, ftalsyreanhydrid og blandinger derav.

En økning i anti-sedimenteringsegenskaper blir oppnådd fra denne blandingkombinasjonen innen brede områder av forhold mellom aminer og reologisk aktiv leire. Alternative måter å fremstille et borefluid ifølge foreliggende oppfinnelse på, er å tilsette slik kationbyttbar leirebasert materiale til borefluidet separat fra ovennevnte aminreaksjonsprodukter, å tilsette aminadditivet til borefluidet når fluidet anvendes til å bore gjennom områder som inneholder reologisk aktive leirer

eller å tilsette aminet alene hvis borefluidet allerede inneholder slike leire-baserte materialer.

Eksempler på polymerer som er anvendelige som viskositetsforhøyere i fluidet ifølge foreliggende oppfinnelse er angitt i de følgende referanser.

5 Peiffer et al. U.S. Statutory Invention Registration No. H837, inntatt her ved referanse, beskriver anvendelse av et vannuløselig, hydrokarbonløselig polymer kompleks dannet fra en sulfonert (anionisk) polymer og en vannuløselig vinyl pyridin (kationisk) polymer som en viskositetsforhøyer for oljebaserte boreslam.

10 Peiffer et al. U.S. Patent nr. 4.978.461 beskriver anvendelse av en termoplastisk terpolymer av p-metylstyren/metall nøytralisert styren sulfonat/styren som viskositetsforhøyende midler for oljebaserte boreslam.

15 Patel et al. U.S. Patent nr. 4.740.319 beskriver anvendelse av gitterstrukturer som omfatter en polymer som er reaksjonsproduktet av en første monomer valgt fra gruppen bestående av styren, butadien, isopren og blandinger derav og en andre funksjonell monomer som inneholder en rest valgt fra gruppen bestående av amid, amin, sulfonat, karboksylsyre, dikarboksylsyre og kombinasjoner derav, forutsatt at minst én av de funksjonelle monomerer er et nitrogenholdig materiale valgt fra gruppen bestående av amider og aminer.

20 Turner et al. U.S. Patent nr. 4.425.461 beskriver anvendelse av en blanding av en vannuløselig nøytralisert sulfonert termoplastisk polymer og en vannuløselig nøytralisert sulfonert elastomer polymer som viskositetsforhøyende midler for oljebaserte boreslam.

Kommersielt tilgjengelige polymerer omfatter HYBUILD™ 201 (BP Chemicals), HYVIS™ (Unocal) og andre.

25 I tillegg til silikonoljen, kan de mikrobobleholdige oljeaktige fluider ifølge foreliggende oppfinnelse inneholde overflateaktive midler slik som de beskrevet i samtidig søkte U.S. patentsøknad med serienr. 09/246,935 innlevert 9. februar, 1999. Det overflateaktive midlet kan også ha én eller flere stabiliseringsmidler inkorporert deri, så som alkylalkoholer, fettsyre alkanolamider og alkyl betainer. Generelt vil alkylkjeden inneholde fra ca. 10 til ca. 18 karbonatomer. Det "aphron-dannende" overflateaktive middel kan være anionisk, ikke-ionisk eller kationisk
30 avhengig av kompatibilitet med viskositetsforhøyerer.

Fluorsurfaktantene omfatter, men er ikke begrenset til, (i) fluorerte telomere, (ii) amfotere fluorsurfaktanter, (iii) polyfluorert aminoksid, (iv) fluoralkyletyltio polyakrylamider, (v) perfluoralkyletyltiopolyakrylamider, (vi) derivater av 1-propanaminium, 2-hydroksey-N,N,N-trimetyl-3-gamma-omega-perfluor-(C₆-C₂₀-alkyl) tio, klorid, (vii) fluoralkyl natrium sulfonat og (viii) natriumsalter av 1-propansulfonsyre, 2-metyl-, 2-[[1-okso-3[gamma,-omega, -perfluor-C₁₆-C₂₆-alkyl) tio} propyl] amino} derivat.

En spesielt foretrukket fluorsurfaktant er en blanding av fluoralifatiske polymere estere solgt av 3M Company under handelsnavnet FLUORAD™ FC 740.

D'Arrigo U.S. Patent nr. 4.684.479 beskriver surfaktantblandinger omfattende (a) et medlem valgt fra gruppen bestående av glyserolmonoestere av mettede karboksylsyrer inneholdende fra ca. 10 til ca. 18 karbonatomer og alifatiske alkoholer inneholdende fra ca. 10 til ca. 18 karbonatomer; (b) en sterol-aromatisk syreester; (c) et medlem valgt fra gruppen bestående av steroler, terpener, gallesyrer og alkalimetallsalter av gallesyrer; (d) et medlem valgt fra gruppen bestående av sterolestere av alifatiske syrer inneholdende fra 1 til ca. 18 karbonatomer; sterolestere av sukkersyrer; estere av sukkersyrer og alifatiske alkoholer inneholdende fra ca. 10 til ca. 18 karbonatomer; estere av sukkere og alifatiske syrer inneholdende fra ca. 10 til ca. 18 karbonatomer; sukkersyrer; saponiner; og sapogeniner; og (e) et medlem valgt fra gruppen bestående av glyserol, glyserol di- eller triestere av alifatiske syrer inneholdende fra ca. 10 til ca. 18 karbonatomer og alifatiske alkoholer inneholdende fra ca. 10 til ca. 18 karbonatomer; nevnte komponenter er til stede i blandingen i et vektforhold a:b:c:d:e på 2-4:0,5-1,5:0,5-1,5:0-1,5:0-1,5.

Som angitt, er de mikrobobleholdige oljeaktige væskene ifølge foreliggende oppfinnelse anvendelige som olje og gass brønnborings- og betjeningsfluider. Eventuelt, kan OBWDAS fluidene inneholde vann som en dispergert fase, forskjellige emulgeringsmidler, fuktemidler, fuktemidler, tetningstilsats, vannopløselig salter og lignende som er kjent på området.

De følgende eksempler er presentert for å demonstrere oppfinnelsen men må ikke anses som begrensende for omfanget av foreliggende oppfinnelse. De evaluerte silikonoljer er som følger: polydimetylsiloksan som har nominal viskositeter på 1.000, 10.000 eller 100.000 centistoke. Forkortelser anvendt i tabellen

eller denne spesifikasjonen er som følger: cp = centipoise; g = gram; ml = milliliter; cm^3 = kubikkcentimeter; v = volt; OS = utenfor skala, >2000 v; sec = sekunder; ppb = pund pr. fat (2,85 g/l); min - minutter; rpm = omdreininger pr. minutt; ctsk = centistoke; ppg = pund pr. gallon (120 g/l); LSRV = viskositet ved lav skjærhastighet målt på et Brookfield Viskometer ved 0,3 - 0,5 rpm. Fann Reologien ble bestemt ved omgivelsestemperatur (22°C) ved anvendelse av fremgangsmåten gitt i "the American Petroleum Institute Bulletin RP13-B".

Eksempel 1

Fluidene ble fremstilt ved å blande sammen på en blander med høy skjærkraft 340 ml Iso-Teq indre olefinolje, 9,3 g VEN-GEL 420 organofil attapulgitt, 4,3 g Clayton II organofil bentonitt, 1,4 g propylenkarbonat, 2,0 g aluminiumstearat, 10 ml vann og konsentrasjonen av silikonoljene angitt i Tabell I. Etter avkjøling til omgivelsestemperatur ble Brookfield og Fann reologiene oppnådd. Fluidene ble deretter varmrullet ved 85°C (185°F) i 16 timer, avkjølt og Brookfield og Fann reologiene, emulsjonsstabilitet og densitet før og etter blanding ble oppnådd. Den %-vise reduksjon i densitet, som er et mål for konsentrasjonen av mikrobobler i fluidene, ble beregnet som følger:

$$\% \text{ - vis reduksjon i Densitet} = 100 \cdot \frac{\text{Densitet før blanding} - \text{Densitet etter blanding}}{\text{Densitet før blanding}}$$

Tabell I

Alle fluidene inneholder 350 ml Iso-Teq Oil, 9,3 g VEN-GEL 420 organofil attapulgitt, 4,3 g CLAYTONE II organofil bentonitt, 1,4 g propylenkarbonat, 2,0 g aluminiumstearat, 10 ml vann og konsentrasjonen av silikonolje gitt i tabellen

<u>Fluid</u>	<u>I-1</u>	<u>I-2</u>	<u>I-3</u>	<u>I-4</u>	<u>I-5</u>	<u>I-6</u>	<u>I-7</u>	<u>I-8</u>
Silikonolje viskositet, ctsk ($\times 10^{-3}$)	1	1	1	10	100	100	100	100
Silikonolje	2	3	4	3	1	2	3	4
BEGYNNENDE REOLOGI								
Brookfield reologi								
0,3 rpm ($\times 10^{-3}$), cp	46	52	82,7	58	103	82	44,7	70,7

0,5 rpm ($\times 10^{-3}$), cp	30,8	36,4	59,6	32,4	47,6	47,6	28,8	52,8
100 rpm, cp	444	310	528	234	444	496	414	416
Fann reologi								
600 rpm	55	42	58	39	50	61	56	60
300 rpm	44	32	48	29	40	51	43	49
Plastisk viskositet	11	10	10	10	10	10	13	11
Utbyttepunkt	33	22	38	19	30	41	30	38
VARMRULLET 16 TIMER VED 85°C (185°F)								
Brookfield reologi								
0,3 rpm ($\times 10^{-3}$), cp	115	96,7	106	153	125	108	141	94,7
0,5 rpm ($\times 10^{-3}$), cp	72,8	70	75,2	103	68,8	87,2	72	69,2
100 rpm, cp	818	1210	1218	962	932	686	984	956
Fann reologi								
600 rpm	100	99	115	86	91	103	105	117
300 rpm	82	85	98	71	69	80	90	95
Plastisk viskositet	18	14	17	15	22	23	15	22
Flytepunkt	64	71	81	56	47	57	75	73
10 sec. Gel Styrke	53	52	76	45	43	53	60	73
10 min. Gel Styrke	56	48	60	43	52	52	57	50
Emulsjonsstabilitet, v	OS	OS	OS	OS	OS	OS	OS	OS
Densitet (før blanding), ppg [*]	6,6	6,8	6,7	6,8	6,7	6,7	6,7	6,7
Densitet (etter blanding), ppg [*]	5,8	5,5	5,7	5,9	5,7	5,9	5,7	5,8
% Reduksjon i densitet	12,1	19,1	14,9	13,2	14,9	11,9	14,9	13,4

* 1 ppg = 120 g/l.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for å danne gassbobler i oljeaktige væsker, karakterisert ved at den omfatter tilsetning av en silikonolje til den oljeaktige væsken og deretter utsette den oljeaktige væsken for mekaniske krefter i nærvær av en gass.
5
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor silikonoljen velges fra gruppen som består av polydimetylsiloksan, polydialkylsiloksan, polydifenylsiloksan, poly(dimetyl/difenyl)siloksankopolymerer og polymetyl-alkylsiloksan.
10
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor silikonoljen er en polydimetylsiloksan olje som har en nominell viskositet ved 25°C på ca. 0,5 centistoke til ca. 2.500.000 centistoke.
15
4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, hvor den oljeaktige væsken er valgt fra gruppen som består av petroleumsoljer eller fraksjoner derav, alfaolefiner, indre olefiner, oligomerer av umettede hydrokarboner, karboksylsyreestere, fosforsyreestere, etere, polyalkylenglykoler, diglymer, acetaler og blandinger derav.
20
5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4, hvor gassen er valgt fra gruppen bestående av luft, nitrogen, karbondioksid og blandinger derav.
25
6. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, hvor de mekaniske krefter er valgt fra gruppen bestående av blanding av den silikonoljeholdige oljeaktige væsken hvor en virvel blir dannet, pumping av den silikonoljeholdige oljeaktige væsken hvor væsken blir underkastet et trykkfall på minst 34,5 bar (500 psi) og blandinger derav.
30
7. Brønnborings og betjeningsfluid karakterisert ved at det omfatter en oljeaktig væske, en silikonolje og mikrobobler.

8. Fluid ifølge krav 7, hvor silikonoljen velges fra gruppen som består av polydimetylsiloksan, polydialkylsiloksan, polydifenylsiloksan, poly(dimetyl/difenyl)siloksan kopolymer, polymetylalkylsiloksan og blandinger derav.
- 5
9. Fluid ifølge krav 7, hvor silikonoljen er en polydimetylsiloksan olje som har en nominell viskositet ved 25°C på ca. 0,5 centistoke til ca. 2.500.000 centistoke.
10. Fluid ifølge et hvilket som helst av kravene 7 til 9, hvor den oljeaktige væsken er valgt fra gruppen bestående av petroleumsoljer eller fraksjoner derav, alfaolefiner, indre olefiner, oligomerer av umettede hydrokarboner, karboksylsyreestere, fosforsyreestere, etere, polyalkylenglykoler, diglymer, acetaler og blandinger derav.
- 10
11. Fluid ifølge et hvilket som helst av kravene 7 til 10, hvor mikroboblene dannes ved å utsette den silikonoljeholdige oljeaktige væsken for mekaniske krefter.
- 15
12. Fluid ifølge krav 11 hvor de mekaniske krefter er valgt fra gruppen bestående av blanding av den silikonoljeholdige oljeaktige væsken hvor en virvel blir dannet, pumping av den silikonoljeholdige oljeaktige væsken hvor væsken blir underkastet et trykk på minst 34,5 bar (500 psi) og blandinger derav.
- 20
13. Fluid ifølge et hvilket som helst av kravene 7 til 12, som videre omfatter en viskositetsforhøyer hvor fluidets viskositet ved lav skjærhastighet målt med et Brookfield viskosimeter ved 0,5 rpm er minst 20.000 centipoise.
- 25
14. Fluid ifølge krav 13, hvor viskositetsforhøyeren er valgt fra gruppen bestående av organofile leirer, kolloidale røksilikaer, harpikser, polymerer, dimer-syrer, fettsyre aminsalter av anioniske polysakkarider, fettsyresalter av kationiske polysakkarider, oljedispergerbare/oppløselige latex-type produkter og blandinger derav.
- 30

15. Fluid ifølge krav 13 eller 14, hvor fluidets viskositet ved lav skjærhastighet målt med et Brookfield Viskosimeter ved 0,5 rpm er minst 40.000 centipoise.
- 5 16. Fluid ifølge et hvilket som helst av kravene 7 til 15, hvor mikroboblene omfatter mellom ca. 5% til 20% på volumbasis av fluidet.
17. Fluid ifølge et hvilket som helst av kravene 7 til 15, hvor mikroboblene omfatter mindre enn 25% på volumbasis av fluidet.
- 10 18. Fluid ifølge et hvilket som helst av kravene 7 til 17, hvor fluidet kan resirkuleres.
19. Fluid et hvilket som helst av kravene 7 til 18, hvor mikroboblene forhindrer tap av fluidoverskudd til formasjonen.
- 15 20. Fluid ifølge et hvilket som helst av kravene 7 til 18, hvor mikroboblene effektivt forseglar formasjonen.
- 20 21. Fremgangsmåte for boring eller betjening av et borehull i en underjordisk formasjon hvor et bore- eller betjeningsfluid sirkuleres i borehullet, som omfatter: anvendelse av bore- eller betjeningsfluidet ifølge et hvilket som helst av kravene 7 til 20.