

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **201 478 B1**

4(51) C 09 K 7/02
E 21 B 21/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 09 K / 232 711 1	(22)	21 08 81	(45)	08 10 87
				(44)	01 04 87
				(44)	20 07 83

(71) siehe (72)
(72) Heyne, Bruno, Dr Dipl -Phys , 3304 Gommern, Albert Schweitzer-Straße 11, Klipp, Willi, Dipl -Chem , Metze, Jürgen, Dipl -Chem , Scheibe, Peter, Arnold, Manfred, Dr Dipl -Chem , Schicht, Georg, Dr Dipl -Chem , Haubold, Wolfgang, Dr Dipl -Chem , Friedrich, Harald, Dr Dipl -Chem , Steinert, Volker, Dr Dipl Chem , DD

(54) Verfahren zur Stabilisierung von Tiefbohrspulungen

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Stabilisierung von Tiefbohrspülungen durch Zugabe von polymeren Suspensionsstabilisatoren in Mengen von 1–5% auf Basis von Maleinsaureanhydridcopolymeren, die Olefine oder Vinylverbindungen als Comonomere enthalten und als wasserlösliche Polymere in der Alkali- oder Ammoniumsalzform vorliegen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Maleinsaureanhydrid-Copolymere durch Umsetzung der Anhydridgruppen mit Alkoholen der C-Zahlen 1 bis 10 partiell verestert vorliegen und der Veresterungsgrad, bezogen auf Carboxylgruppen, 0,1–0,75 beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Anwendungsgebiet betrifft Bohrspülungen, die zum Durchteufen tiefliegender toniger und salzhaltiger Formationen geeignet sind. Sie bezieht sich auf die Anwendung in Bohrspülungen, insbesondere für wasserbasierte Tiefbohrspülungen zur Stabilisierung der Tonsuspension und zur Regulierung der Filtration bei vorherrschend hohen Sohlentemperaturen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Beim Abteufen tiefer Bohrungen mit anstehenden Salzhorizonten und hohen Gebirgstemperaturen werden an die Bohrspülung hohe Anforderungen gestellt. Waßrige Tonsuspensionen, die für flache Bohrungen bzw. in den oberen Bereichen tiefer Bohrungen zum Einsatz kommen, genügen den Anforderungen in größeren Teufen nicht mehr. Infolge thermischer und Salzeinflüsse kommt es zur Flockung des Tons und zur negativen Veränderung der Spulungseigenschaften. Für die Durchführung von Tiefbohrungen werden zumeist wasserbasierte Rezepturen angewandt, in denen die Tonsuspension durch Zusatz von Schutzkolloiden stabilisiert wird. Zur Anwendung gelangen Stärke und hauptsächlich Celluloseether wie Carboxymethylzellulose. Diese Produkte sind auf Grund ihrer thermischen Instabilität nur bis zu bestimmten Teufen einsetzbar.

Begrenzt wurden bisher Polymere auf der Basis von Acrylsäure und deren Derivate eingeführt, jedoch ist ihre Anwendung infolge der großen Empfindlichkeit gegenüber Hartebildnern des Wassers begrenzt. Die Applikation dieser Polymere kann bis zu Temperaturen von 200°C erfolgen, jedoch fallen schon geringe Mengen von Ca-Ionen das Polyacrylat aus. Polyacrylamide werden bei hohen Temperaturen und pH-Werten zu Polyacrylsäure hydrolysiert.

Die reinen kationenaaktiven Schutzkolloide, wie z. B. Poly-N-vinylcarbonsäureamide, haben bisher keine praktische Bedeutung erlangt, da ihre Anwendung eine Umladung des Suspensionsteilchens zur Folge hat. Es kommt während des Bohrvorganges zur Tonflockung und zur Ausfällung des Beschwerungsmittels.

Es ist weiterhin bekannt, Mischpolymerisate aus Polyacrylnitril und Vinylsulfonsäure zu verwenden. Der Einsatz dieser Stoffe hat sich in der Praxis nicht durchgesetzt, da diese Mischpolymerisate neben der guten Filtrationskontrolle die Thixotropie der Bohrspülung erniedrigen und somit deren Tragfähigkeit an Feststoffen nachteilig beeinflussen.

Diese Nachteile treten nicht auf, wenn Vinylsulfonsäuren, Acrylsäureamide und N-Vinyl-N-Alkylcarbonamide als Mischpolymerisat Verwendung finden. Dieses Additiv ist temperaturbeständig bis über 200°C und relativ inert gegenüber allen in Bohrspülungen vorkommenden Ionen. Nicht effektiv und nachteilig erweist sich der Einsatz des Additives in elektrolytfreien bzw. -armen Bohrspülungen, da die Hydratisierung erbohrter Tone stimuliert wird, was ein nachteiliges Ansteigen der Viskositätsparameter der Spülung zur Folge hat.

Es werden modifizierte Olefin/Maleinsaureanhydrid (MSA)-Copolymere in der Säureamidform als Filtratsenker für Tonsuspensionen vorgeschlagen, deren besondere Wirksamkeit in der Ammoniumsalzform auftritt. Es werden Copolymere mit Äthen, Propen und Isobuten beschrieben und insgesamt Olefine mit C-Zahlen von 2–8 geschützt, wobei als Bedingung an diese Produkte spezifische Lösungsviskositäten für 1%ige Lösungen im Dimethylformamid von 0,7–2,5 gefordert werden. Olefin/MSA-Copolymere mit derartigen Viskositätswerten sind, mit Ausnahmen von Isobuten/MSA-Copolymeren, nur schwierig herzustellen. Die nach diesem Patent beschriebenen Produkte weisen zusätzlich eine starke Empfindlichkeit gegenüber Ca- und Mg-Ionen auf, die beim Durchteufen von Anhydridschichten und Salzhorizonten in die Spülung gelangen. Bei guter filtrationsregulierender Wirkung führen diese Produkte jedoch zu einer nachteiligen Beeinflussung der Spülungsparameter, insbesondere durch die Bildung sehr stabiler Schäume im salinaren Milieu. Dadurch tritt ein Dichteabfall in der Spülung auf und es kommt zu Störungen im gesamten Bohrvorgang.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, einen Zusatz für Tiefbohrspülungen zu finden, durch den die Filtration der Spülung gesenkt wird und somit die Tonsuspension stabilisiert wird. Diese filtrationskontrollierende Wirkung soll auch im stark elektrolythaltigen Milieu und bei extremen Temperaturen erreicht werden und somit der Spülung in allen Parametern eine ausreichende Stabilität verleihen. Dieser Zusatz soll keine negativen Beeinflussungen auf die übrigen Spülungsschemikalien ausüben.

Wesen der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die dargelegte Zielstellung erreicht wird, wenn als Suspensionsstabilisatoren MSA-Copolymere von Olefinen und Vinylverbindungen eingesetzt werden, die durch Umsetzung mit Alkoholen partiell verestert wurden, wobei der Veresterungsgrad der Carboxylgruppen zwischen 0,10 und 0,75 variiert werden kann. Diese Copolymerisate können sowohl als Alkali- als auch in Form der Ammoniumsalze über wäßrige Lösungen bzw. als Feststoff der wasserbasischen Tiefbohrspulung zugesetzt werden.

Als geeignete Alkohole für die Herstellung der Suspensionsstabilisatoren erwiesen sich Verbindungen mit C-Zahlen von 1–10. Gemischteveresterte MSA-Copolymere bringen ebenfalls die gewünschte Wirkung bei Konzentrationen zwischen 1 und 5% bezogen auf die Bohrspulung. Die partiell veresterten MSA-Copolymere zeigen keine nachteilige Schaumbildung und beeinflussen insgesamt die Spulungsparameter positiv.

Ausführungsbeispiele

Die Temperaturbeständigkeit der Tonspulung wird nach dem Filtrationswert, gemessen bei 0,7 MPa über 30 Minuten, beurteilt. Die abgegebene Filtratmenge ist bei hoher Thermostabilität der Bohrspulung gering.

Für die in den Ausführungsbeispielen 1 bis 3 aufgeführten MSA-Copolymere werden folgende Produkte ausgewählt:

- MSA-Copolymer I Propylen/MSA-Copolymerisat, verestert mit Propanol, Veresterungsgrad 0,5, Na-Salzform, Grenzviskosität (η) in Methylethylketon bei 25 °C 0,87 dl/g
- MSA-Copolymer II Isobutylen/MSA-Copolymerisat, verestert mit Propanol, Veresterungsgrad 0,63, Ammoniumsalzform, Grenzviskosität / η / 1,25 dl/g
- MSA-Copolymer III Gemisch aus 50 Teilen eines mit n-Butanol veresterten Athylen/MSA-Copolymerisat und 50 Teilen eines mit n-Propanol veresterten Propylen/MSA-Copolymeren, Veresterungsgrad jeweils 0,25, Na-Salzform, / η / 0,75/0,87 dl/g
- MSA-Copolymer IV α -Methylstyren/MSA-Copolymerisat, verestert mit Methanol (Veresterungsgrad 0,1) und n-Butanol (Veresterungsgrad 0,42), K-Salzform, (η) 0,83 dl/g
- MSA-Copolymer V Isobutylvinylether/MSA-Copolymerisat, verestert mit n-Octanol, Veresterungsgrad 0,34, Ammoniumsalzform, / η / 1,12 dl/g
- MSA-Copolymer VI Vinylacetat/MSA-Copolymerisat, verestert mit Athanol, Veresterungsgrad 0,72, Na-Salzform / η 0,79 dl/g

Beispiel 1

Sußwasserspülung mit einem Gehalt an 6 Gew.-% Bentonit und 2 Gew.-% Filtratsenker nach 8 h thermischer Belastung bei 220 °C

Filtratsenker	Filtration in ml
MSA-Copolymer I	15
MSA-Copolymer II	16
MSA-Copolymer III	18
MSA-Copolymer IV	21
MSA-Copolymer V	19
MSA-Copolymer VI	17
Carboxymethylcellulose	110
Polymethacrylsäure/Acrylamid	48
Polyalkylammoniumchlorid	27

Beispiel 2

Salzgesättigte Bohrspülung mit einem Gehalt an 6 Gew.-% Bentonit, 2 Gew.-% Filtratsenker und 30 Gew.-% Natriumchlorid nach 8 h thermischer Belastung bei 220 °C

Filtratsenker	Filtration in ml
MSA-Copolymer I	12
MSA-Copolymer II	20
MSA-Copolymer III	29
MSA-Copolymer IV	24
MSA-Copolymer V	17
MSA-Copolymer VI	19
Carboxymethylcellulose	unkontrolliert
Polymethacrylsäure/Acrylamid	74
Polyalkylammoniumchlorid	110

Beispiel 3

Bohrspülung mit einem Gehalt an 6 Gew.-% Bentonit, 2 Gew.-% Filtratsenker und 1 Gew.-% Calciumchlorid nach 8 h thermischer Belastung bei 200 °C

Filtratsenker	Filtration in ml
MSA-Copolymer I	11
MSA-Copolymer II	11
MSA-Copolymer III	14
MSA-Copolymer IV	12
MSA-Copolymer V	17
MSA-Copolymer VI	13
Carboxymethylcellulose	unkontrolliert
Polymethacrylsäure/Acrylamid	95
Polyalkylammoniumchlorid	35