



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **324966**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C04B 24/26 (2006.01)*

*C04B 24/16 (2006.01)*

*C04B 28/02 (2006.01)*

*C09K 8/487 (2006.01)*

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	19993858	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1998.02.11 PCT/EP98/00774
(22)	Inng.dag	1999.08.10	(85)	Videreføringsdag	1999.08.10
(24)	Løpedag	1998.02.11	(30)	Prioritet	1997.02.12, FR, 9701848
(41)	Alm.tilgj	1999.08.10			
(45)	Meddelt	2008.01.14			
(73)	Innehaver	Sofitech NV, Rue de Stalle 140, B-1180 Brussel, BE			
(72)	Oppfinner	Eric Moulin, Lyon, FR			
(74)	Fullmektig	Onsagers AS, Postboks 6963 St Olavs Plass, 0130 OSLO			

---

(54)	Benevnelse	<b>Fluidtapskontrollmiddel og sementerende sammensetning for sementering av oljebrønner som omfatter nevnte fluidtapskontrollmiddel</b>
(56)	Anførte publikasjoner	FR A1 2704219, US 3994852
(57)	Sammendrag	

Foreliggende oppfinnelse gjelder fluidtapskontrollmiddel for petroleumsindustri (eller analoge) sementblandinger, som omfatter et overflateaktivt stoff og mikrogel oppnådd i kjemisk krysskobling av en polyvinylalkohol. Mikrogelen og det overflateaktive stoffet er fortrinnsvis kompatible med et vidt område av petroleumsindustri sementtilsetningsmidler, og kan også produsere sammensetninger som er gasstette.

Foreliggende oppfinnelse gjelder feltet petroleumstjeneste og forskynings-  
industrien, spesielt sementering av ringrommet som omgir fóringsrøret i en olje,  
gass, vann, geotermisk eller analog brønn. Mer spesielt gjelder oppfinnelsen  
sementblandingsformuleringer som kan forhindre passasjen av gass gjennom  
5 sementens størkningsfase.

Hovedmålsettingen ved å sementere en olje (eller analog) brønn er å isolere de  
forskjellige formasjonslagene som blir gjennomløpt av brønnen for å forhindre  
migrering mellom de forskjellige geologiske lagene eller mellom lagene og  
overflaten. Spesielt når det gjelder sikkerheten, er det viktig å forhindre at gass  
10 stiger gjennom ringrommet mellom brønnveggen og fóringsrøret.

Når sementen er herdet er den ugjennomtrengelig for gass. På grunn av det  
hydrauliske trykket fra høyden til sementkolonnen, er den injiserte sement-  
blandingen også perfekt istand til å forhindre slik migrasjon. Men mellom de to  
tilstander er det imidlertid en kritisk fase som varer i flere timer hvor sement-  
15 blandingen ikke lenger oppfører seg som en væske, men heller ikke oppfører seg  
som et ugjennomtrengelig fast stoff. På grunn av dette har industrien utviklet en  
serie av tilsetninger som er beregnet for å opprettholde en gasstett forsegling under  
hele sementherdeperioden.

Blant slike (tallrike) tilsetningsmidler er de som også tenderer mot å redusere  
20 væsketap, dvs. forhindre dehydrering av petroleumsindustrifluidet når sistnevnte  
kommer i kontakt med naturlig porøse eller oppsprukne formasjoner. Generelt er  
sementblandinger med et væsketap med mindre enn 40 ml i løpet av 30 minutter,  
målt i henhold til API (American Petroleum Institute) standarder, også ugjennom-  
25 trengelige for gass, selv om sammenhengen mellom de to fenomenene ikke er  
systematisk. Andre parametere, slik som tilnærmet fullstendig fravær av frivann  
dannelse er også nødvendig, spesielt for ikke-vertikale skrånende brønner da fritt-  
flytende frivann kan danne en bane for migrasjon av gass. Et tilsetningsmiddel  
basert på et styren-butadien lateks er det mest vanlige brukte tilsetningsmiddelet  
for å forhindre gassmigrering. Et slikt produkt er svært effektivt, men relativt  
30 kostbart og krever en stabilisator som er kjent for å være toksisk og er derved  
forhindret i visse boresoner.

Videre omfatter sementblandinger i praksis en serie av tilsetningsmidler, nesten  
alltid er det blant disse et middel som fremmer dispersjon av sementpartiklene.  
Dispergeringsmidlene som anvendes varierer avhengig av type brønn som bores  
35 eller mer eksakt, avhenger av temperaturen som sementen blir utsatt for. Leir-  
holdige mineraler, slik som bentonitt, blir også ofte anvendt da de kan redusere  
tettheten til sementblandingen, et viktig punkt under sementering i soner hvor  
dannelsestrykket er lavt. Spørsmålet når det gjelder kompatibiliteten til hvert nytt

tilsetningsmiddel over tilstedeværende tilsetningsmidler, over et vidt område av arbeidstemperaturer og trykk, er dermed fundamentalt. Det er underforstått at ingen tilsetningsmidler er genuint universelle.

5 Det er derfor et behov for tilsetningsmiddelet som kan gjøre en sement gasstett under herding av sementen, hvor tilsetningsmidlene er effektive, ikke-toksiske og kompatible med hoveddelen av tilsetningsmidler i bruk.

10 Fransk patent FR-A-2 704 219 beskriver en ny type av fluidtapskontrollmidler for petroleumsindustrifluidider, spesielt sementblandinger. Slike fluidtapskontrollmidler består av mikrogeler oppnådd i kjemisk krysskobling av en polyvinylalkohol i nærvær av tett krysskoblende midler som polykondenserer hydroksygrupper. Det mest foretrukne produkt oppnås ved å krysskoble, i vannløsning, en polyvinylalkohol med molekylvekt som er i området 30.000 - 250.000 med glutaraldehyd, hvor løsningen med polyvinylalkohol og glutaraldehyd blir tilsatt syre under kraftig omrøring for å oppnå en mikrogel med en teoretisk grad av krysskobling som er i området 0,1 - 0,5% (dvs. i området 0,001 mole til 0,005 mole glutaraldehyd pr. mole monomerenhet). Et slikt produkt har bemerkelsesverdige fluidtapskontrollegenskaper, men mister effektiviteten når det anvendes i nærvær av visse andre typer tilsetningsmidler som benyttes i dag, spesielt dispergeringsmidler basert på polynaftalensulfonat. Dispergeringsmidlene som anbefales for anvendelse med dette fluidtapskontrollmiddelet, er polymelaminsulfonattypen 20 dispergeringsmidler. Men under disse betingelsene tendenserer sementblandingen som dannes til å danne frivann, riktignok i svært små mengder (typisk i orden på flere milliliter målt under API betingelser), men allikevel vurdert å være for høye for brønner som er utsatt for gassmigreringsproblemer.

25 Forfatterne til foreliggende oppfinnelse har vist at det er mulig å betraktelig øke kompatibilitetsområdet til mikrogeltype fluidtapskontrollmidler basert på kjemisk krysskoblet polyvinylalkohol ved tilsetning av et middel som kan blokkere en hvilket som helst skadelig fraksjon mellom mikrogelen og dispergeringsmiddelet. Dette oppnås ved de trekk som fremgår av de etterfølgende patentkravene.

30 Foreliggende oppfinnelse angår et fluidtapskontrollmiddel for en petroleumindustri (eller analog) sementblanding, omfattende en mikrogel oppnådd ved kjemisk krysskobling av en polyvinylalkohol, ved å reagere polyvinylalkoholen i en løsning med midler som kan kondensere med minst to alkoholfunksjoner ved en pH på mindre enn 10, hvor molarkonsentrasjonen til det krysskoblede midlet med hensyn 35 til monomerenhetene i PVA er i området på ca. 0,1-0,5%, kjennetegnet ved at det ytterligere omfatter et overflateaktivt stoff valgt fra gruppen bestående av polyvinylpyrrolidon, styrolfenolderivater, N-alkylpyrrolidoner med en alkylkjede

på mindre enn 12, alkoxylerte alkoholer med en alkylkjede på mindre enn eller lik 14 og vannløselige kopolymerer av vinylpyrrolidon.

5 Det overflateaktive stoffet inneholder fortrinnsvis polare grupper som kan modifisere de elektriske omgivelsene til polyvinylalkoholpartiklene. Ikke-ioniske overflateaktive stoff er foretrukket. Det overflateaktive stoffet i oppfinnelsen er valgt blant gruppen bestående av polyvinylpyrrolidon, styrylphenol derivativer, N-alkylpyrrolidoner med en alkylkjede på mindre enn 12, alkoxylerte alkoholer med en alkylkjede mindre eller lik 14 og vannløselige kopolymerer av vinylpyrrolidon, slik som vinylacetat med et vinylacetatinnhold på mindre enn 50%.

10 De beste resultatene ble oppnådd med en polyvinylpyrrolidontype overflateaktivt stoff. Med et C10-C12 alkoholat ble kompatibiliteten med polynaftalensulfonattypen dispergeringsmidler også forbedret uten å redusere mengden av fritt vann.

15 Det overflateaktive/mikrogel vektforholdet er generelt i området 0,5-1,5, typisk i størrelsesorden på 1, dette forholdet er utregnet på basis av den aktive massen til den krysskoblede polyvinylalkoholen.

20 Kondenseringsmiddelet anvendt for å syntetisere mikrogelen er fortrinnsvis valgt fra glyksal, glutaraldehyd, maleinsyre, oksalsyre, dimetylurea, polyakrolein, diisocyanater, divinylsulfat og klorider av diacider. Glutaraldehyd er spesielt foretrukket. Mikrogelen blir typisk preparert i en vannløsning som omfatter 2-5 vektprosent, fortrinnsvis i størrelsesorden 3,5 %, krysskoblet polyvinylalkohol.

25 Fluidtapskontrollmiddelet i oppfinnelsen anvendes i sementblandinger i mengder på 0,5-2 gps (gallons pr. sekk sement) og er ikke bare kompatible med polymelaminsulfonattypen dispergeringsmidler, men også med polynaftalensulfonattypen dispergeringsmidler, såvel som med forskjellige andre tilsetningsmidler, spesielt bentonitt.

Ved anvendelse av disse dispergeringsmidlene og andre tilsetningsmidler er det mulig å oppnå fluidtap på mindre enn 40 ml, med frivannvolum på mindre enn 1 ml. Disse formuleringer er med fordel gasstette.

30 I en spesielt foretrukket utføring av oppfinnelsen er overflatestoffet tilsatt mikrogelen før det anvendes, men disse to komponentene kan også tilsettes uavhengig under prepareringen av sementblandingen.

#### Mikrogelsyntese

35 Det ble anvendt en kommersiell polyvinylalkohol som hadde en hydrolysegrad på ca. 88 mol % og en molekylvekt på ca. 160.000 (Ubbelohde viskositetsbestemmelse). En fortynnet vandig polyvinylalkoholløsning ble preparert.

Løsningen ble oppvarmet til 80°C i 24 timer under omrøring. Temperaturen ble så redusert til ca. 50°C for tilsetning av en 25% glutalaldehydløsning. Under kontinuerlig kraftig omrøring ble det tilsatt saltsyre for å oppnå en pH på mellom 3 og 4. En mikrogel ble oppnådd som hadde en teoretisk grad av krysskoblinger på 0,27% (dvs. 0,0027 mol glutalaldehyd pr. mol monomerenhet) i en vannløsning med 3,65 vektprosent aktiv krysskoblet polymermasse.

#### EKSEMPEL 1: Valg av overflateaktivt stoff

Semenblandinger med en tetthet på 1,89 g/cm<sup>3</sup> ble produsert fra det samme partiet av petroleumsgrad sement (G klasse Portland sement), som hver ble tilsatt et flytende antiskummiddel (D047) i en mengde på 0,03 gps (1 American gallons per sack, tilsvarer 3,78 ltr pr. 42 kg sementsekk), 0,04 gps av en flytende retardator (D081) beregnet for sementering ved en temperatur for mindre enn 100 °C, 0,05 gps polymelaminsulfonat (PMS) type eller polynaftalensulfonat (PNS) type dispergeringsmiddel og 1,1 gps av et fluidtapskontrollmiddel (D300), en 3,65 vektprosentløsning basert på kjemisk krysskoblet polyvinylalkohol med NPE type (nonylfenol etoksylat), SPS (natriumpolystyrensulfonat) eller PVP type (polyvinylpyrrolidon) overflateaktivt stoff har blitt tilsatt. For NPE, 0,1 gps av det overflateaktive stoffet ble tilsatt til en formulering som omfatter 0,1 gps av X-PVA. For SPS og PVP besto fluidtapskontrollmiddelet - tilsatt en mengde på 1,1 gps - av en blanding på 99,7 % X-PVA og 0,3 % SPS og henholdsvis 96,5 % X-PVA og 3,5 % PVP (prosjenter i vektprosent), disse tre mengder korresponderer til sammenlignbare mengder når det gjelder effektivitet. D047, D081, D080 og D300 er varemerker til Schlumberger Dowell.

Fluidtap (mer enn 30 minutter) og mengder fritt vann ble målt ved å anvende dagens API standard.

Dispergerings- middel	Overflateaktivt stoff	Mengde	Fluidtap ved 85 °C	Fritt vann
PMS	ingen *		45 ml	1,5 ml
PNS	ingen *		590 ml	
PNS	NPE *	0,1 gps	550 ml	
PNS	SPE *	0,3%	450 ml	
PNS	PVP	3,5%	36 ml	0 ml

\* sammenligningseksempler

Det er veldig klart at fluidtapskontrollmiddelet mistet all effektivitet når dispergeringsmiddelet var PNS. Tilsetning av en NPE eller SPE type dispergeringsmiddel, uten å være totalt uten effekt, ga ikke de samme ytelsene oppnådd med

PMS. I kontrast ble den inisielle effektiviteten til mikrogelen fullstendig gjenvunnet og til og med vesentlig forbedret når en PVP type overflateaktivt stoff ble tilsatt.

- 5 Videre forsvant frivannsdannelsen. Denne forsvinningen og fluidtapnivået på mindre enn 40 ml ledet til produksjonen av en blanding som var effektiv ugjennomtrengelig for gass, slik som ble verifisert ved forskjellig laboratoriestyr anvendt for å måle gassmigring gjennom en sement.

#### EKSEMPEL 2: Optimalisering av X-PVA/overflateaktivt stoff forhold

- 10 20 blandinger ble preparert fra den samme basisformuleringen: petroleums-gradsement (klasse G Portland sement, «Black Label» fra Dickerhof), 0,03gps anti-skummingsmiddel (D047), 0,04 gps retardator (D081) og tilstrekkelig mengde vann for å oppnå en blanding med en tetthet på 1,89 g/cm<sup>3</sup>. X-PVA mikrogel ble tilsatt, det samme ble polyvinylpyrrolidon PVP som det overflateaktive stoffet og polynaftalensulfonat som dispergeringsmiddel. Mikrogelen og PVP'en ble blandet i 15 15 minutter under omføring før tilsetning til sementblandings blandevann.

For hver av de 20 formuleringene ble det følgende målt under API betingelser og ved 65,6°C (150°F): rheologien til blandingen (flytegrense eller TY i Pascal og plastisk viskositet i milliPascalsekund [centiPoisies]), gelstyrken etter 10 minutter (i Pascal), fluidtapsvolumet (i ml) etter 30 minutter og frivannvolumet.

- 20 For å garantere gode pumpebetingelser bør flytegrensen være nær til noen få Pascal, den plastiske viskositeten bør være mindre enn 40 cP og gelstyrken etter 10 minutter bør være mindre enn 20 Pascal.

Test nr.	1	2	3	4	5	6	7
X-PVA [gps]	1	1	1	0.5	1	1.5	1
PVP [gps]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3
PNS [gps]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02
TY (65,6°C)	1.47	2.05	1.83	1.54	2.03	2.26	41.95
PV (65,6°C)	31.19	32.08	32.18	25.67	4.42	38.07	46.9
10' gel	8	11	10	10	10	11	12
Fritt vann	0	0	0	0	0	0	0
Fluittap ved 65,5°C	30	36	48	64	86	40	24

Test nr.	8	9	10	11	12	13	14
X-PVA	1	1	1.425	1	0.75	0.864	1.084
PVP	0.5	0.3	0.212	0.3	0.3	0.425	0.206
PNS	0.05	0.08	0.073	0.05	0.05	0.032	0.05
TY (65,6°C)	2.48	0.86	1.27	1.71	1.32	52.02	1.81
PV (65,6°C)	33.88	31.6	35.87	31.85	24.4	4.9	31.42
10' gel	14	3	5	12	8	17	12
Fritt vann	0	6	1.2	Spor	0.05	0	spor
Fluittap ved 65,5°C	40	84	52	34	52	36	54

Test nr.	15	16	17	18	19	20
X-PVA	1	0.588	1.084	1.006	1.5	1.084
PVP	0.3	0.377	0.347	0.142	0.3	0.347
PNS	0.05	0.061	0.038	0.037	0.05	0.06
TY (65,6°C)	1.72	1.76	45.78	3.57	1.71	1.81
PV (65,6°C)	33.54	28.59	40.1	35.55	31.85	34.43
10' gel	10	9	17	15	11	11
Fritt vann	0	spor	spor	0	0	ikke målt
Fluittap ved 65,5°C	28	48	30	30	38	58

5 Formuleringene 1, 2, 6, 8, 11, 15, 16, 18 og 19 utviste veldig god rheologi, svært lave fluidtap og utmerket stabilitet. Gode resultater ble også oppnådd når mengden av det overflateaktive stoffet overskred ca. 1,5 vektprosent (se eksempel 18). Det bør imidlertid bemerkes at dette eksemplet kun inneholdt en relativt liten mengde dispergeringsmiddel, som i tilfelle med Black Lagel sement fra Dickerhof ikke forårsaker noen problemer siden sementen er veldig lett å dispergere. Med andre 10 sementer er mengden dispergeringsmiddel mer generelt i størrelsesorden på 0,05 gps, i hvilket tilfelle det er foretrukket at det PVP overflateaktive stoffet tilsettes i en mengde på minst 3% (prosentene i vekt med hensyn til vekten til den kryss-

koblede polyvinylalkoholen), mer fortrinnsvis minst 3,5%. Høyere innhold vil ikke tilveiebringe noen ytterligere fordel og er dermed ikke anbefalt.

#### EKSEMPEL 3: Kompatibilitet med kalsiumklorid

- 5 Som i de foregående eksemplene, ble blandinger preparert med en tetthet på 1,89 g/cm<sup>3</sup> fra en klasse G Portland sement ved å tilsette 0,05 gps antiskummiddel D047, 0,035 gps PNS eller PMS type dispergeringsmiddel, 1% (ved vekt til sementen) kalsiumklorid CaCl<sub>2</sub>, kalsiumklorid er den mest anvendte sementherde-akselleratoren, og 0,8 gps fluidtapskontrollmiddel.

Dispergerings- middel	Fluidtapskontrollmiddel	Fluidtap ved 29,6°C	Fritt vann
PNS	X-PVA *	480 ml	0.2 ml
PMS	X-PVA *	26 ml	1 ml
PNS	96,5% XPVA + 3,5% PVP	24 ml	0,2 ml

\* Sammenligningseksempler

- 10 Det kan ses at fluidtapskontrollmiddelet i oppfinnelsen var perfekt kompatibel med kalsiumklorid, tilsatt i nærvær av PNS, og fluidtapskontrollen var god selv når PMS ble anvendt som dispergeringsmiddel med, i tillegg, en vesentlig reduksjon av fritt vann. Formuleringen med det overflateaktive stoffet i oppfinnelsen var effektivt gasstett.
- 15 EKSEMPEL 4: Kompabilitet med bentonitt
- 20 Blandinger med en tetthet på 1,55 g/cm<sup>3</sup> ble preparert fra en klasse G Portland sement ved å tilsette 0,03 gms av et antiskummingsmiddel D047, 0,05 gps dispergeringsmiddel, 0,05 gps sementherdende retardatormiddel D081 og 2% (ved vekt sement) av en prehydrert bentonitt. Bentonitten ble prinsipielt anvendt for å gjøre sementblandingen lettere.

Dispergerings- middel	Fluidtapskontrollmiddel	Mengde	Fluidtap ved 29,6°C	Gasstett
PMS	96,5% X-PVA + 3,5% PVP	1.5 gps	38 ml	ja
PMS	96,5% X-PVA + 3,5% PVP	1 gps	64 ml	nei
PNS	96,5% X-PVA + 3,5% PVP	1.5 gps	220 ml	ja
PMS	X-PVA *	1.6 gps	446 ml	nei
PMS	X-PVA *	2.4 gps	281 ml	nei
PNS	96,5% X-PVA + 3,5% SPS *	2.4 gps	600 ml	nei

\* Sammenligningseksempler

5 Det kan bli sett at fluidtapskontrollmiddelet i oppfinnelsen var kompatibel med bentonitt når en polymelaminsulfonatype dispergeringsmiddel ble anvendt, og at en gasstett sammensetning kunne bli oppnådd. Uten polyvinylporrolidon var det umulig å oppnå fluidtap på mindre enn 100 ml, selv når mengden fluidtapskontrollmiddel ble økt til 2,4 gps. Når polyvinylporrolidon ble erstattet av natriumpolystyrenulfonat, ble en vesentlig degradering av resultatene observert.

## PATENTKRAV

- 1 Fluidtapskontrollmiddel for en petroleumindustri (eller analog)  
sementblanding, omfattende en mikrogel oppnådd ved kjemisk krysskobling av en  
polyvinylalkohol, ved å reagere polyvinylalkoholen i en løsning med midler som  
5 kan kondensere med minst to alkoholfunksjoner ved en pH på mindre enn 10, hvor  
molarkonsentrasjonen til det krysskoblede midlet med hensyn til monomerenhetene  
i PVA er i området på ca. 0,1-0,5%,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det ytterligere omfatter et overflateaktivt stoff  
valgt fra gruppen bestående av polyvinylpyrrolidon, styrolfenolderivater, N-alkyl-  
10 pyrrolidoner med en alkylkjede på mindre enn 12, alkoksylerte alkoholer med en  
alkylkjede på mindre enn eller lik 14 og vannløselige kopolymerer av  
vinylpyrrolidon.
2. Fluidtapskontrollmiddel i henhold til krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det overflateaktive stoffet en vannløselig  
15 kopolymer av vinylpyrrolidon og vinylacetat med et vinylacetatinnhold på mindre  
enn 50%.
3. Fluidtapskontrollmiddel i henhold til krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det overflateaktive stoffet er et polyvinyl-  
pyrrolidon.
- 20 4. Fluidtapskontrollmiddel i henhold til krav 1 eller 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at kondenseringsmiddelet er valgt fra glyoksal,  
glutaraldehyd, maleinsyre, oksalsyre, dimethylurea, polyacrolein, diisocyanater,  
divinylsulfat og klorider av toverdige syrer.
5. Fluidtapskontrollmiddel i henhold til hvilket som helst av de foregående  
25 krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet mellom overflateaktivt stoff/aktiv  
masse til mikrogel er i området 0,5-1,5.
6. Fluidtapskontrollmiddel i henhold til krav 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet mellom overflateaktivt stoff/  
30 mikrogel er i størrelsesorden 1.
7. Sementerende sammensetning,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et fluidtapskontrollmiddel i  
henhold til hvilket som helst av kravene 1-4.

8. Sementerende sammensetning i henhold til krav 7,  
karakterisert ved at fluidtapskontrollmiddelet er tilsatt i en mengde  
på 0,5-2 gps.

5 9. Sementerende sammensetning i henhold til krav 7 eller 8,  
karakterisert ved at den ytterligere omfatter minst ett tilsetnings-  
middel valgt fra polymelaminsulfonattype dispergeringsmidler, polynaftalen-  
sulfonattype dispergeringsmidler og bentonitt.