

(12) **PATENTSKRIFT**

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl⁷: **C 09 K 7/02** **C 08 K 5/09** **C 08 L 1/00**

(21) Patentansøgning nr: **PA 1987 04725**

(22) Indleveringsdag: **1987-09-10**

(24) Løbedag: **1987-09-10**

(41) Alm. tilgængelig: **1988-03-13**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2002-11-04**

(30) Prioritet: **1986-09-12 GB 8622032**

(73) Patenthaver: **Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, Holland**

(72) Opfinder: **Anthony John Clarke-Sturman, The Old Dolphin, 258, The Street, Boughton, Faversham, Kent, ME13 9AD, Storbritannien**
Phillip Leslie Sturla, Rivendell, 19, The Everglades, Hempstead, Gillingham, Kent M, E7 3PY, Storbritannien

(74) Fuldmægtig: **Plougmann & Vingtoft A/S, Sundkrogsgade 9, 2100 København Ø, Danmark**

(54) Benævnelse: **Polysaccharidkompositioner, deres fremstilling og anvendelse**

(56) Fremdragne publikationer:
DK A1 1987 00491

(57) Sammendrag:

Vandige polysaccharidkompositioner omfattende 0,03-5% vægt/volumen af et vandopløseligt polysaccharid, 5-80% vægt/volumen af mindst ét salt af mindst én mono- eller divalent kation, hvor mindst 0,05% vægt/volumen, regnet ud fra kompositionen, af det i det mindste ene salt er formiat, idet resten af det i det mindste ene salt, hvis der er noget, er i det mindste ét halogenid, fremgangsmåde til fremstilling af kompositionerne og anvendelse deraf ved brøndbøringsoperationer.

Den foreliggende opfindelse angår vandige polysaccharidkompositioner, fremstilling deraf og deres anvendelse ved brøndboringsoperationer.

Det er kendt at anvende vandige polysaccharidkompositioner ved brøndboringsoperationer, fx i olie- og gasbrønde. Eksempler på polysaccharider omfatter cellulosederivater såsom carboxyethylcellulose, carboxymethylcellulose, carboxymethylhydroxyethylcellulose, alkylhydroxyalkylcelluloser, alkylcelluloser, alkylcarboxyalkylcelluloser og hydroxyalkylcelluloser (især hydroxyethylcellulose); og mikrobielle polysaccharider såsom succinoglycan-polysaccharider, scleroglucan-polysaccharider og xanthan-polysaccharider.

10

Succinoglycan-polysaccharider omfatter glucose og, for hver 7 mol glucose, 0,9-1,2 mol galactose, 0,65-1,1 mol pyruvat, 0-2 mol succinat og 0-2 mol acetat og fremstilles ved dyrkning af en slimdannende art af Pseudomonas, Rhizobium, Alcaligenes eller Agrobacterium, fx Pseudomonas sp. NCIB 11264, Pseudomonas sp. NCIB 11592 eller

15 Agrobacterium radiobacter NCIB 11883 eller mutanter deraf som beskrevet fx i EP-A-40445 eller EP-A-138255.

Scleroglucan-polysaccharider omfatter lineære kæder af pbp-D-(1pTp3)- bundne glucoseenheder med enkeltglucosesidekæder i pbp-D-(1pTp6)-bindinger og dannes af

20 svampe af slægten Sclerotium.

Xanthanpolysaccharider indeholder typisk mannose, glucose, glucuronsyre, O-acetylradikaler og acetalbundet pyrodruesyre i det molære forhold 2:2:1:1:0,5 og dannes ved dyrkning af en art af Xanthomonas bakterier, fortrinsvis Xanthomonas campestris, fx

25 NRRL B-1459, som beskrevet fx i USA patentskrift nr. 4.299.825, eller Xanthomonas campestris NCIB 11854, som beskrevet i EP-A-130647.

Med henblik på at opnå en passende tæthed til anvendelse ved brøndboringsoperationer er det for de kendte vandige polysaccharidkompositioner konventionelt at inkludere

30 vandopløselige salte, fx som beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.549.734. Disse salte er typisk halogenidsalte (fx chlorider og bromider) af mono- eller divalente kationer såsom natrium, kalium, calcium og zink, fx natriumchlorid, kaliumchlorid, calciumbromid eller zinkbromid.

35 Et ved boringsoperationer forekommende problem angår termisk stabilitet af completion-væsker, work-over-væsker og borevæsker. Temperaturer i formationer under overfladen stiger i almindelighed ca. 1°C pr. 30 m's dybde. En hvilken som helst vandig polysaccharidkomposition har sin egen karakteristiske temperatur, over hvilken den gennemgår kraftig kemisk nedbrydning med uønsket reduktion af viskositet, hvilket

således giver begrænsninger for dens anvendelse ved boreoperationer under en tilsvarende dybde.

Additiver, fx blandinger af polymere alkaliske materialer såsom dem, der forhandles af

- 5 International Drilling Fluids (UK) Ltd., under varemærket "PTS 200", har været anvendt til at forbedre vandige polysaccharidkompositioners termiske stabilitet.

Det har nu overraskende vist sig, at vandige polysaccharidopløsningers termiske stabilitet kan forbedres væsentligt ved inkorporering deri af visse formiatsalte.

10

Den foreliggende opfindelse angår derfor en vandig polysaccharidkomposition, der omfatter 0,03-5% vægt/volumen af et vandopløseligt polysaccharid, 5-120%

vægt/volumen af mindst ét salt af mindst én mono- eller divalent kation, hvori mindst 0,05% vægt/volumen, regnet på basis af kompositionen, af det i det mindste en salt er

- 15 formiat, idet resten af det i det mindste en salt, om noget, er i det mindste ét halogenid, og hvor den vandige polysaccharidkomposition har en pH-værdi over 7.

Halogenidet vælges hensigtsmæssigt blandt chlorid og bromid.

- 20 Det foretrækkes, at den i det mindste en kation vælges fra klassen bestående af ammonium, barium, cæsium, calcium, bly, lithium, magnesium, mangan, kalium, rubidium, sølv, natrium, strontium, thallium og zink. Calcium, kalium, natrium og zink er yderst hensigtsmæssige kationer.

- 25 Det vandopløselige polysaccharid kan være et cellulosederivat såsom hydroxyethylcellulose, eller det kan være et mikrobielt polysaccharid såsom et succinoglycan-polysaccharid, et scleroglucan-polysaccharid eller et xanthan-polysaccharid. Der er blevet opnået særlig gode resultater ved anvendelse af xanthan-polysaccharider i kompositioner ifølge opfindelsen.

30

Det vandopløselige polysaccharid er fortrinsvis til stede i en mængde på fra 0,1 til 2,0% vægt/volumen, især 0,25-0,75% vægt/volumen.

Det foretrækkes, at det i det mindste en salt er til stede i en mængde på mindst 9%

- 35 vægt/volumen, og at formiatet er til stede i en mængde på mindst 2% vægt/volumen. Formiatet er med fordel til stede i en mængde på mindst 10% vægt/volumen. Hvis det ønskes, kan i det væsentlige alt af det i det mindste en salt være formiat.

Det vil være indlysende for fagfolk, at 1% vægt/volumen svarer til en koncentration på 10 kg m^{-3} (10 g/l) komposition.

Det vil være klart for fagfolk, at tilfældige mængder af andre salte såsom sulfater, nitrater og hydrogencarbonater også kan være til stede i kompositioner ifølge opfindelsen og uundgåeligt vil være til stede i kompositioner, hvor havvand eller andet naturligt forekommende saltvand anvendes ved fremstilling af kompositionen med henblik på at tilvejebringe i det mindste noget af halogenidsaltet (hvor dette er til stede).

- 10 Hvis det ønskes, kan kompositionen også indeholde en antioxidant, fx 2-mercaptobenzothiazol. Hvis der anvendes 2-mercaptobenzothiazol, kan dette hensigtsmæssigt inkorporeres i den samme vægt/volumen- mængde som det vandopløselige polysaccharid.
- 15 Af stabilitetshensyn og på grund af nedsat korrosionsevne hos kompositionen er det væsentligt, at kompositionens pH-værdi er over 7, fortrinsvis mindst 9. pH-Værdien kan styres ved tilsætning af egnede reagenser, fx natriumhydroxid eller natriumcarbonat. Tilstedeværelsen af et magnesiumsalt, fx magnesiumchlorid, i kompositionen kan mulig-
gøre opnåelse af en passende buffereffekt.

20

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af en vandig polysaccharidkomposition ifølge opfindelsen, hvilken fremgangsmåde omfatter, at de i det mindste 0,05% vægt/volumen af formiatsaltet opløses i en vandig komposition indeholdende det vandopløselige polysaccharid sammen med, hvor dette er til stede, det i
25 det mindste en halogenid. Det vil være klart for fagfolk, at rækkefølgen for inkorporering af komponenter i kompositionen primært er et bekvemmelighedsspørgsmål.

Endvidere angår opfindelsen anvendelse af en komposition ifølge opfindelsen som completion-væske, work-over-væske eller borevæske ved en brøndboringsoperation.

30

Opfindelsen vil blive nærmere forklaret ved nedenstående illustrative eksempler.

EKSEMPEL 1-4

- 35 Til opløsninger af "SHELLFLO-XA" (varemærke) biopolymer (xanthan-biopolymer) ($2,85 \text{ kg m}^{-3}$ aktiv polymer) i syntetisk saltvand blev der tilsat følgende: $2,85 \text{ kg m}^{-3}$ 2-mercaptobenzothiazol; $9,5 \text{ kg m}^{-3}$ magnesiumchlorid; natriumhydroxid op til pH 10,0 ved

25°C (dvs. indtil et bundfald af $\text{Mg}(\text{OH})_2$ begynder at forekomme). Til fem prøver af denne opløsning blev der sat natriumformiat i følgende mængder: 0, 14,3, 28,5, 57,1 og 142,7 kg m^{-3} endelig opløsning.

5 Syntetisk havvand var vand indeholdende følgende komponenter:

		kg m^{-3}
	Natriumchlorid	24,5
	Magnesiumchlorid	5,2
10	Natriumsulfat	4,09
	Calciumchlorid	1,16
	Kaliumchlorid	0,695
	Natriumhydrogencarbonat	0,201
	Kaliumbromid	0,101
15	Borsyre	0,027
	Strontiumchlorid	0,025
	Natriumfluorid	0,003
	Bariumnitrat	99,4 mg m^{-3}
	Mangannitrat	34 mg m^{-3}
20	Blynitrat	66 mg m^{-3}
	Sølvnitrat	0,49 mg m^{-3}

Hver af de fem opløsninger blev forseglet i en glasflaske, og flaskerne blev anbragt i gastætte trykbeholdere. Beholderne blev rullet i en ovn ved 140°C i 16 timer. Hver opløsnings viskositet blev målt ved 30°C og en forskydningshastighed på 10 s^{-1} under anvendelse af et Haake viskosimeter (CV 100) før og efter varmrulning for at bestemme den bibeholdte viskositet. Resultaterne er vist i tabel I.

Tabel I

Eksempel nr.	Koncentration af natriumformiat (kg m^{-3})	% af initial viskositet bibeholdt
5		
1	14,3	40
2	28,5	58
3	57,1	70
4	142,7	98
10		
Sammenligning A	0	8,5

EKSEMPEL 5-8

- 15 Der blev fremstillet opløsninger i destilleret vand omfattende følgende: "SHELLFLO-XA" (varemærke) biopolymer ($2,53 \text{ kg m}^{-3}$ aktiv polymer); $2,53 \text{ kg m}^{-3}$ 2-mercaptobenzothiazol; $9,5 \text{ kg m}^{-3}$ magnesiumchlorid; 270 kg m^{-3} af en blanding af natriumchlorid og natriumformiat; natriumhydroxid op til pH 10,0 (25°C). Forholdet mellem natriumformiat og natriumchlorid blev varieret således, at det gav prøver på fra
- 20 0 til 101 kg m^{-3} natriumformiat. Opløsningerne blev forseglet i glasflasker inden i gastætte trykbeholdere og blev varmrullet i en ovn ved 150°C i 16 timer. Viskositeterne før og efter rulning blev bestemt ved 30°C og en forskydnings hastighed på 10 s^{-1} som i eksemplerne 1-4. Resultaterne er vist i tabel II.

Tabel II

Eksempel nr.	Koncentration af natriumformiat (kg m^{-3})	% af initial viskositet bibeholdt
5	5	0,68
	6	6,8
	7	20,4
	8	101,0
Sammenligning B	0	17

10

EKSEMPEL 9

"SHELLFLO-XA" (varemærke) biopolymer blev anvendt ved at fortykke to borevæsker at forskellig sammensætning men med samme tæthed ved 20°C ($1,23 \text{ kg m}^{-3}$).

- 15 Sammenligningsvæske C omfattede: "SHELLFLO-XA" ($7,1 \text{ kg m}^{-3}$ aktiv polymer); $11,4 \text{ kg m}^{-3}$ "PTS 200" (varemærke) stabilisator ("PTS 200" stabilisator er en blanding af polymere alkaliske materialer og forhandles af International Drilling Fluids (UK) Ltd.); 300 kg m^{-3} calciumchlorid. Eksempel 9 væske omfattede: SHELLFLO-XA ($7,1 \text{ kg m}^{-3}$ aktiv polymer); $7,1 \text{ kg m}^{-3}$ 2-mercaptobenzothiazol; $9,5 \text{ kg m}^{-3}$ magnesiumchlorid;
- 20 460 kg m^{-3} kaliumformiat; natriumhydroxid op til pH 10,0 (25°C). Hver væske blev forseglet i en glasflaske inden i en gastæt trykbeholder og varmrullet i en ovn ved 153°C. Viskositeter blev målt ved 30°C og 10 s^{-1} forskydningshastighed før og efter rulning. Resultater er vist i tabel III.

Tabel III

Eksempel nr.	Tid ved 153°C (timer)	% initial viskositet bibeholdt
5	9	16
	9	40
Sammenligning C	16	2,4

EKSEMPEL 10-12

10

Der blev fremstillet opløsninger i destilleret vand omfattende følgende: 2,53 kg m⁻³ "KELZAN XC" (varemærke) biopolymer, "KELZAN XCD" (varemærke) biopolymer eller "SHELLFLO-XA" (varemærke) biopolymer (alle xanthan-biopolymerer); 2,53 kg m⁻³ 2-mercaptobenzothiazol; 9,5 kg m⁻³ magnesiumchlorid; 500 kg m⁻³ kaliumformiat; 15 natriumhydroxid op til pH 10,0 (25°C). Opløsningerne blev derefter forseglet i glasflasker inden i gastætte trykbeholdere og varmrullet i en ovn i 16 timer ved enten 130°C, 150°C eller 160°C. Viskositeter før og efter rulning blev bestemt ved 30°C og 10 s⁻¹ forskydningshastighed som i eksemplerne 1-4. Resultaterne er vist i tabel IV, hvor eksempel 10 angiver resultaterne for "KELZAN XC" biopolymer; eksempel 11 angiver 20 resultaterne for "KELZAN XCD" biopolymer og eksempel 12 angiver resultaterne for "SHELLFLO-XA" biopolymer.

Tabel IV

Eksempel nr.

% initial viskositet

bibeholdt ved

130°C

150°C

160°C

5

10	98	90	90
11	98	60	19
12	98	96	88

10

EKSEMPEL 13 og 14

Der blev fremstillet opløsninger af "SHELLFLO-S" (varemærke) biopolymer

(succinoglycan-biopolymer) ($2,53 \text{ kg m}^{-3}$ aktiv polymer i destilleret vand indeholdende

15 $2,53 \text{ kg m}^{-3}$ 2-mercaptobenzothiazol; $9,5 \text{ kg m}^{-3}$ magnesiumchlorid; natriumhydroxid op til pH 10,0 (25°C). Til prøver af denne opløsning blev der sat kaliumformiat i

følgende mængder: 100 og 200 kg m^{-3} færdig opløsning. Sammenligning D indeholder intet kaliumformiat. Opløsningerne blev forseglet i glasflasker inden i gastætte trykbeholdere og varmrullet i en ovn i 16 timer ved 85°C. Viskositeter før og efter

20 rulning blev bestemt ved 30°C og 10 s^{-1} forskydnings hastighed som i eksemplerne 1-4. Resultaterne er vist i tabel V.

Tabel V

Eksempel nr.

Koncentration af
kaliumformiat
(kg m^{-3})

% initial viskositet
bibeholdt

25

13	100	48
14	200	48
30 Sammenligning D	0	0

EKSEMPEL 15 og 16

Der blev fremstillet opløsninger i destilleret vand omfattende følgende: "SHELLFLO-XA" (varemærke) biopolymer ($2,53 \text{ kg m}^{-3}$ aktiv polymer); $9,5 \text{ kg m}^{-3}$ magnesiumchlorid; natriumhydroxid op til pH 10,0 (25°C). Til prøver af denne opløsning blev der sat

5 kaliumformiat i følgende mængder: 400 og 600 kg m^{-3} færdig opløsning. Sammenligningsopløsninger E og F blev fremstillet med samme sammensætning med undtagelse af, at kaliumformiat var erstattet med kaliumacetat. Opløsningerne blev derefter forseglet i glasflasker inden i gastætte trykbeholdere og varmrullet i en ovn i 16 timer

10 ved 165°C . Viskositeter før og efter rulning blev bestemt ved 30°C og 10 s^{-1} forskydnings hastighed som eksemplerne 1-4. Resultaterne er vist i tabel VI.

Tabel VI

Eksempel nr.	Koncentration af kaliumformiat (kg m^{-3})	% initial viskositet bibeholdt
15		
15	400	79
Sammenligning E	400	
20		
13		
16	600	
93		
Sammenligning F	600	20, feed

PATENTKRAV

1. Vandig polysaccharidkomposition,
k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter 0,03-5% vægt/volumen af et vandopløseligt
5 polysaccharid, 5-120% vægt/volumen af i det mindste ét salt af i det mindste én mono-
eller divalent kation, hvor mindst 0,05% vægt/volumen, regnet ud fra kompositionen,
af det i det mindste en salt er formiat, idet resten af det i det mindste ene salt, om
noget, er i det mindste ét halogenid.
- 10 2. Komposition ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at halogenidet er valgt blandt chlorid og bromid.
3. Komposition ifølge krav 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at den i det mindste en kation er valgt fra klassen bestående
15 af ammonium, barium, cæsium, calcium, bly, lithium, magnesium, mangan, kalium,
rubidium, sølv, natrium, strontium, thallium og zink.
4. Komposition ifølge et hvilket som helst af kraven 1-3,
k e n d e t e g n e t ved, at det vandopløselige polysaccharid er et mikrobielt
20 polysaccharid.
5. Komposition ifølge et hvilket som helst af kraven 1-4,
k e n d e t e g n e t ved, at det vandopløselige polysaccharid er et xanthan-
polysaccharid.
25
6. Komposition ifølge et hvilket som helst af kraven 1-5,
k e n d e t e g n e t ved, at det vandopløselige polysaccharid er til stede i en mængde
på fra 0,1 til 2% vægt/volumen, fortrinsvis i en mængde på fra 0,25 til 0,75%
vægt/volumen.
30
7. Komposition ifølge et hvilket som helst af kraven 1-6,
k e n d e t e g n e t ved, at det i det mindste en salt er til stede i en mængde på
mindst 9% vægt/volumen, og formiatet er til stede i en mængde på mindst 2%
vægt/volumen.
35
8. Komposition ifølge et hvilket som helst af kraven 1-7,
k e n d e t e g n e t ved, at formiatet er til stede i en mængde på mindst 10%
vægt/volumen.

9. Fremgangsmåde til fremstilling af en komposition ifølge et hvilket som helst af kraven 1-8,
k e n d e t e g n e t ved, at de mindst 0,05% vægt/volumen af formiatsaltet opløses i en vandig komposition indeholdende det vandopløselige polysaccharid sammen med,
5 hvis dette er til stede, det i det mindste en halogenid.
10. Anvendelse af en komposition ifølge et hvilket som helst af kraven 1-9 som completion-væske, work-over-væske eller borevæske ved en brøndboringsoperation.