



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 21 423 T2** 2007.02.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 257 729 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 21 423.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/01832**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 915 279.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/063090**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.02.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.08.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.11.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **E21B 43/26** (2006.01)
E21B 43/25 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
513429 25.02.2000 US

(73) Patentinhaber:
Sofitech N.V., Uccle, Bruxelles, BE

(74) Vertreter:
Sparing · Röhl · Henseler, 40237 Düsseldorf

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**ENGLAND, W., Kevin, Houston, TX 77094, US;
BROWN, Ernest, J., Katy, TX 77450, US; HINKEL,
J., Jerald, Houston, TX 77084, US; REDDY, M.,
Ramchandra, Houston, TX 77059, US**

(54) Bezeichnung: **SCHAUMMITTEL ZUR VERWENDUNG IN KOHLEFLÖZEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Gewinnung von Erdgas aus Kohleflözen und insbesondere ein Bohrlochbehandlungsfluid und ein Verfahren zum Stimulieren der Gasförderung aus unterirdischen Kohlebetten durch hydraulisches Zerklüften.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Unterirdische Kohlebetten enthalten häufig große Mengen an Methan. Das Vorhandensein von Methan in diesen unterirdischen Kohlelagerstätten stellt eine Gefährdung der Sicherheit bei Operationen des Kohleabbaus dar, ist jedoch außerdem eine Gelegenheit zur Gewinnung eines wertvollen Brennstoffs. In der Vergangenheit wurde Kohlebett-Methan häufig in die Atmosphäre abgelassen oder abgefackelt, um das Sicherheitsrisiko im Bergbau zu verringern. In der letzten Zeit gab es ein wachsendes Interesse an der Gewinnung des Methans anstelle des Ablassens oder des Abfackelns, um die Luftverschmutzung minimal zu machen und um den wirtschaftlichen Gewinn aus Kohlebett-Operationen maximal zu machen. Die Gewinnung von Kohlebett-Methan ist typischerweise mit dem Bohren und Ausbauen einer Gasbohrung in das Kohleflöz und mit dem Zerklüften des Bohrlochs in der Kohleformation verbunden, um die Methangewinnung zu verbessern.

[0003] Verfahren zum hydraulischen Zerklüften für Öl- und Gasbohrlöcher, die in eine feste Felsenformation gebohrt sind, beinhalten das Einspritzen eines Zerklüftungsfluids (z. B. ein wässriges Gel oder ein wässriger Schaum) durch das Bohrloch und gegen die Fläche der unterirdischen Formation bei Pumpmengen und Pumpdrücken, die ausreichend sind, um Brüche in der Formation zu erzeugen oder zu erweitern. Typischerweise wird ein Stützmittel (z. B. Sand oder Bauxit) mit dem Zerklüftungsfluid gemischt und durch das Fluid in die Zerklüftungen eingebracht. Wenn die Pumpmenge und der Pumpdruck verringert werden, setzt sich die zerklüftete Formation wieder auf das eingebrachte Stützmittel und das Stützmittel hält die Zerklüftungen in ausreichendem Maße offen, um einen durchlässigen Fluidverbindungskanal von der Spitze des Stützmittelpakets zurück zum Bohrloch herzustellen.

[0004] Die Bruchstellenstimulation von Lagerstätten des Kohlebett-Methans erfordert Techniken, die recht verschieden sind von jenen, die bei herkömmlichen Lagerstätten im festen Felsen verwendet werden. Das Methan in einem Kohleflöz ist an der Oberfläche der Kohle absorbiert. Bei einem bestimmten Druck, der durch die Langmuir-Desorptions-Isotherme festgelegt ist, beginnt das Methan, aus der Kohle zu desorbieren. Außerdem sind Kohleflöze häufig vollständig mit Wasser gesättigt. In diesen Fällen müssen große Mengen an Wasser entfernt werden, um den Lagerstättendruck auf einen Wert unter dem Methan-Desorptionsdruck zu senken. Deswegen muss eine hydraulische Zerklüftungsbehandlung in einem Kohleflöz entworfen werden, um Wasser wirksam zu fördern.

[0005] Das Halten der Kohle in einem ölhaltigen Zustand vereinfacht die Wasserförderung. Das ist der Fall, da Kohle weich und bröckelig ist. Bohrlöcher werden im Allgemeinen mit einem maximalen Grundwasserabsenkungsdruck hergestellt, um den Lagerstättendruck möglichst rasch zu verringern. Die Stützmittelpartikel (gewöhnlich Sand) werden in die Zerklüftungsflächen infolge des Anstiegs des Ausgleichsdrucks eingebettet, der durch den hohen Grundwasserabsenkungsdruck erzeugt wird. Die Stützmitteleinbettung bewirkt, dass eine große Menge von Kohle-Feinanteilen erzeugt wird. Wenn diese Feinanteile wasserhaltig sind, werden sie leicht in der Wasserphase während der Entwässerung des Kohlebetts transportiert. Die Feinanteile werden dann in die Bruchstellen wandern, wobei sie schließlich eine starke Verringerung der Bruchstellen-Durchlässigkeit bewirken. Es ist deswegen wichtig, die Kohle-Feinanteile in einem ölhaltigen Zustand zu halten, so dass sie beim Vorhandensein von Wasser zum Verklumpen neigen, wodurch ihre Mobilität stark verringert wird. Dieses Konzept ist außerdem wichtig in dem System natürlicher Bruchstellen (Bruchsystem) der Kohle angrenzend an die hydraulische Zerklüftung. Kohle-Feinanteile werden infolge des Schrumpfens der Kohle, von Oxidation usw. erzeugt. Diese Feinanteile können ein Verstopfen des Bruchsystems bewirken, das die Bohrlochproduktivität und somit die Gasförderung stark verringert.

[0006] Es gibt Additive, die eine gute Ölbefeuchtung der Kohle bewirken können. Eine ausgezeichnete Ölbefeuchtung beim Vorhandensein von Wasser kann z. B. durch Verfahren und Materialien erreicht werden, die im US-Patent Nr. 5.229.017 (Nimerick und Hinkel) beschrieben sind. Ein derartiges handelsübliches Tensid, das hier als Tensid A bezeichnet ist (und von Schlumberger verfügbar ist), enthält einen verzweigten Tridecyl-Alkohol mit sieben Mol Ethylenoxid (EO) und zwei Mol Butylenoxid (BO).

[0007] Verschäumte Zerklüftungsfluide werden in Kohleflöz-Lagerstätten häufig nichtverschäumten Zerklüftungsfluids vorgezogen, um die Schäden minimal zu machen, die mit den natürlichen Polymeren, die typischerweise in dem Basisfluid vorhanden sind, minimal zu machen. Stickstoff wird am häufigsten als die Gasphase bei den Schaumzerklüftungsbehandlungen verwendet. Materialien, die als gute Ölbefeuchtungsmittel für Kohle wirken, haben sich jedoch als unwirksam beim Erzeugen von stabilen wässrigen Schäumen erwiesen. Das Tensid A wirkt z. B. als ein Antischaummittel.

[0008] Es besteht ein Bedarf an verbesserten Zerklüftungsfluiden und Verfahren, die für eine Verwendung in Kohlebetten geeignet sind, um die Förderung von Methan zu stimulieren.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Bohrlochbehandlungs-Fluidzusammensetzung, die ein Trägerfluid, ein viskositärerzeugendes Mittel, ein amphoterisches Tensid und ein Stützmittel umfasst. Diese Fluidzusammensetzung ist zur Verwendung beim Zerklüften von Gasbohrlöchern in Kohlebetten besonders gut geeignet, da sie die Kohle ölhaltig hinterlässt, und wird vorzugsweise in einer Schaumform verwendet, die ferner ein Gas, wie etwa Stickstoff oder Luft, enthält.

[0010] Das Tensid enthält vorzugsweise eine Alkyl-Aminocarboxyl-Säure oder Carboxylat, das eine zwitterionische Verbindung mit der Formel $R-NH_2-(CH_2)_n-C(O)OX$ ist, wobei R eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 6–20 Kohlenstoffatomen ist, n im Bereich von 2 bis 6 liegt und X Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation ist. In verschiedenen speziellen Ausführungsformen der Erfindung kann n im Bereich von 2 bis 4 liegen, und R kann eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 10–16 Kohlenstoffatomen sein. Es ist stärker bevorzugt, dass das Tensid eine Alkyl-Aminopropionsäure oder Propionat ($n = 2$) ist. Ein besonders bevorzugtes Tensid ist Coco-Aminopropionat mit der Formel $RNH_2CH_2CH_2COOX$, wobei R Dodekyl, Tetradecyl oder Hexadecyl mit einer Verteilung von etwa 40% Dodekyl (C12), 50% Tetradecyl (C14) und 10 Hexadecyl (C16) ist und X z. B. Natrium ist.

[0011] Das viskositärerzeugende Mittel kann z. B. ein solvatierbares, vernetzbares Polymer sein, das aus der Gruppe gewählt ist, die besteht aus Guar, Hydroxypropyl-Guar, Carboxymethyl-Guar, Carboxymethyl-Hydroxypropyl-Guar, Hydroxethyl-Zellulose, Carboxymethyl-Hydroxyethyl-Zellulose, Hydroxypropyl-Zellulose, Xanthan und Gemischen hiervon.

[0012] Die Zusammensetzung kann außerdem ein Vernetzungsmittel, einen Gel-Brecher für das viskositärerzeugende Mittel und ein oder mehrere andere Additive enthalten.

[0013] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum hydraulischen Zerklüften eines unterirdischen Kohlebettes. Dieses Verfahren umfasst den Schritt des Einspritzens einer Bohrlochbehandlungs-Fluidzusammensetzung durch ein Bohrloch in ein unterirdisches Kohlebett mit einer Durchflussmenge und einem Druck, die ausreichen, um eine Bruchstelle in der Formation zu erzeugen oder zu erweitern. Die Bohrlochbehandlungs-Fluidzusammensetzung kann die oben beschriebenen Komponenten aufweisen. Die Fluidzusammensetzung, die bei dem Verfahren verwendet wird, kann alternativ frei von dem viskositärerzeugenden Mittel und/oder dem Stützmittel sein. Die Behandlung hinterlässt die Kohle ölhaltig.

[0014] Die vorliegende Erfindung schafft eine Sanierungsbehandlung von Kohlebett-Gasbohrlöchern, um die Entwässerung und die Förderung von Gas zu verbessern. Die Erfindung ist nützlich sowohl zum Zerklüften von neugebohrten Bohrlöchern als auch zur Überarbeitung von vorhandenen Bohrlöchern (z. B. Sanierungszerklüftung eines Bohrlochs, aus dem für einige Zeit gefördert und das in der Vergangenheit bereits zerklüftet wurde).

[0015] Die Tenside, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, besitzen gute Ölbefeuchtungseigenschaften beim Vorhandensein von Kohle und sind wirksame Schaumbildner. Diese Tenside sind dadurch in der Lage, ein stabiles verschäumtes Fluid unter Verwendung von entweder Frischwasser oder Sole zu erzeugen, wobei die natürlichen Oberflächeneigenschaften der Kohle beibehalten werden, und können die Mobilität und die Wanderung von Kohle-Feinanteilen minimal machen, wodurch die Bruchstellenleitfähigkeit und die Bruchdurchlässigkeit aufrechterhalten werden. Außerdem sollte sich die Stabilität der Schäume, die mit diesen Tensiden gebildet werden, mit dem pH-Wert verringern, wodurch sich die Entsorgung des Schaums nach der Zerklüftungsbehandlung vereinfacht (d. h. die Entsorgung kann mit einem Lagerstättenfluid ausgeführt werden, das einen pH-Wert besitzt, der kleiner als der pH-Wert des Schaums ist).

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0016] Die [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) sind graphische Darstellungen, die die Änderung der Durchlässigkeit eines Bettes aus Kohlepartikeln zeigt, nachdem unterschiedliche Fluide durch das Bett geleitet wurden.

Genauere Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0017] Um Erdgas, im Prinzip Methan aus einer unterirdischen Kohlelagerstätte zu gewinnen, wird ein Bohrloch in das unterirdische Kohleflöz gebohrt und ausgebaut sowie perforiert (oder alternativ mit einer geschlitzten Auskleidung oder als vollkommen offenes Loch ausgebaut) in einer ähnlichen Weise wie die Prozedur zum Bohren und Ausbauen einer normalen unterirdischen Gasbohrung in einer harten Felsformation. Die Formation kann dann zerklüftet werden, um die Förderung von unterirdischen Fluiden (Flüssigkeiten und Gase) zu stimulieren.

[0018] Zerklüftungsfluide enthalten typischerweise ein wässriges flüssiges Trägerfluid, das gewöhnlich mit einer Viskosität versehen wird, um seine rheologischen und stützmitteltragenden Eigenschaften zu verbessern. Ein bevorzugtes Zerklüftungsfluid der vorliegenden Erfindung enthält ein wässriges Trägerfluid (z. B. Sole), ein solvatierbares und vernetzbares Polymer, um eine erhöhte Viskosität zu schaffen, wenigstens ein Tensid und ein Stützmittel. Geeignete solvatierbare Polymere enthalten Guar, Hydroxypropyl-Guar, Carboxymethyl-Guar, Carboxymethyl-Hydroxypropyl-Guar, Hydroxethyl-Zellulose, Carboxymethyl-Hydroxyethyl-Zellulose, Hydroxypropyl-Zellulose, Xanthan und Gemische hiervon. Vernetzungsmittel, wie etwa Borate, Titanate, Zirkonate und/oder Aluminate, können in der Zusammensetzung enthalten sein, um das Polymer zu vernetzen oder um daraus ein Gel zu bilden, um seine stützmitteltragende Kapazität zu vergrößern und seine rheologischen Eigenschaften zu verbessern. Wahlweise kann außerdem ein Mittel zur Verzögerung der Vernetzung, wie etwa Chelatbildner oder Liganden (z. B. funktionalisierte Amine, wie etwa Triethanolamin oder funktionalisierte Carboxylsäuren, wie etwa Zitronensäure) enthalten sein. Die Zusammensetzung kann außerdem gelbrechende Mittel, wie etwa Ammoniumpersulfat (Oxidiermittel) enthalten, um die viskosen Gele zu brechen und die Rückkehr der Zerklüftungsfluide zu dem Bohrloch zu unterstützen, nachdem die Zerklüftungsoperation beendet wurde. Im Allgemeinen werden keine Verzögerungsmittel für einen Schaum benötigt.

[0019] Die Zerklüftungsfluidzusammensetzung enthält wenigstens ein Tensid, das die Kohle-Feinanteile ölhaltig hält und ein wirksamer Schaumbildner ist. Coco-Aminopropionat ist ein geeignetes Beispiel eines derartigen Tensids.

[0020] Diese Tenside sind zwitterionisch. Schaum, der unter Verwendung von Frischwasser oder einer KCl-Sole hergestellt wird, besitzt einen neutralen pH-Wert. Der pH-Wert von Wasser in einem Kohleflöz ist häufig kleiner als 7. Das zwitterionische Wesen dieser Schaumbildner wird bewirken, dass der Schaum in geringerem Maße stabil ist, wenn der pH-Wert des Fluids abgesenkt wird. Somit wird ein Kontakt mit Formationswasser helfen, den Schaum zu zerstören, wodurch seine Entfernung erleichtert wird.

[0021] Das Zerklüftungsfluid enthält vorzugsweise außerdem ein Gas, wie etwa Luft oder Stickstoff, um das Fluid zu verschäumen. Das Gas unterstützt außerdem den Sanierungsprozess des Bohrlochs, der nach dem Brechen des Gels folgt. Kohlendioxid kann ebenfalls verwendet werden, um den Schaum zu erzeugen, und kann selbst vor der Schaum-Zerklüftungsbehandlung gepumpt werden, um (1) eine zusätzliche Energie für die Fluidsanierung zu schaffen, (2) einen zusätzlichen hydrostatischen Druck über jenen hinaus, der durch die Verwendung von Stickstoff oder Luft erreicht wird, zu schaffen und (3) Konditionieren der Kohle, wodurch das Kohlendioxid die Fähigkeit besitzt, Methan zu verdrängen, das an der Kohle adsorbiert ist.

[0022] Das Zerklüftungsfluid kann wahlweise ferner ein oder mehrere Additive enthalten, wie etwa zusätzliche Tenside, Brecherhilfen, Ablagerungsverhütungsmittel und Bakterizide. Die Brecherhilfen dienen als Katalysatoren, um die Aktivität und Leistungsfähigkeit des Brechers bei den niedrigen Temperaturen im Bohrloch zu verbessern, die gewöhnlich bei der Zerklüftung von Kohlebett-Methanbohrlöchern auftreten. Die Zusammensetzung kann außerdem ein Additiv enthalten, wie etwa ein Polyacrylamid oder dergleichen, das den Reibungsdruck beim Pumpen des Fluids durch das Futterrohr, das Gehäuse, Futterrohr/Gehäuse-Ringe, Oberflächenauskleidungen usw. verringert.

[0023] Es ist außerdem möglich, eine Zerklüftungsfluidzusammensetzung zu verwenden, die kein viskositäerzeugendes Mittel enthält. Das Zerklüftungsfluid könnte in diesem Fall lediglich Wasser oder Sole, das schaumbildende Tensid und andere notwendige Additive (wie etwa Biocide) enthalten.

[0024] Techniken zum hydraulischen Zerklüften einer unterirdischen Formation werden einem Fachmann bekannt sein und enthalten das Pumpen des Zerklüftungsfluids in das Bohrloch und aus diesem in die umgebende Formation. Der Fluidruck liegt über der minimalen lokalen Felsbelastung, wodurch Bruchstellen in der Formation erzeugt oder erweitert werden.

[0025] Bei einem typischen Zerklüftungsprozess wird die Zerklüftung ausgelöst, indem ein wässriges Fluid mit guten bis mittleren Leckeigenschaften, geringen Polymerbelastungen und typischerweise ohne Stützmittel in die Formation gepumpt wird. Diesem Ausgangsfluid, das als ein "Füllmittel" ("pad") bezeichnet wird, folgt ein Zerklüftungsfluid mit höherer Viskosität, das anfangs geringe Mengen und dann allmählich größer werdende Mengen des Stützmittels in die Bruchstellen befördert. Nachdem das Stützmittel in die Bruchstellen eingebracht wurde, wird der Zerklüftungsdruck freigegeben und die Bruchstellen schließen sich teilweise wieder gegen das Stützmittel, das die Bruchstellen in einem teilweise geöffneten Zustand mit hoher Durchlässigkeit hält.

[0026] Während Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung hier so beschrieben werden, dass sie bestimmte Materialien enthalten, sollte klar sein, dass die Zusammensetzung wahlweise zwei oder mehr chemisch unterschiedliche derartige Materialien enthalten kann. Eine Zusammensetzung könnte z. B. ein Gemisch aus zwei oder mehr schaumbildenden Tensiden, die die oben beschriebenen Eigenschaften besitzen, enthalten.

[0027] Die vorliegende Erfindung kann aus den folgenden Beispielen besser verstanden werden.

Beispiel 1

[0028] Eine Benetzungsprüfung wurde unter Verwendung einer Modifikation des Verfahrens ausgeführt, das in dem API Bulletin RP 42 beschrieben ist. Die Prozedur enthielt:

1. Füllen eines Glasgefäßes mit 50 ml 2%-iger KCl und Hinzufügen eines Tensids.
2. Anordnen von fünf Gramm zerkleinerter Kohle in der Lösung, die im Schritt 1 hergestellt wurde, und Mischen für 60 Sekunden.
3. Dekantieren der Flüssigkeit von der Aufschlämmung, die in Schritt 2 hergestellt wurde, in ein anderes Glasgefäß.
4. Hinzufügen von 50 ml gefärbtem Erdöl zu dem Gefäß, das die dekantierte Flüssigkeit enthält.
5. Einfüllen der Kohlefestkörper in das Gefäß, das in Schritt 4 vorbereitet wurde.
6. Beobachten der Farbe und der Dispersionsfähigkeit der Kohlepartikel.

[0029] Die Kohle besaß die Form von großen Brocken aus verwittertem (wasserfeuchten) Material. Die verwendeten Tenside sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

| Tabelle 1 | |
|-----------|---|
| Tensid | Chemische Beschreibung |
| A | verzweigter Tridecyl-Alkohol (7 Mol EO und 2 Mol BO) |
| B | anionisches ethoxylatiertes Ammonium-Fett-Alkohol-Ethersulfat |
| C | ein kationisches polymeres quaternäres Salz, das als ein Polyquat. beschrieben wird |
| D | kationisches Gemisch aus quaternärem Amin und Alkanolamin |
| E | anionisches/kationisches Gemisch aus quaternärem Amin und aromatischem Glycolether |
| F | Coco-Aminopropionat |
| G | kationisches quaternäres Amin |

Bei den Tensiden C und F wird erwartet, dass sie jeweils einen isoelektrischen Punkt nahe an einem pH-Wert

von 4 besitzen.

[0030] Alle Tenside wurden bei einer Konzentration von 2 l Tensid/1000 l Sole (2 Gallonen Tensid/1000 Gallonen Sole) geprüft. Das gefärbte Erdöl wurde hergestellt, indem 0,1 g Farbe in 700 ml Erdöl gelöst wurde.

[0031] Nach Ausführung der oben beschriebenen Prüfungen wurden die Gemische aus Sole, Erdöl und Kohlepartikeln für zehn Sekunden energisch geschüttelt. Eine Videokamera wurde verwendet, um Ergebnisse nach 0, 15 und 30 Minuten aufzuzeichnen.

[0032] Eine Schaumbildungsprüfung wurde unter Verwendung der folgenden Prozedur ausgeführt:

1. Hinzufügen von 1 ml Tensid zu 200 ml 2%-iger KCl in einem kalibrierten 1 l-Mischergefäß.
2. Einstellen der Variac-Steuereinheit mit variabler Geschwindigkeit für den Waring-Mischer auf 0 und Einstellen des Mixers auf hoch.
3. Allmähliches Vergrößern der Variac-Einstellung, bis die größte stabile Schaumhöhe erreicht wurde. Als die Flüssigkeit abprallte, Verringern der Variac-Einstellung und langsames Vergrößern der Einstellung, bis eine stabile Schaumhöhe erreicht ist. Halten der maximalen Einstellung für 15 Sekunden.
4. Abschalten der Stromversorgung zu dem Mischer und sofortiges Aufzeichnen der Schaumhöhe und Starten des Zeitgebers. Aufzeichnen der Zeit, die erforderlich ist, damit sich 100 ml am Boden des Mischergefäßes ansammeln.

[0033] Die Ergebnisse der Benetzungs- und Schaumbildungsprüfungen sind nachfolgend in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

| Experiment Nr. | Tensid | Benetzungseigenschaften | Gute Schaumbildung | Lebensdauer-Halbwertzeit des Schaums (min:s) |
|----------------|-------------|-------------------------|--------------------|--|
| 1-1 | A | ölhaltig | nein | kein Schaum |
| 1-2 | B | wasserhaltig | ja | 4:40 |
| 1-3 | C | wasserhaltig | ja | 3:20 |
| 1-4 | D | wasserhaltig | ja | 4:20 |
| 1-5 | E | wasserhaltig | ja | 3:00 |
| 1-6 | F pH-Wert 7 | ölhaltig | ja | 5:10 |
| 1-7 | F pH-Wert 5 | ölhaltig | ja | 4:00 |
| 1-8 | G | wasserhaltig | ja | 4:10 |

[0034] Wie aus Tabelle 2 erkannt werden kann, erzeugt lediglich das Tensid F gute Ölbenetzungseigenschaften und einen stabilen Schaum. Die Proben wurden für 45 Minuten beobachtet.

Experiment 1-1

[0035] Eine vorherige Prüfung des Tensids A sowohl im Laboratorium als auch im Feld hat gezeigt, dass dieses Additiv ausgezeichnete Entwässerungseigenschaften für Kohlebett-Methanbohrlöcher besitzt, wodurch sich die Förderung von Erdgas aus derartigen Bohrlöchern vergrößert. Die gegenwärtige Prüfung des Tensids A zeigt erneut, dass dieses Additiv die Entwässerung von Kohle infolge der sehr starken Ölbenetzungseigenschaften verbessern sollte. Die visuelle Beobachtung der Ergebnisse dieses Experiments zeigte deutlich, dass Kohle-Feinanteile in der Dieselphase über der Öl-Wasser-Grenzfläche eingefangen werden. Größere benetzte Stücke der ölhaltigen Kohle wurden durch die starken Benetzungseigenschaften an der Grenzfläche gehalten. Die Wasserphase war außergewöhnlich klar. Dies zeigt, dass die gesamte Kohle von der Ölphase angezogen

wurde oder sich infolge von Dichteunterschieden am Boden absetzte, wodurch die starken Ölbenetzungstendenzen des Tensids A nachgewiesen wurden. Schließlich zeigte eine Bewertung, die an der Kohle am Boden des Probengefäßes ausgeführt wurde, ebenfalls einen ölhaltigen Zustand infolge der starken Verklumpungstendenzen zwischen den einzelnen Kohlepartikeln an. Wenn das Gefäß geneigt wurde, bewegte sich die Kohle nicht, bis der Gefäßboden einen sehr großen Winkel ($> 60^\circ$) erreichte, wobei sich die Kohlepartikel anschließend als eine einzige Masse bewegten, was eine Anzeige für ihre starke gegenseitige Anziehung ist.

Experiment 1-3

[0036] Das Tensid C erzeugte eine stabile Emulsion zwischen dem Erdöl und den Wasserphasen. Die Wasserphase wurde in dem Zeitintervall von 45 Minuten nicht klar, teilweise infolge der Emulsion und teilweise wegen des Vorhandenseins der Kohle-Feinanteile. Die starke Konzentration der Kohle-Feinanteile in der Wasserphase war ein Anzeichen dafür, dass die Kohle wasserfeucht war. Vor dem Schüttelschritt wurde die Strömung der großen Kohlepartikel durch Neigen des Gefäßes geprüft und bei dieser Prüfung strömten die Kohlepartikel frei, ohne aneinander anzuhafte und bewegten sich bei einem verhältnismäßig kleinen Winkel ($< 45^\circ$). Die freiströmende Natur der Partikel in der Wasserphase war ein Zeichen der Wasserbefeuchtung.

Experiment 1-4

[0037] Das Tensid D zeigte eine starke Wasserbefeuchtung der Kohle, da es wenige, wenn überhaupt Kohlepartikel an der Grenzfläche gab und die meisten Partikel sich in der Wasserphase befanden. Es gab eine starke Konzentration von Kohlepartikeln, die an dem Probengefäß in der Wasserphase anhafteten. Partikel in der Wasserphase zeigten keine Tendenz zum Verklumpen, wenn das Probengefäß geneigt wurde, wodurch wiederum die Wasserbenetzungseigenschaften angezeigt wurden.

Experiment 1-6

[0038] Dieses Experiment wurde unter Verwendung des Tensids F ausgeführt. Eine große Menge Kohlepartikel konnten in der Ölphase beobachtet werden, die sich unmittelbar über der Öl-Wasser-Grenzfläche ansammelten, wodurch starke Ölbenetzungstendenzen dieses Tensids angegeben wurden. Es gab keine Feinanteile, die in der Wasserschicht verteilt waren. Mehrere große Kohlepartikel wurden von der Ölphase angezogen. Auftriebskräfte waren in der Lage, diese großen Partikel zu der Ölfläche nach oben zu bewegen, nach einem beginnenden Dichteunterschied sanken diese Partikel zum Boden des Gefäßes. Beim Neigen klumpten diese Kohlepartikel am Boden des Gefäßes zusammen.

Experiment 1-8

[0039] Bei diesem Experiment wurde das Tensid G verwendet. Obwohl die Probe trübe war, war offensichtlich, dass das Material keine gute Ölbenetzung schafft, da sowohl die Ölphasenschicht als auch die Öl-Wasser-Grenzfläche im Wesentlichen frei von Kohlepartikeln waren und die Kohle-Feineinteile in der Wasserphase setzten sich rasch, ohne zu verklumpen. Einige kleine Kohle-Feinanteile konnten in der Wasserphase an dem Gefäß anhaftend beobachtet werden, was eine Anzeige von Wasserbenetzungstendenzen ist. Die Kohlepartikel, die auf dem Gefäßboden lagen, strömten frei und unabhängig voneinander, wenn das Gefäß geneigt wurde, wodurch wiederum ein Wasserbenetzungszustand für die Kohlepartikel nachgewiesen wurde.

[0040] Da lediglich das Tensid F sowohl die Benetzungs- als auch die Schaumbildungskriterien erfüllte, wurde es für weitere Schaumstabilitätsprüfungen ausgewählt.

[0041] Die Schaumstabilitätsprüfungen wurden mit dem Tensid F bei dem pH-Wert 7 und dem pH-Wert 5 ausgeführt. Die Schaum-Halbwertlebensdauer wurde bei dem pH-Wert 7 mit 5 Minuten und 10 Sekunden beobachtet. Die Halbwertlebensdauer sank auf 4 Minuten bei dem pH-Wert 5. Die anfängliche Schaumhöhe war ebenfalls bei dem kleineren pH-Wert geringer. Wenn dem Tensid F Isopropyl-Alkohol hinzugefügt wurde, verringerte sich die Schaum-Halbwertlebensdauer bei dem pH-Wert 7 auf 4:40.

Beispiel 2

[0042] Es wurden Prüfungen ausgeführt, um die Fähigkeit des Tensids zu erfassen, die relative Durchlässigkeit für Wasser aufrechtzuerhalten, das durch eine Säule frischer Kohle strömt. Die Prozedur beinhaltete das Mahlen oder Zerkleinern von Kohle in Partikel mit einer Größe von weniger als 0,6 cm (1/4 Zoll). Dieses Material wurde dann in ein Plexiglasrohr gepackt und am oberen Ende des Rohrs mit einer Wasserquelle verbun-

den. Die Wasserströmung wurde bei einem konstanten Druckabfall durch die Packung aufrechterhalten und die Menge des ausfließenden Wassers wurde am Boden der Packung als eine Funktion der Zeit gemessen, so dass die Durchlässigkeit berechnet werden konnte. Die mittlere Durchlässigkeit der Säule mit Kohlepartikeln kleiner als 1/4 Zoll betrug etwa 10 Darcy.

[0043] Die Kohle für diese Prüfung wurde aus der Fruitland Coal-Formation, die sich im San Juan-Bassin in New Mexico befindet, erhalten. Die Kohle wurde direkt von einer aktiven Mine erhalten und über Nacht in einem abgedichteten Behälter verschickt, um die Alterung der Probe minimal zu machen. Prüfungen wurden durchgeführt, indem eine grundlegende Durchlässigkeit für Wasser durch die Packung ermittelt wurde und anschließend ein Porenvolumen des zu bewertenden Systems eingegeben wurde. Nach dieser Hinzufügung wurde die Strömung des Wassers durch die Packung wieder hergestellt und die Änderung der Durchlässigkeit wurde aufgezeichnet. Eine weitere wesentliche Beobachtung waren Kohle-Feinanteile, die durch die Packung transportiert wurden und in dem Ausfluss zu sehen waren. Dieses Phänomen ist gewöhnlich mit der starken Abnahme der Durchlässigkeit der Packung verbunden, die anzeigt, dass das Additiv den natürlichen ölhaltigen Zustand der Kohle nicht aufrechterhalten kann und somit die Mobilisierung der Feinanteile nicht verhindern kann.

[0044] Die Prüfungen konzentrierten sich auf das Tensid F; es wurden jedoch weitere Prüfungen als Referenz ausgeführt, um den Vorteil dieses Additivs gegenüber herkömmlichen Schaumbildnern zu veranschaulichen. [Fig. 1](#) zeigt die Wirkung des Tensids F auf die Durchlässigkeit der Kohlepackung bei einer Konzentration von 2 und von 4 l/1000 l (2 und 4 gal/1000). Es ist wichtig anzumerken, dass die empfohlene Konzentration für das Tensid F als Schaumbildner 2 l/1000 l (2 gal/1000) beträgt. Die Konzentration von 4 l/1000 l (4 gal/1000) wurde geprüft, um sicherzustellen, dass es keinen nachteiligen Einfluss infolge der Überbehandlung gibt. Anhand von visuellen Beobachtungen wurde festgestellt, dass die Verringerung der Durchlässigkeit bei der Konzentration von 4 l/1000 l (4 gal/1000) mit hoher Wahrscheinlichkeit infolge der Schaumblockierung in den Durchlässigkeitskanälen erfolgte. Dies könnte eine Wirkung von übermäßigem Tensid, das zur Verfügung steht, oder von anderen Mechanismen sein. Bei beiden Konzentrationen waren die Ergebnisse sehr akzeptabel, da die prozentuale beibehaltene Durchlässigkeit 95% bei der Konzentration 2 l/1000 l (2 gal/1000) und 80% bei der Konzentration 4 l/1000 l (4 gal/1000) betrug.

[0045] Der gebräuchlichste Schaumbildner, der gegenwärtig zum Zerklüften von Kohleflözlagerstätten verwendet wird, ist anionisch (wird hier als Tensid H bezeichnet; enthält ethoxylatiertes Ammonium-Fett-Alkohol-Ethersulfat bei einer geringeren Konzentration als das Tensid B) und wird typischerweise bei einer Konzentration von 5 l/1000 l (5 gal/1000) hinzugefügt. [Fig. 2](#) zeigt die Prüfungsergebnisse für ein Porenvolumen dieses Materials. Hier gab es eine starke Abnahme der Durchlässigkeit nach dem Einleiten des Tensids in die Packung. Bei der visuellen Beobachtung wurde ebenfalls das Vorhandensein von Kohle-Feinanteilen in dem Ausfluss nach dem Hinzufügen des Fluids, das das Tensid H enthält, festgestellt. Dieser Effekt, verbunden mit einer Verringerung der beibehaltenen Durchlässigkeit um nahezu 50% kann einen sehr nachteiligen Einfluss auf die kurzfristige und langfristige Produktivität eines Kohlebett-Methanbohrlochs haben. Die Freigabe von Kohle-Feinanteilen ist ein Zeichen für eine Änderung der Benetzungsfähigkeit infolge der Tatsache, dass benetztes Material nicht dazu neigt, in der nicht benetzenden Phase mobilisiert zu werden. Das bedeutet einfach, dass die ölhaltigen Kohle-Feinanteile (benetztes Material) dazu neigen, in dem Wasser (nicht benetzende Phase), das durch die Packung fließt, nicht mobilisiert zu werden. Wenn die Benetzungsfähigkeit der Kohleoberfläche und der Feinanteile geändert wird, ist es möglich, dass die Feinanteile mit dem Wasser durch die Packung transportiert werden.

[0046] Eines der Hauptprobleme bei der Prüfung von Kohleproben ist der Gehalt (Aufbau) und der chemische Zustand der geprüften Kohle. Unterschiedliche Kohlen ergeben unterschiedliche Ergebnisse in Bezug auf den Betrag, der relative Effekt sollte jedoch gleich bleiben. Als das Tensid A entwickelt wurde, wurde es an vielen unterschiedlichen Typen von Kohle geprüft, die in verschiedenem Umfang der Verwitterung usw. unterzogen wurden. Es wurde festgestellt, dass das Tensid A unabhängig von den Bedingungen trotzdem bessere Ergebnisse in Bezug auf die Strömung durch die Kohlepackung zeigt. Aus diesem Grund wurde entschieden, eine Prüfung mit dem Tensid A und anschließend mit dem Tensid F auszuführen, um festzustellen, ob die Kohle auf das Tensid A normal reagiert, und um sicherzustellen, dass das Tensid trotzdem wirkungsvoll ist. [Fig. 3](#) zeigt die Ergebnisse dieser Prüfungsfolge durch Hinzufügen eines Porenvolumens des Tensids A bei einer Konzentration von 2 l/1000 l (2 gal/1000), gefolgt von einem Porenvolumen des Tensids F bei der empfohlenen Konzentration von 2 l/1000 l (2 gal/1000). Die Ergebnisse zeigen unter diesen Bedingungen eine beibehaltene Durchlässigkeit von nahezu 100%. Diese Prüfung ist relevant für das Vorspülen einer Schaumzerklüftungsbehandlung mit dem Tensid A oder für eine Neuzerklüftungsbehandlung an einem Bohrloch, bei dem zuvor das Tensid A geputzt wurde.

[0047] Die abschließende Prüfung bestand darin, einen weiteren anionischen Schaumbildner (Tensid B) zu bewerten, der am meisten verwendete Schaumbildner außerhalb von Kohlebett-Methanbohrlöchern ist. Die Ergebnisse, die in [Fig. 4](#) gezeigt sind, sind jenen sehr ähnlich, die mit dem anionischen Schaumbildner erreicht wurden, der beim Zerklüften von Kohlebett-Methanbohrlöchern (Tensid H) verwendet wurde. Wie bei dem Tensid H wurden nach dem Hinzufügen des Tensids B Kohlen-Feinanteile in dem Ausfluss visuell beobachtet. Diese Mobilisierung von Kohlen-Feinanteilen ist unter Feldbedingungen viel stärker schädigend, wo sie das Bohrloch über den Perforationen füllen können, wodurch eine künstliche Anhebeausrüstung zum Reinigen und zum Beseitigen von Verstopfungen und Schädigungen erforderlich ist, und sie können das Bruchstellen-system blockieren, die die Arterien des Kohlesystems darstellen, wenn Fluide gefördert werden.

[0048] Es ist nicht beabsichtigt, dass die vorhergehende Beschreibung von speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung eine vollständige Auflistung von allen möglichen Ausführungsformen der Erfindung ist. Ein Fachmann wird erkennen, dass an den hier beschriebenen speziellen Ausführungsformen Modifikationen ausgeführt werden können, die im Umfang der vorliegenden Erfindung liegen würden.

Patentansprüche

1. Bohrlochbehandlungs-Fluidzusammensetzung, die ein Trägerfluid, ein viskositärzeugendes Mittel, ein amphoterisches Tensid und ein Stützmittel umfasst, wobei das Tensid eine Alkyl-Aminocarbon-Säure oder Carboxylat enthält, so dass das Bohrlochbehandlungsfluid ölhaltig ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung ein Schaum ist, der ein Gas enthält, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Stickstoff, Luft und Kohlendioxid besteht.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Tensid die Formel $R-NH_2-(CH_2)_n-C(O)OX$ hat, wobei R eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 6–20 Kohlenstoffatomen ist, n im Bereich von 2 bis 6 liegt und X Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, bei der das Tensid eine Alkyl-Aminopropionsäure oder Propionat enthält.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, bei der das Tensid ein Coco-Aminopropionat ist.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der das viskositärzeugende Mittel ein solvatisierbares, vernetzbares Polymer ist, das aus der Gruppe gewählt ist, die besteht aus Guar, Hydroxypropyl-Guar, Carboxymethyl-Guar, Carboxymethyl-Hydroxypropyl-Guar, Hydroxyethyl-Zellulose, Carboxymethyl-Hydroxyethyl-Zellulose, Hydroxypropyl-Zellulose, Xanthan und Gemischen hiervon.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, die ferner ein Vernetzungsmittel enthält.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, die ferner einen Gel-Brecher für das viskositärzeugende Mittel enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, die ferner eine Brecherhilfe enthält.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die ferner ein Additiv enthält, das den Reibungsdruck verringert, der beim Pumpen der Fluidzusammensetzung durch das Bohrloch-Futterrohr entsteht.

11. Verfahren zum hydraulischen Zerklüften eines unterirdischen Kohlebettes, das den Schritt des Einspritzens einer Bohrlochbehandlungs-Fluidzusammensetzung durch ein Bohrloch in ein unterirdisches Kohlebett mit einer Durchflussmenge und einem Druck, die ausreichen, um die Formation hydraulisch zu zerklüften, umfasst, wobei die Bohrlochbehandlungs-Fluidzusammensetzung ein Trägerfluid und ein amphoterisches Tensid, das eine Alkyl-Aminocarbon-Säure oder Carboxylat enthält, umfasst, so dass das Bohrlochbehandlungsfluid ölhaltig ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das Bohrlochbehandlungsfluid ferner ein Stützmittel enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, bei dem das Bohrlochbehandlungsfluid ferner ein eine Viskosität schaffendes Mittel enthält.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, bei dem die Zusammensetzung ein Schaum ist, der ein Gas enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Stickstoff, Luft und Kohlendioxid besteht.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, das ferner das Einleiten von Kohlendioxid durch das Bohrloch in das unterirdische Bett vor dem Einspritzen der Bohrlochbehandlungs-Fluidzusammensetzung umfasst.
16. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das Tensid die Formel $R-NH_2-(CH_2)_n-C(O)OX$ hat, wobei R eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 6–20 Kohlenstoffatomen ist, n im Bereich von 2 bis 6 liegt und X Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation ist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das Tensid eine Alkyl-Aminopropion-Säure oder Propionat enthält.
18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem das Tensid ein Coco-Aminopropionat ist.
19. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das viskositärzeugende Mittel ein solvatisierbares, vernetzbares Polymer ist, das aus der Gruppe gewählt ist, die besteht aus Guar, Hydroxypropyl-Guar, Carboxymethyl-Guar, Carboxymethyl-Hydroxypropyl-Guar, Hydroxyethyl-Zellulose, Carboxymethyl-Hydroxyethyl-Zellulose, Hydroxypropyl-Zellulose, Xanthan und Gemischen hiervon.
20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem das viskositärzeugende Mittel ferner ein Vernetzungsmittel enthält.
21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem das Bohrlochbehandlungsfluid einen Gel-Brecher enthält.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 21, bei dem das Bohrlochbehandlungsfluid ferner ein Additiv enthält, das den Reibungsdruck verringert, der durch das Pumpen der Fluidzusammensetzung durch das Bohrloch-Futterrohr entsteht.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

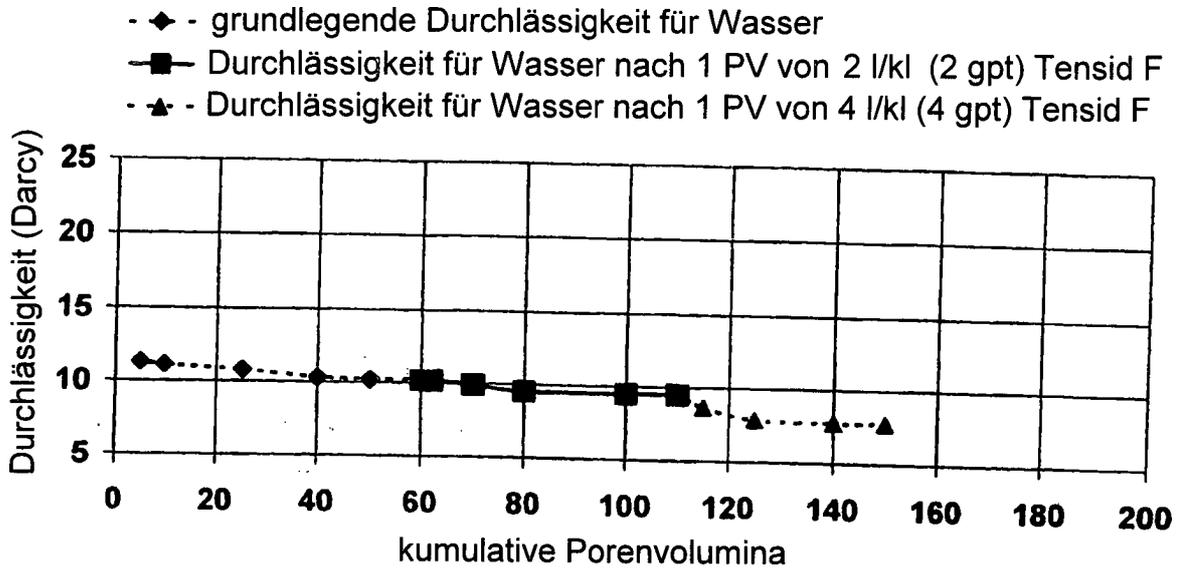


Fig. 1

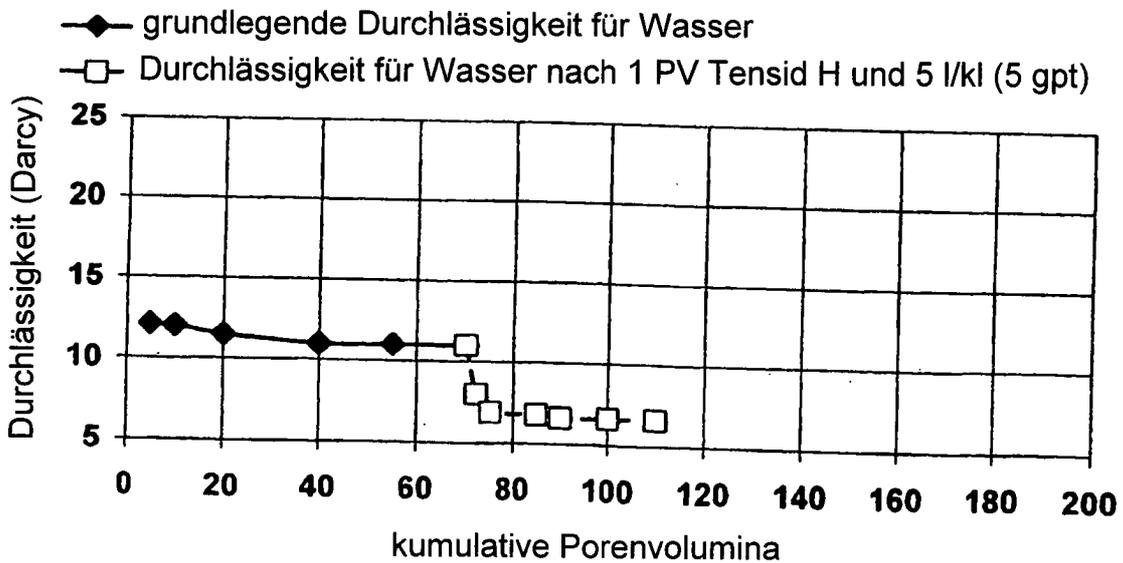


Fig. 2

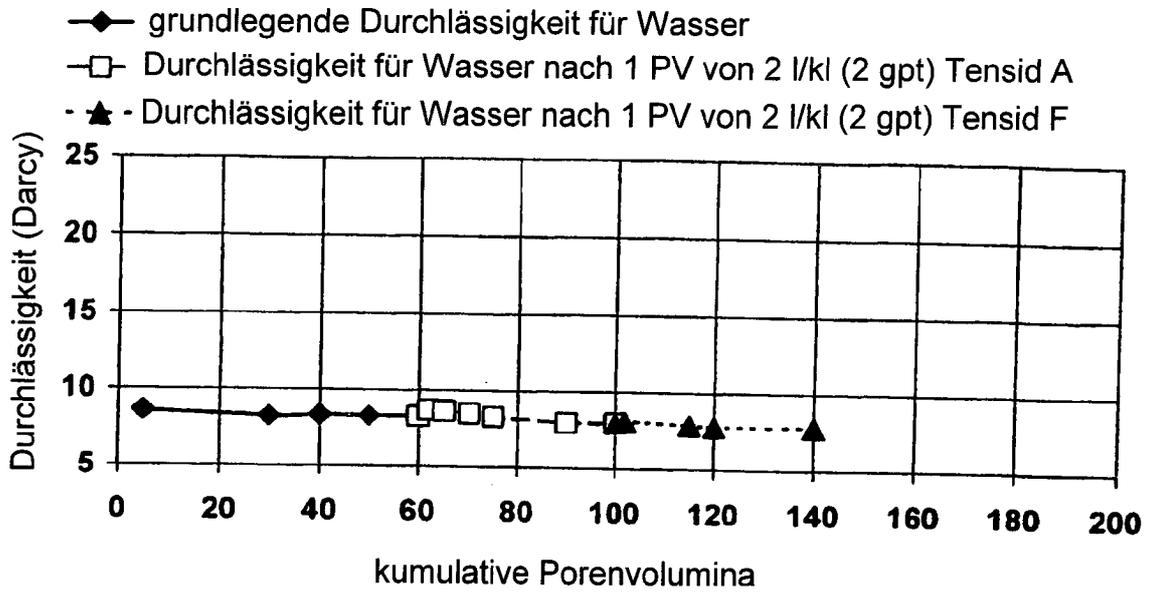


Fig. 3

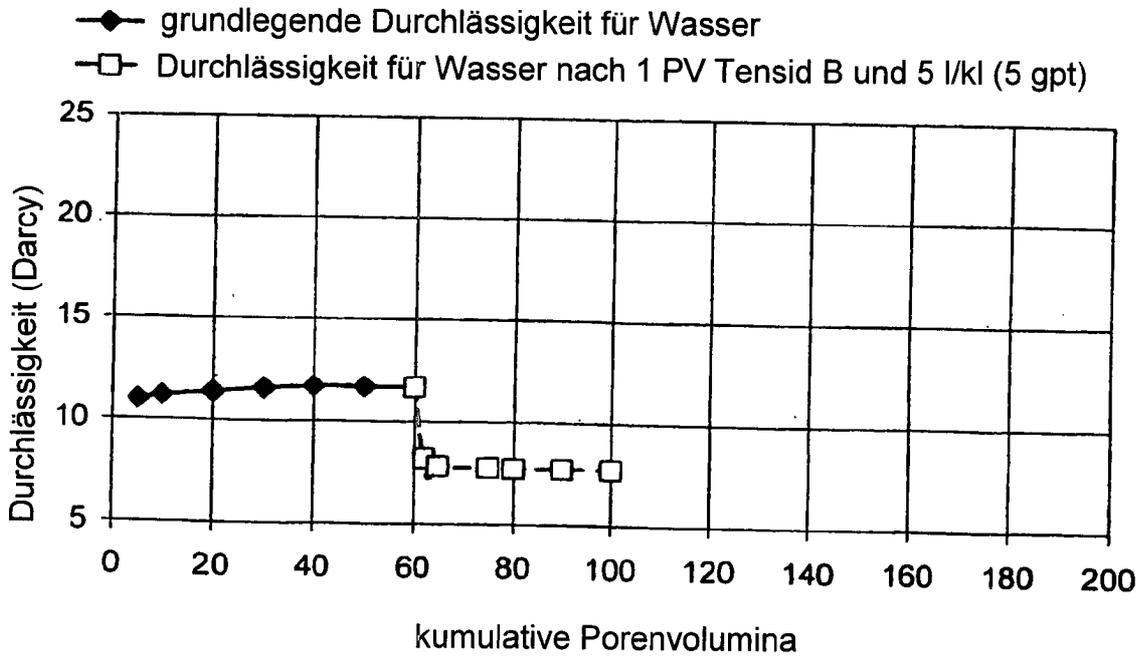


Fig. 4