



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 135322

(51) Int. Cl.² C 09 K 7/02

(21) Patentsøknad nr. 1531/73

(22) Inngitt 12.04.73

(23) Løpedag 12.04.73

(41) Alment tilgjengelig fra 26.11.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.12.76

(30) Prioritet begjært 23.05.72, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 22 24 959

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av en talloljefraksjon
som smøremiddeltilsetning for
vandige borspylinger.

(71)(73) Søker/Patenthaver DEUTSCHE TEXACO AKTIENGESSELLSCHAFT,
Mittelweg 180,
D-2000 Hamburg 13,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner KARL-HEINZ GRODDE, Celle,
ALFRED SCHULZ, Hornbostel,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen vedrører en smøremiddeltilsetning for vandige borspylinger.

I mange tilfeller er det hensiktsmessig til vandige borspylinger å tilsette smøremidler, som har en høy affinitet til metall og som fukter metalliske materialer. Ved tilsetning av egnede smøremidler kan noen vanskeligheter som opptrer ved senking av borer, vesentlig nedsettes, nemlig fastsetting i gjennomtrengelige formasjoner på grunn av differenstrykk, høyt dreiemoment, overlast ved strekking, oppbaking av leire på borstrengen og på borverktøyet.

Hittil var det generelt vanlig å anvende 5 - 10% mineralolje som smøremiddel. Dette har imidlertid den betraktelige

ulempe at det kan komme til grunnvanntilsmussinger. Av denne grunn tillater de fleste kommunale myndigheter i dag ikke mineralolje som smøremiddel i borspylinger. Hvor dette er tilfelle er man gått over til jordoljesulfonater, hvilket imidlertid heller ikke er tillatt i noen land. Å anvende pulverformet grafitt som smøremiddel har heller ikke vist seg egnet.

For kort tid siden er det nå foreslått å anvende en triglyceridblanding som uskadelig middel til nedsettelse av dreiemomentet i borspylinger. Denne blanding har imidlertid ikke den ønskede virkning og forårsaker uheldig skum.

Videre har tallolje funnet anvendelse i borspylinger. I emulsjonsborspylinger, såvel ved olje-i-vann som også ved vann-i-olje-systemer tjener det som emulgeringsmiddel. Også i vandige borspylinger har man anvendt tallolje og talloljeprodukter. Således er f.eks. i US-patent nr. 3.049.491 omtalt en vandig borspyling, hvortil det er satt mindre mengder "floating-soaps", idet "floating-soaps" er i handelen tilgjengelig vannoppløselige talloljesåper i granulatform. Disse såper har imidlertid den store ulempe at de skummer sterkt. De ifølge US-patent nr. 3.340.188 anbefales sulfonert talloljeresidu som tilsetning til vandige borspylinger for å nedsette filtertap, viskositet og friksjonskoeffisienter. Smørevirkningen er imidlertid ikke helt tilfredsstillende.

Endelig er det også å nevne US-patent nr. 3.047.493, hvori det foreslås som smøremiddel for vandige borsvasker "karboksylsyreforbindelser", dispergert med leire, bentonit og lignende. Med begrepet "karboksylsyreforbindelser" menes langkjedede, mettede og umettede fettsyrer, triglycerider av fettsyrer, harpikssyrer, talloljer, destillasjonsresiduer og rensed tallolje. Den smørevirkning som oppnås er imidlertid ikke tilfredsstillende.

Til grunn for oppfinnelsen ligger derfor den oppgave å tilveiebringe et smøremiddel for vandige borspylinger, som er biologisk nedbrytbart og økonomisk, ikke skummer og har en bedre smørevirkning enn de kjente smøremidler.

Oppfinnelsen vedrører altså anvendelse av en talloljefraksjon med et harpikssyreinnhold på over 30%, et innhold av fettsyrer og fete oljer på maksimalt 20% og eventuelt 0,5-5% aromatiske hydrokarboner som smøremiddel for vandige borspylinger. Det er overraskende funnet at slike talloljefraksjoner i sin virkning som smøremiddel er overlegen alle tidligere kjente. En egnet talloljefraksjon fåes av tallolje ved adskillelse av mest

mulig alle fettsyrer og fete oljer. Disse bestanddeler skal adskilles så vidt at den gjenblivende del i talloljefraksjonen maksimalt utgjør 20%, fortrinnsvis så vidt det er mulig med de vanlige fraksjoneringsteknikker. Den foretrukkede fraksjoneringsteknikk er den fraksjonerte destillasjon. Harpikssyreinnholdet i smøremidlet ifølge oppfinnelsen ligger over 30%, som det sees av nedenstående analyse av to som eksempler bragte talloljefraksjoner ifølge oppfinnelsen:

De fåes ved fraksjonert destillasjon:

Kokebegynnelse: 110 - 130°C ved 1,5 mm Hg, kokeavslutning 185 - 195°C ved 0,5 mm Hg.

Eksempel 1.

Nøytralisasjonstall	107
Forsåpningstall	135
Jodtall	215
Hydroksyltall	38
Spesifikk vekt	0,95
Flammepunkt	160 - 185°C.

Også en, som eksempel 2 bragt talloljefraksjon med lavt nøytralisasjons- og forsåpningstall har vist seg godt egnet.

Eksempel 2.

Nøytralisasjonstall	91
Forsåpningstall	102.

Fortrinnsvis ligger differansen mellom nøytralisasjonstall og forsåpningstall under 30.

Det er videre funnet at en talloljefraksjon med høyt harpikssyreinnhold som er mest mulig fri for fettsyrer og fete oljer, behøver å settes til vandige borspylinger i bare meget små mengder. Det er tilstrekkelig med 0,45 - 3 volum% for å oppnå en smørevirkning, som ligger over den som oppnås med de kjente smøremidler. Dette vises nedenfor ved hjelp av sammenligningsforsøk.

Hensiktsmessig holder man borspylingene på en pH-verdi under 9. Smøremidlet kan imidlertid også anvendes i høyalkaliske borspylinger. Ifølge oppfinnelsen setter man derfor til talloljefraksjonen 0,5 - 5 vekt% aromatholdige hydrokarboner for å hindre skumtendens også av høyalkaliske spylinger.

Middel ifølge oppfinnelsen oppfyller ved siden av dets smørevirkning den med hensyn til å hindre forurensning, så

135322

4

vesentlige betingelser at den er biologisk nedbrytbar. Dessuten er den billigere enn de hittil kjente smøremidler for vandige borspylinger. Smøremiddelvirksomheten av talloljefraksjonen ifølge oppfinnelsen vises nå ved hjelp av sammenligningsforsøk, som ble gjennomført i laboratoriet. Med "talloljefraksjon" er det i det følgende alltid ment den talloljefraksjon som oppfyller de ovenfor nevnte betingelser - høyt harpikssyreinnhold ved lavt innhold av fettsyrer og fete oljer.

Til sammenligning med talloljefraksjonen ble det anvendt:

- Mineralolje
- Et jordoljesulfonat
- Dehydroksylert ricinusolje
- En triglycerid-alkoholblanding
- Grafitt, finpulverisert
- Alkylbenzen-etterløp
- Metyleat.

De ovenfor anførte produkter ble prøvet som smøremiddeltilsetning i følgende vandige borspylinger:

Syntetiske.

- Leirspyling 1: spesifikk vekt 1,17, den inneholdt 50 g bentonit og 250 g leirmel pr. liter vann.
- Leirspyling 2: spesifikk vekt 1,13, den inneholdt bare bentonit og leire.
- Leirspyling 3: spesifikk vekt 1,16, den inneholdt foruten bentonit og leire dessuten ca. 1% lignosulfonat.
- Leire-saltvannspyling: spesifikk vekt 1,58, den var mettet med NaCl, inneholdt 30 g/l karboksymetylcellulose, teknisk renhetsgrad og var gjort tung med baryt.

Smøremiddelvirksomheten ble fastslått med en i og for seg kjent baroid-EP-måler, en Timken-prøveinnretning, som generelt benyttes til undersøkelse av smøreevne. Ved dette apparat er det på akselen av en motor fastgjort en ring av herdet stål, hvorimot en planslepet flate av en på en vektarm anbragt prøvelegeme av stål trykkes. Man måler motorens strømoftak i avhengighet av påtrykning av prøveflaten til sleperingen og vurderer dessuten størrelsen av det snitt som innslibes i prøvelegemet etter bestemt løpetid. Når denne prøve riktignok ikke betyr et absolutt og representativt mål for den komplekse smøreevne, så lar den dog vise om tilsetninger av

smøremidler kan være virksomme i borspylinger.

Etter noen forforsøk ble det valgt følgende prøvemethode i tilknytning til et arbeide av T.C. Mondshine, som er publisert i World Oil, august 1971. En konstant belastning, 172,8 - 345,6 cm kg ble opprettholdt i 3 minutter. Den opptatte strømstyrke målt og den dannede snitt utmålt. Ved relativt god smøreevne av utgangsspylingen som den tunggjorte leire-saltvannsspyling, ble det valgt en belastning på 345,6 cm kg

for å kunne bedre se smøremidlets effekt. I tabellene er det allerede opptrukket strømstyrken i tomløp, 1,0 A til begynnelsen av prøven, 0,9 A etter 3 minutters løpetid, Δ A er således direkte proporsjonal til friksjonskraften. Strømstyrken var til begynnelsen av belastningen høyest og var etter knapt ett minutt sunket til en praktisk talt konstant minimalverdi. Bare ved høyere refriksjon opptrådte noen kortttidige strømstøt, som ikke ble vurdert.

Resultater:

I følgende tabeller 1 til 4 er det angitt resultatene av målinger i EP-prøver for de forskjellige spylinger. 1/3 av strømoptaket Δ A er omtrent identisk med det av T.C. Mondshine definerte "lubricity coefficient", resp. 1/6 av Δ A ved den høyere påtrykning på 345,6 cm kg. Konsentrasjonen er angitt i volum%.

Til sammenligning til de vandige borspylinger er det medangitt idealverdier av en standard-oljespyling i tabell 1.

T a b e l l 1.

Leirspyling 1, spesifikk vekt = 1,17.

Tilsetning - volum%	Strømoptak Δ A	Snittets lengde mm
-	1,8	5,7
7% mineralolje	1,6	5,1
0,45% jordoljesulfonat	1,5	5,5
1,2% jordoljesulfonat	1,5	5,6
2% grafitt	1,8	5,7
0,45% talloljefraksjon	0,6	3,7
1,2 % talloljefraksjon	0,2	1,2
0,45% dehydrert ricinusolje	0,5	3,4
1,2 % dehydrert ricinusolje	0,25	1,0
0,45% metyloleat	1,6	5,7
0,45% ricinusolje	1,7	5,9
Standardoljespyling	0,25	0,7

135322

6

T a b e l l 2.

Leirspyling 2, spesifikk vekt = 1,13.

Tilsetning - volum%	Strømopptak Δ A	Lengde av snittet mm
-	2,0	5,5
7% mineralolje	1,6	3,7
1% jordoljesulfonat	1,5	3,7
1% triglycerid/alkoholblanding	0,35	2,1
1% talloljefraksjon	0,35	2,0

T a b e l l 3.

Leirspyling 3, spesifikk vekt = 1,16.

Tilsetning - volum%	Strømopptak Δ A	Lengde av snittet mm
-	1,6	4,8
7% mineralolje	1,6	4,4
½% jordoljesulfonat	1,6	4,6
3% jordoljesulfonat	0,75	2,4
3% grafitt	1,0	2,7
2% triglycerid/alkoholblanding	1,35	4,5
½% talloljefraksjon	0,45	2,0
2% talloljefraksjon	0,40	1,6
½% dehydratisert ricinusolje	0,75	2,1
2% alkylbenzener	1,6	5,0

Feltspyling av dybde 3070 m inne-
holdende ca. 0,8% av tallolje-
fraksjonen.

T a b e l l 4.

Leire-saltvannsspyling 3, spesifikk vekt = 1,58.

Belastning = 345,6 cm kg (300 tomme pund)

Tilsetning - volum%	Strømopptak Δ A	Lengde av snittet mm
-	1,4	3,2
3% jordoljesulfonat	1,3	2,7
2/3% talloljefraksjon	1,0	2,8
3% talloljefraksjon	0,7	2,0
3% dehydratisert ricinusolje	0,95	2,5
2/3% triglycerid/alkoholblanding	1,3	3,1
3% triglycerid/alkoholblanding	0,7	2,0

Av de overstående tabeller fremgår det entydig at talloljefraksjonen ifølge oppfinnelsen er best virksom av alle tilsetninger og tilnærmet oppnår den ideelle smørevirkning av standard-oljespylingen. Dehydrert ricinusolje og triglycerid-alkohol-blandingen viste ved de enkle leirspylinger riktignok omtrent samme virkning som talloljefraksjonen, fremgår imidlertid ved leire-saltvannsspylingen tydelig dårligere. Dessuten er begge produkter vesentlig dyrere enn talloljefraksjonen.

For å fastslå om talloljefraksjonen ifølge oppfinnelsen også medfører et fremskritt i forhold til de av de innledningsvis nevnte patenter kjente smøremidler for vandige borvæsker, ble fraksjonen i ytterligere laboratorieforsøk sammenlignet med rå tallolje, sulfonert tallolje, destillert tallolje, talloljeresidu, talloljefettsyre, fettsure kaliumsåper, fettsure natriumsåper, harpikssure kalsiumsåper, harpikssure natriumsåper, olein, stearinsyre og fettsyret triglycerid. Forsøkene ble sammenlignet på en leirspyling med dårlige smøreegenskaper etter samme metoder som ble anvendt ved overnevnte forsøk. Resultatet av dette forsøk er gjengitt i følgende tabell 5.

T a b e l l 5.

Leirspyling, spesifikk vekt = 1,17 g/ml, pH-verdi = 8,5

50 g bentonit + 200 g naturleire pr. liter vann

Tilsetning	volum%	Strømopptak ΔA	Lengde av snittet mm
-	-	2,8	6,8
Talloljefraksjon iflg. oppf.	1	0,65	2,0
Tallolje, rå	1	1,6	5,0
Sulfonert tallolje	1	1,6	5,0
Tallolje-destillat	1	1,2	4,0
Tallolje-residu +1)	1)	2,0	5,4
+ dieselolje	4)		
Tallolje-fettsyre	1	1,2	3,2 skummet
Fettsur Ca-såpe	0,1	2,9	6,5
Fettsur Ca-såpe	1,2	2,7	6,2
Fettsur Na-s,-e +2)	0,1	2,5	6,5
Harpikssur Ca-såpe	0,1	2,8	6,7
Harpikssur Ca-såpe	1,2	2,7	6,7
Harpikssur Na-såpe +)	0,1	2,7	6,7
Spesial olein	1	1,0	3,0 skummet
Stearinsyre	1	1,2	4,2
Fettsyre-triglycerid	1	1,6	4,8

135322

8

+1) Det bekaktige talloljeresiduet kunne ikke dispergeres direkte i spylingen, den ble derfor oppløst i fire ganger volumet dieselolje. Denne oljetilsetning oppfyller ikke mere kravet om hurtig biologisk nedbrytbarhet. De uoppløselige Ca-såper, fettsure eller harpikssure, viser verken i liten eller høy konsentrasjon en merkbar virkning.

+2) 1%-ig tilsetning av fettsur Na-såpe og av harpikssur Na-såpe førte allerede ved innblandingen til så sterk skumdannelse av spylingen, at målinger av smøreevnen var uten hensikt.

Som det sees av det lille strømpoptak og lengden av snittet har talloljefraksjonen ifølge oppfinnelsen meget bedre smørevirkning enn alle andre talloljeprodukter.

Foruten i laboratorieforsøk ble talloljefraksjonen også prøvet i praksis. Ved siden november 1971 foretatte boringer ble talloljefraksjonen satt til borspylinger i en konsentrasjon på rundt 1 volum% for hver gang av nedboringer, hvor det var å vente vanskeligheter ved kraftige sandaktige formasjoner. Ved ytterligere nedboring ble talloljefraksjonen etterfylt i charger på hver gang et 200 liter fat ved fornying av spylingen ved en 20 til 25 m³ rommende tank full fortynningsløsning, således at konsentrasjonen av omtrent en volum% bibeholdes. Av følgende tabell 6 kan det uttas de viktigste angivelser for boringene. De på forhånd uttatte boringer er med hensyn til gjennomboret fjell, borfremskritt, dreiemoment og andre borbetingelser ikke direkte sammenlignbare.

T a b e l l 6.

Anvendelse av talloljefraksjonen ifølge oppfinnelsen som spylemiddel for borspylinger.

Boring	med 8½" meisel boret strekning i m		Talloljefrak- sjon		Spyling spesifikk vekt
	fra	til	tilsatt fra dybde	forbruk i tonn	
Felt A nr. 1	445	- 1140	700	1,8	1,15
Felt A nr. 2	448	- 1490	700	2	1,15
Felt A nr. 3	458	- 1490	700	2,2	1,15
Felt B nr. 1	607	- 3077	720	10	1,18
Felt C nr. 1	710	- 2644	1100	4	1,45
Felt D nr. 1	710	- 3115	1980	4,5	1,25
Felt D nr. 2	2650	- 3118	2830	3	1,25

Således lar det seg bare gjengi følgende iakttagelser. Ved de på forhånd nedborete utboringer i felt A ble det ikke anvendt smøremiddel. Noen ble på grunn av differansetrykk faste og ved innbringelse av en charge dieselolje eller oljespyling igjen fri. Deponeringen av oljeholdig avfalls-spyling har ført til betraktelige omstendigheter for å unngå fare for grunnvanns-forurensning.

Grafitt ble anvendt som smøremiddel for å nedsette dreiemomentet ved boringen i felt A, har imidlertid ikke vist seg som virksomt. Ved tidligere borer i felt C ble det anvendt ca. 7% gammel motorolje, 38 resp. 40 tonn pr. boring. Omkostningene hertil lå betraktelig høyere enn for talloljefraksjonen ved boring C 1. Ved den for tiden løpende boring C 2 ble det ved toppen av den gjennomtrengelige krittformasjon en dybde på 1100 meter tilsatt spylingen 1 volum% av talloljefraksjonen. Derved nedsatte dreiemomentet seg som opptrådte på borstrengen til ca. 60% av verdien. I dybden 1700 - 1750 m opptrådte ved oppkjøring etter utboring på hver borstang overlast i høyde på 25 - 30 tonn. Etter tilsetning av 0,5 volum% av talloljefraksjonen ble det ikke mere iakttatt overlast.

Boring D 1 og avgrening D 2 ble avboret. På tross av flere arbeider som oppsto ved brudd av borstrengen og ved tapte meiselruller opptrådte ingen vanskeligheter ved differansetrykk, fordi denne borspyling var tilsatt talloljefraksjon. Da det i boring D 2 opptrådte høye dreiemomenter kunne det ved tilsetning av talloljefraksjonen oppnås en vesentlig forbedring.

Ifølge undersøkelser i baroid-EP-prøver og forholdet i praktisk anvendelse er talloljefraksjonen det best virksomme middel til forbedring av smøreevnen av vandige borspylinger. Den oppnår ved en konsentrasjon på 1 volum% omtrent den ideelle smøreevne for en oljespyling. Dessuten er talloljefraksjonen ifølge oppfinnelsen et vesentlig billigere middel enn alle andre kjente smøremidler for vandige borspylinger.

135322

10

P a t e n t k r a v :

1. Anvendelse av en talloljefraksjon med et harpikssyreinnhold på over 30%, et innhold av fettsyrer og fete oljer på maksimalt 20% og eventuelt 0,5 - 5% aromatiske hydrokarboner som smøremiddel for vandige borspylinger.
2. Anvendelse av en talloljefraksjon med et nøytralisasjonstall over 90 ifølge krav 1.
3. Anvendelse av en talloljefraksjon hvor differansen mellom forsåpningstall og nøytralisasjonstall ligger under 30 ifølge krav 1.