



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 310910

(13) B1

(51) Int Cl⁷ A 62 D 1/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19951727	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	1995.05.03	søknadsnummer	1992.11.04, PCT/US92/09484
(24) Løpedag	1992.11.04	(85) Videreføringsdag	1995.05.03
(41) Alm. tilgj.	1995.06.26	(30) Prioritet	Ingen
(45) Meddelt dato	2001.09.17		

(71) Patenthaver	Dowell Schlumberger Inc, 1155 N. Dairy Ashford, Suite 600, Houston, TX 77079, US
(72) Oppfinner	Jeffrey E. Bonekamp, Midland, MI, US Gene D. Rose, Midland, MI, US Donald L. Schmidt, Midland, MI, US Arthur S. Teot, Midland, MI, US Edward K. Watkins, Oakdale, CT, US
(74) Fullmektig	Harald Neergaard - ABC-Patent, Siviling. Rolf Chr. B. Larsen AS, 0602 Oslo

(54) Benevnelse Skum-fluider basert på visko-elastiske surfaktanter samt anvendelse av nevnte fluider for frakturering av formasjoner under overflaten

(56) Anførte publikasjoner US 3562156

(57) Sammendrag

Det beskrives en skum-fluidblanding for anvendelse ved frakturering av skum og for transport av skumoppslemming og omfattende en fortykkende mengde av en viskoelastisk, overflateaktiv blanding, en funksjonell, effektiv mengde av en overflateaktiv blanding som kan danne et skum og en vandig væske. Skum-fluidblandinger er lette å fremstille, kan anvendes om igjen, er skjærestabile, pumpes lett og danner stabile skum over et bredt temperaturområde og oppviser høye viskositeter selv ved relativt høye temperaturer.

Foreliggende oppfinnelse gjelder fortykkede, vandige blandinger, og spesielt de blandinger som kan danne et skum.

Skum defineres som dispersjoner av gass i en væske og finner mange anvendelser i en lang rekke industrier. Typisk
5 kan skummede blandinger fremstilles ved å bringe en vandig væske i kontakt med surfaktanter. Slike blandinger har meget lave viskositeter. Slike lave viskositeter hører til dårlig skumstabilitet og skumstyrke. For å øke slike blandingers viskositet, er det blitt vanlig praksis å innblande fortykk-
10 ende mengder av polymere materialer i slike blandinger. Uheldigvis kan slike blandingers viskositeter variere betydelig med variasjoner i temperatur. Slike blandinger er også skjærnedbrytbare, kan ha kort holdbarhet, er vanskelige å håndtere og kan etterlate en polymerfilm eller -rest etter
15 bruk i en spesiell anvendelse.

Foreliggende oppfinnelse er en skum-fluidblanding omfattende en fortykkende mengde av en viskoelastisk surfaktant, en funksjonelt effektiv mengde av en surfaktant som er i stand til å danne et skum, og en vandig væske.

20 Mer spesifisert angår oppfinnelsen en skum-fluidblanding som omfatter en fortykkende mengde av en ikke-fluorert, ionisk, viskoelastisk surfaktant omfattende et surfaktant ion med en hydrofob del som er kjemisk bundet til en ionisk, hydrofil del, og en mengde og type av et organisk mot-ion som
25 har en organisk del som kan forbindes tilstrekkelig med det - surfaktante ionet til å danne et viskoelastisk surfaktant, en funksjonell, effektiv mengde av en surfaktant som er i stand til å danne et skum, og en vandig væske.

I et annet aspekt gjelder foreliggende oppfinnelse en
30 fremgangsmåte for fremstilling av et skum, idet fremgangsmåten omfatter å bringe en fortykkende mengde av en viskoelastisk surfaktant, en funksjonelt effektiv mengde av en surfaktant som er i stand til å danne et skum, og en vandig væske i kontakt med hverandre og utsette nevnte skum-fluid-
35 blanding for skummende betingelser:

Blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringer et stabilt skum som lett sammensettes og håndteres. Spesielt skjærnedbrytes skum-fluidblandingen ifølge oppfinnelsen ikke permanent og kan gjenskummes i det uendelige. De

skum som oppnås fra nevnte blandinger er stabile over et bredt temperaturområde og blandingen kan oppvise ønskelig høye viskositeter selv ved relativt høye temperaturer. Skummen kan understøtte store mengder av dispergerede faststoffer og er derfor anvendbare for å bære materialer som f.eks. sand. Skum-fluidene er meget stabile og oppviser i det vesentlige ingen holdbarhetsproblemer. Skum-fluidblandingen kan lett håndteres og lett pumpes med konvensjonell apparatur. De skum som danner skum-fluidene er i det vesentlige ikke-film-dannende og etterlater ikke en uløselig restfilm etter at skummet er brukt.

Oppfinnelsen vedrører derfor også anvendelse av slike blandinger for frakturering av formasjoner under overflaten, ved at blandingen frembringes og tilsettes et partikkelformet faststoff, og at blandingen injiseres i et brønnhull. Det partikkelformede faststoff kan f.eks. være sand.

Blandingene ifølge oppfinnelsen har en rekke anvendelser. Av spesiell interesse er anvendelse ved assistert oljeutvinding som f.eks. surgjørende anvendelser og spesielt skumfrakturerings-anvendelser i olje- og gassbrønner, skumoppslemming for transport av faste dispersjoner som f.eks. pigment, mineral, kull eller sand. Av interesse er også de industrielle prosesser som anvender vandige skum som f.eks. trykking, farging, liming som f.eks. for liming på teppebak-sider, eller binding av tekstiler og papir, mange anvendelser ved sur rensing, rensing av metaller som f.eks. aluminium, som anvendes ved konstruksjon av fly og jernbanevogner, fjerning av kjelestein fra varmevekslere og -kjeler og i anvendelser ved brannslukking.

Slik det anvendes her, refererer uttrykket "fluid" til de fluide materialer som kan anvendes for å skumme fluide blandinger. Mest foretrukket er fluidet en vandig væske. Slik det anvendes her, refererer uttrykket "vandig væske" til de væsker som inneholder vann. Innbefattet i uttrykket er vandige løsninger av uorganiske salter og vandige, alkaliske eller vandige, sure løsninger. Andre eksempler på vandige væsker omfatter blandinger av vann og vann-blandbare væsker som f.eks. lavere alkanoler, f.eks. metanol, etanol eller propanol, glykoler og polyglykoler, forutsatt at slike vann-

blandbare væsker anvendes i mengder slik at de ikke skadelig påvirker den vandige væskens viskoelastiske egenskaper.

Inkludert er også emulsjoner av ikke-blandbare væsker i den vandige væsken, vandige oppslemminger av faste partikler som f.eks. sand eller mineraler, korrosjons-inhibitorer, biocider eller andre toksiske midler. Generelt anvendes imidlertid vann og vandige alkaliske, vandige sure eller vandige uorganiske saltløsninger (det vil si saltløsninger) mest fordelaktig som den vandige væske heri. Saltkonsentrasjonen er fordelaktig mindre enn 75 vekt-% av løsningen. For noen anvendelser er det ønskelig å anvende en konsentrert sur løsning som f.eks. saltsyreløsning. For mange anvendelser er elektrolytt-konsentrasjonen mindre enn 5 vekt-% av løsningen. For mange anvendelser er den vandige væsken vann.

Ingeniører og vitenskapsmenn har tradisjonelt vært opptatt av to separate og distinkte klasser av materialer, det viskøse fluidet og det elastiske faststoffet. De enkle, lineære ingeniørteknikk-modellene, Newtons strømningslover og Hooke's lov for elastisitet, virket godt fordi tradisjonelle materialer (f.eks. vann, motorolje og stål) falt innenfor én av disse to kategorier. Etterhvert som polymervitenskapen utviklet seg, erkjente imidlertid vitenskapsmennene at disse to kategoriene bare representerte ytterpunkter av et bredt spektrum av materialegenskaper og at polymerene var noenlunde i midten. Som et resultat av dette ble polymersmelter og -løsninger karakterisert som "viskoelastiske". Slik det anvendes i denne forbindelse, refererer uttrykket "viskoelastisk" til polymerer som oppviser en kombinasjon av viskøse (væske-lignende) og elastiske (faststoff-lignende) egenskaper.

Når uttrykket anvendes på væsker, betyr "viskoelastisk" en viskøs væske med elastiske egenskaper, det vil si væsken vender delvis tilbake til sin opprinnelige form når en pålagt belastning frigjøres. Egenskapene ved viskoelastisitet er vel kjent i fagområdet og det refereres til H.A. Barnes et al., Rheol. Acta, 1975 14, sidene 53-60 og S. Gravsholt, Journal of Coll. and Interface Sci., 57 (3), sidene 575-6 (1976), for en definisjon av viskoelastisitet og tester for å bestemme om en væske har viskoelastiske egenskaper. Av de testmetoder som

er spesifisert i disse referanser, er én test funnet å være mest anvendbar ved bestemmelse av viskoelastisiteten i en vandig løsning, hvilken består i å virvle løsningen og visuelt observere om de bobler som dannes ved virvlingen går tilbake etter at virvlingen er stanset. Eventuell tilbakegang av boblene indikerer viskoelastisitet. Dette har vært den vanlige testen i mange år. Det er mulig å kvantifisere viskoelastisitetsgraden for en væske ved å måle den tid som kreves for at tilbakedannelses-bevegelsen stanser, slik som beskrevet i en artikkel av J. Nash, J. of Appl. Chem, 6, side 540 (1956).

Viskoelastisitets-fenomenet er oppdaget i visse vandige løsninger av surfaktanter. Surfaktanter består av molekyler som inneholder både polare og ikke-polare grupper. De har en sterkt tendens til å absorberes i væske-luft-overflater, kontaktflater mellom væske-væske eller væske-faststoff og senker derved overflate- eller interfasespenningen. Løsninger av en surfaktant kan også danne miceller, som er organiserte aggregater av surfaktanten. En utvalgt gruppe løsninger av surfaktant meddeler også viskoelastisitet til selve løsningen. (Se S. Gravsholt, J. Coll. and Interface Sci., 57 (3) sidene 575-6, (1976), hvor forskjellige blandinger av surfaktanter som meddeler viskoelastisitet til de vandige løsningene kan studeres). Typiske blandinger av surfaktanter vil imidlertid ikke ha innebygget viskoelastiske egenskaper. Som rapportert i H. Hoffman, Advances in Coll. and Interface Sci., 17, side 276 (1982), er blandinger av surfaktanter som meddeler viskoelastiske egenskaper til løsningene, sjeldne. Selv om alle blandinger av surfaktanter vil redusere overflatespenningen, vil likevel få føre til viskoelastisitet.

Viskoelastisitet forårsakes av en annen type av micelledannelse enn de vanlige sfæriske cellene som dannes av de fleste surfaktanter. Viskoelastiske surfaktanter danner stav-lignende eller sylindriske miceller i løsning. Selv om sylindriske miceller og sfæriske miceller har omtrent samme diameter på 50 Å, kan sylindriske miceller nå 1000-2000 Å i lengde og inneholde hundreder eller tusener av enkelte molekyler av surfaktanter. Denne høye assisiationsgrad krever et spesielt sett av betingelser som bare kan oppnås ved å

tilpasse blandingen av surfaktanter til et egnet løsningsmiljø. Faktorer som forandrer løsningsmiljøet omfatter typen og konsentrasjonen av elektrolytt og strukturen og konsentrasjonen av tilstedeværende organiske forbindelser. En blanding av surfaktanter kan danne sylindriske miceller i en løsning for å meddele viskoelastiske egenskaper til den og danne sfæriske miceller i en annen løsning. Løsningen med de sfæriske micellene vil oppvise normal overflateaktiv oppførsel og ikke oppvise viskoelastiske egenskaper. En bestemmelse av om en løsning er viskoelastisk kan lett avgjøres ved hjelp av empirisk vurdering som beskrevet her.

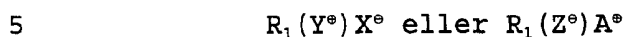
Dannelsen av lange, sylindriske miceller skaper nyttige reologiske egenskaper. For det første oppviser væsker som inneholder slike viskoelastiske surfaktanter ofte reversibel skjærfortynnende oppførsel. Dette betyr at under betingelser med høy påkjenning, slik som når blandingen sprøytes gjennom en dyse eller skjæres i en pumpe, vil blandingen oppvise lav viskositet. Når betingelsene med høy påkjenning erstattes med betingelser med lav påkjenning, slik som det oppnås når blandingen har forlatt dysen og er underkastet atmosfæriske betingelser, vil blandingen oppvise høy viskositet. For det andre vil viskoelastiske surfaktanter forbli stabile på tross av gjentatte anvendelser med høy skjærkraft. Alternativt vil typiske, polymere fortykningsmidler nedbrytes irreversibelt når de underkastes høy skjærkraft.

Surfaktanter som kan meddele viskoelastiske egenskaper til et fluid, er velkjente innen fagområdet og det henvises dertil for formålene med foreliggende oppfinnelse. Illustrerende referanser som lærer om viskoelastiske surfaktanter er US-patentene nr. 3.361.213; 3.273.107; 3.406.115; 4.061.580 og 4.534.875.

De viskoelastiske surfaktantene er ioniske. Generelt omfatter en ionisk, viskoelastisk surfaktant, en overflateaktiv forbindelse med en hydrofob del kjemisk bundet til en ionisk, hydrofil del (heretter referert til som et "surfaktant ion") og en mengde og type av et mot-ion med en del som kan forbindes med det surfaktante ionet tilstrekkelig til å danne en viskoelastisk surfaktant. En ikke-ionisk, viskoelastisk surfaktant omfatter et surfaktant ion med en hydro-

fob del som er kjemisk bundet til en ikke-ionisk, hydrofil del.

Eksempler på ioniske, overflateaktive forbindelser er representert ved formelen:



hvor $R_1(Y^{\circ})$ og $R_1(Z^{\circ})$ representerer surfaktante ioner med en hydrofob del representert ved R_1 og en ionisk, solubilisierende del representert ved den kationiske delen (Y°) eller den anioniske delen (Z°) kjemisk bundet dertil. X° og A° er de mot-ioner som er forbundet med de surfaktante ionene.

Generelt er den hydrofobe delen (det vil si R_1) av det surfaktante ionet hydrokarbyl eller inert substituert hydrokarbyl, hvor uttrykket "inert substituert" refererer til hydrokarbyl-radikaler med én eller flere substituentgrupper, f.eks. halogengrupper som f.eks. -F, -Cl eller -Br eller kjedebindinger, slik som en silisium-binding (-Si-), som er inert overfor den vandige væsken og komponenter som inneholdes i denne. Typisk er hydrokarbyl-radikalet en aralkylgruppe eller en langkjedet alkyl- eller inert substituert alkylgruppe, hvilken alkylgruppe generelt er lineær og har minst 12, fordelaktig minst 16, karbonatomer. Representative, langkjedede alkyl- og alkenyl-grupper omfatter dodecyl (lauryl), tetradecyl (myristyl), heksadecyl (cetyl), okta-decyl (oleyl), oktadecyl (stearyl) og derivatene av talg, kokos og soya. Foretrukne alkyl- og alkenylgrupper er generelt alkyl- og alkenylgrupper med fra 14-24 karbonatomer, idet oktadecyl, heksadecyl, erucyl og tetradecyl er mest foretrukket.

De kationiske, hydrofile delene (gruppene), det vil si, (Y°), er generelt oniumioner, hvor uttrykket "oniumioner" refererer til en kationiske gruppe som er i det vesentlige fullstendig ionisert i vann over et bredt pH-område, f.eks. pH-verdier fra 2-12. Representative oniumioner omfatter kvaternære ammoniumgrupper, det vil si, $-N^{\circ}(R)_3$, tertiære sulfoniumgrupper, det vil si, $-S^{\circ}(R)_2$, kvaternære fosfoniumgrupper, det vil si $-P^{\circ}(R)_3$, hvor hver R individuelt er en hydrokarbyl eller inert substituert hydrokarbyl. I tillegg kan også primære, sekundære og tertiære aminer, det vil si

-NH₂, -NHR eller -N(R)₂, anvendes som den ioniske delen dersom pH i den vandige væsken som anvendes, er slik at amin-delene vil foreligge i ionisk form eller minst delvis i ionisk form. En pyridinium-del kan også anvendes. Av slike kationiske grupper, fremstilles fortrinnsvis det surfaktante ionet i den viskoelastiske surfaktanten med kvaternært ammonium, det vil si -N⁺(R)₃, en pyridinium-del, en aryl- eller alkarylpyridinium, eller imidazolinium-del, eller tertiært amin, -N(R)₂, grupper hvori hver R uavhengig er en alkylgruppe eller hydroksyalkylgruppe med fra 1-4 karbonatomer, idet hver R fortrinnsvis er metyl, etyl eller hydroksyetyl.

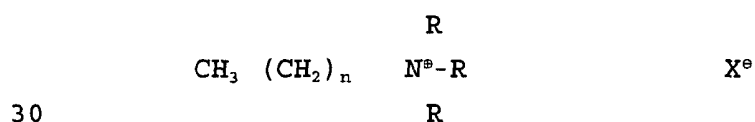
Representative, anioniske, solubiliserende deler (grupper) (Z₉) omfatter sulfatgrupper, det vil si -OSO₃⁻, etersulfatgrupper, sulfonatgrupper, det vil si -SO₃⁻, karboksylatgrupper, fosfatgrupper, fosfonatgrupper og fosfonitgrupper. Av slike anioniske grupper, fremstilles fortrinnsvis det surfaktante ionet i den viskoelastiske surfaktant med en karboksylat- eller sulfatgruppe. For formålene med foreliggende oppfinnelse er slike anioniske, solubiliserende deler mindre foretrukket enn kationiske deler.

Mot-ionene som er forbundet med de surfaktante ionene, er mest egnet ionisk ladede, organiske materialer med ionisk karakter motsatt den til det surfaktante ionet, hvilken kombinasjon av mot-ion og surfaktant ion meddeler viskoelastiske egenskaper til en vandig væske. Det organiske materialet som har en anionisk karakter tjener som mot-ion for et surfaktant ion med en kationisk, hydrofil del, og det organiske materialet med en kationisk karakter tjener som mot-ion for det surfaktante ion som har en anionisk, hydrofil del. De foretrukne mot-ioner som oppviser en anionisk karakter inneholder generelt sett en karboksylat-, sulfonat- eller fenoksidgruppe hvori en "fenoksidgruppe" er ArO⁻ og Ar representerer en aromatisk ring eller inert substituert aromatisk ring. Eksempler på slike anioniske mot-ioner som, når de anvendes med et kationisk, surfaktant ion, er i stand til å meddele viskoelastiske egenskaper til en vandig væske, omfatter forskjellige aromatiske karboksylater, som f.eks. o-hydroksy-benzoat, m- eller p-klorbenzoat, metylen-bis-salicylat og 3,4-, 3,5- eller 2,4-diklorbenzoat, aromatiske

sulfonater som f.eks. p-toluensulfonat og naftalensulfonat, fenoksider og spesielt substituerte fenoksider der slike mot-ioner er løselige, eller 4-amino-3,5,6-triklor-pikolinat. Alternativt kan de kationiske mot-ionene inneholde et
 5 oniumion, mest foretrukket en kvaternær ammoniumgruppe. Representative, kationiske mot-ioner inneholdende en kvaternær ammoniumgruppe omfatter benzyltrimetyl-ammonium eller alkyltrimetyl-ammonium, hvori alkylgruppen fordelaktig er oktyl, decyl, dodecyl og erucyl og aminer som f.eks.
 10 cykloheksylamin. Det er meget ønskelig å unngå støkiometriske mengder av surfaktant og mot-ion når alkylgruppen i mot-ionet er stor. Bruken av et kation som et mot-ion er generelt mindre foretrukket enn bruken av et anion som mot-ion. Uorganiske mot-ioner, enten de er anioniske eller kationiske,
 15 kan også anvendes.

Den spesifikke type og mengde surfaktant ion og det mot-ion som anvendes for å fremstille et viskoelastisk surfaktant, er innbyrdes avhengig av hverandre og velges slik at kombinasjonen meddeler viskoelastiske egenskaper til en
 20 vandig væske. Kombinasjonene av surfaktante ioner og mot-ionene som vil danne en viskoelastisk surfaktant, vil variere og bestemmes lett ved hjelp av de testmetoder som er beskrevet foran.

Av de forskjellige surfaktante ionene og mot-ionene som
 25 kan anvendes ved fremstilling av en viskoelastisk surfaktant, omfatter de foretrukne, viskoelastiske surfaktantene, de som er representert ved formelen:



hvor n er et helt tall fra 13-23, fortrinnsvis et helt tall fra 15-21, hver R er uavhengig hydrogen eller en alkylgruppe, eller alkylaryl, eller en hydroksyalkylgruppe med fra 1-4
 35 karbonatomer, fortrinnsvis er hver R uavhengig metyl, hydroksyetyl, etyl eller benzyl, og X[⊖] er o-hydroksybenzoat, m- eller p-halogenbenzoat eller et alkylfenat hvori alkylgruppen fordelaktig har fra 1-4 karbonatomer. I tillegg kan hver R danne en pyridinium-del. Spesielt foretrukne,

surfaktante ioner omfatter cetyltrimetyl-ammonium, oleyltrimetyl-ammonium, erucyltrimetyl-ammonium og cetylpyridinium.

De viskoelastiske surfaktantene fremstilles lett ved å blande grunnformen av det ønskede, kationiske, surfaktante ion (eller sure form av det ønskede, anioniske, surfaktante ion) med en mengde av den sure formen av det ønskede, kationiske mot-ionet (eller den basiske formen av det ønskede, anioniske mot-ionet). Alternativt kan de ønskede mengdene av saltene av det kationiske, surfaktante ionet og det kationiske mot-ionet (eller ønskede mengder av det anioniske, surfaktante ionet og kationiske mot-ionet) blandes for å danne den ønskede, viskoelastiske surfaktant. Se f.eks. de fremgangsmåter som er beskrevet i US-patent 2.541.816.

Avhengig av det spesifikke, surfaktante ionet og mot-ionet som er forbundet med dette, kan det anvendes mindre enn en støkiometrisk mengde av kationet for å meddele viskoelastiske egenskaper til en væske. Når det surfaktante ionet f.eks. er et langkjedet alkyl bundet til et kvaternært ammonium og mot-ionet er et aromatisk salicylat så kan, selv om det kan anvendes større enn støkiometriske mengder av en elektrolytt som ved dissosiasjon genererer et salicylat-anion; vann og andre vandige væsker effektivt fortykkes ved bruk av støkiometriske eller enda mindre mengder av elektrolyttene. Når mot-ionet inneholder en alkylgruppe som er større enn 4 karbonatomer, så anvendes i realiteten med fordel mindre enn de støkiometriske mengdene av mot-ionet. I mange tilfeller, særlig når mot-ionet er et uorganisk ion som f.eks. et klorid-ion, meddeles imidlertid viskoelastiske egenskaper til en vandig væske bare når en elektrolytt anvendes i støkiometrisk overskudd. I slike tilfeller kan f.eks. surfaktanten ikke meddele ønskede, viskoelastiske egenskaper til vann, men vil meddele ønskede viskoelastiske egenskaper til en saltløsning. Da det uttrykk som anvendes her, "viskoelastisk surfaktant", dersom mot-ionet anvendes i støkiometriske eller mindre mengder, bare refererer til det surfaktante ionet og den mengde av mot-ion som faktisk anvendes eller; dersom det anvendes mer enn støkiometriske mengder elektrolytt, refererer til det surfaktante ionet og den støkiometriske mengde av mot-ion (det vil si, det ute-

lukker eventuell forekommende overskuddsmengde av elektrolytt).

Generelt sett utgjør surfaktantene med en hydrofob del kjemisk bundet til en ikke-ionisk, hydrofil del, de ikke-ioniske, surfaktanter som oppviser en viskoelastisk karakter, og er typisk beskrevet i US-patent 3.373.107, og de alkylfenyletoksylater som er beskrevet av Shinoda i Solvent Properties of Surfactant Solutions, Marcel Dekker, Inc. (1967), som inntas her som referanse. Foretrukne, ikke-ioniske, overflatemidler er de tertiære aminoksidsurfaktantene som oppviser viskoelastisk karakter. Generelt kan den hydrofobe delen representeres som den tidligere beskrevne R_1 . Det skal forstås at den ikke-ioniske surfaktant kan anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen i kombinasjon med en tilleggsmengde av en elektrolytt som beskrevet nedenfor. Det er også ønskelig å anvende et additiv som f.eks. en alkanol i den vandige væske til hvilken den ikke-ioniske surfaktant tilsettes for å gjøre surfaktanten viskoelastisk.

Andre viskoelastiske, surfaktanter som kan anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter de systemer med switterioniske surfaktanter som er beskrevet av D. Saul et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1 (1974) 70 (1), sidene 163-170.

Den viskoelastiske surfaktant anvendes i en mengde som er tilstrekkelig til målbart å øke viskositeten til (det vil si "fortykke") fluidet når det anvendes i oppskummede fluider. Den spesielle, viskoelastiske surfaktant som anvendes og konsentrasjonen derav i fluidet, er avhengig av en rekke faktorer inkludert løsningssammensetning, temperatur, og den skjærhastighet det strømmende fluidet blir utsatt for. Generelt bestemmes konsentrasjonen av en spesifikk, viskoelastisk surfaktant som mest fordelaktig anvendes deri, lett ved forsøk. De viskoelastiske, overflateaktive blandinger anvendes fortrinnsvis generelt i mengder som varierer fra 0,1-10 vekt-% basert på vekten av overflateaktiv blanding og fluid. Den viskoelastiske, overflateaktive blandingen anvendes aller helst i mengder fra 0,5-5 % basert på vekten av fluidet og den viskoelastiske, overflateaktive blandingen.

Skum-fluidblandingens viskositet varierer typisk innenfor et bredt viskositetsområde. Blandingens viskositet kan variere og vil avhenge av anvendelsen. Den kan variere fra verdier som er tykkere enn viskositeten til den væske til
5 hvilken de overflateaktive komponentene tilsettes, til verdier som er for tykke til å måles.

Som nevnt kan den viskoelastiske surfaktant fremstilles ved bruk av større enn støkiometriske mengder av en elektrolytt med en ionisk karakter motsatt av den til det surfaktante ionet og som er i stand til å forbindes som et mot-ion
10 (f.eks. et organisk mot-ion) med det surfaktante ionet og, i noen tilfeller kan det kreves større enn støkiometriske mengder for faktisk å meddele viskoelastiske egenskaper til fluidet.

Bruken av tilleggsmengder av elektrolytt vil dessuten tillate fluidet å bibeholde sin viskositet eller elastisitet ved en høyere temperatur enn dersom ingen tilleggs elektrolytt anvendes. De elektrolytter som mest egnet anvendes her, omfatter de som inneholder et ion (f.eks. organisk ion) som,
20 når de forbindes med det surfaktante ionet, danner en viskoelastisk surfaktant. Generelt foretrekkes elektrolytter (inkludert salter, syrer og baser) som ved dissosiasjon danner organiske ioner med motsatt ladning av det surfaktante ionet. En organisk elektrolytt som ved dissosiasjon danner et
25 anion, vil f.eks. ytterligere øke viskositeten til et fluid inneholdende en viskoelastisk surfaktant med et kationisk, surfaktant ion. Eksempler på slike anioniske, organiske elektrolytter omfatter alkalimetallsaltene av forskjellige aromatiske karboksylater som f.eks. aromatiske alkalimetallkarboksylater, f.eks. natriumsalicylat, kaliumsalicylat og
30 dinatrium-metylen-bis(salicylat), alkalimetall-ar-halogenbenzoater, f.eks. natrium-p-klorbenzoat, kalium-m-klorbenzoat, natrium-2,4-diklorbenzoat og kalium-3,5-diklorbenzoat; aromatiske sulfonsyrer som f.eks. p-toluensulfonsyre og alkalimetallsaltene derav, naftalensulfonsyre, substituerte fenoler, f.eks. ar,ar-diklorfenoler, 2,4,5-triklorfenol, t-butyl-fenol, t-butylhydroksyfenol og etylfenol.
35

En kationiske, organisk elektrolytt som ved dissosiasjon danner et kation, er alternativt også anvendbar for ytter-

ligere å øke viskositeten til et fluid som inneholder en viskoelastisk surfaktant med et anionisk, surfaktant ion. Mens kationiske, organiske elektrolytter er mindre foretrukket enn de foran nevnte anioniske, organiske elektrolyttene, omfatter eksempler på egnede, kationiske elektrolytter de kvaternære ammoniumsaltene som f.eks. alkyltrimetyl-ammoniumhalogenidene og alkyltrietyl-ammoniumhalogenidene, hvori alkylgruppen fordelaktig inneholder 4-22 karbonatomer og halogenidet fordelaktig er klorid, aryl- og aralkyltrimetylammoniumhalogenider som f.eks. fenyltrimetyl- og benzyltrimetylammoniumklorid og alkyltrimetylfosfoniumhalogenider. Cykloheksylamin er også ønskelig. Det er svært ønskelig å unngå støkiometriske mengder surfaktant og mot-ion når alkylgruppen i mot-ionet er stor (det vil si større enn ca. 8).

Elektrolytten er fortrinnsvis den samme eller genererer det samme ion som er forbundet med det surfaktante ionet i den viskoelastiske surfaktant som inneholdes i den vandige væsken, f.eks. anvendes fortrinnsvis alkalimetallsalicylat som organisk tilleggs-elektrolytt når den viskoelastiske surfaktant, opprinnelig er fremstilt med et salicylat-mot-ion. De mest foretrukne, organiske elektrolyttene er derfor alkalimetallsaltene av et aromatisk karboksylat eller et aromatisk sulfonat, f.eks. natriumsalicylat eller natrium-p-toluensulfonat. Det skal imidlertid forstås at elektrolytten kan være forskjellig fra det mot-ion som anvendes.

Den konsentrasjon av tilleggs-elektrolytten (det vil si den organiske) som er nødvendig i fluidet for å meddele den ytterligere økning i viskoelastisitet og økning av den temperatur til hvilken fluidet vil bibeholde sin viskositet, er avhengig av en rekke faktorer inkludert det spesielle fluid, den viskoelastiske surfaktant og den elektrolytt som anvendes, og den oppnådde viskositet. Generelt vil konsentrasjonen av tilleggs-elektrolytt variere fra 0,1-20, fortrinnsvis fra 0,5-5, mol pr. mol av det viskoelastiske, surfaktante ionet. Det skal forstås at dersom det anvendes tilleggs-mot-ion for å tilveiebringe de foran nevnte egenskaper til blandingen, kan den mengde av skumming som blandingen oppviser reduseres.

Skummende egenskaper kan tilveiebringes til skum-fluid-blandingen ved bruk av en surfaktant som kan danne et skum. Generelt er de surfaktanter som kan danne et skum, ikke i stand til å danne en viskoelastisk surfaktant. Alternativt, 5 men mindre foretrukket, kan en surfaktant som kan danne en viskoelastisk surfaktant anvendes under betingelser ved hvilke surfaktanten oppviser en større tilbøyelighet til å danne et skum enn til å danne en viskoelastisk surfaktant. Et surfaktant ion kan f.eks. i tillegg anvendes i kombinasjon 10 med et mot-ion som kan danne en viskoelastisk, overflateaktiv blanding (f.eks. et organisk mot-ion) og et mot-ion som kan danne en overflateaktiv blanding som oppviser skummende egenskaper (f.eks. et uorganisk mot-ion) eller de surfaktante ionene kan være forskjellige mens mot-ionet (det vil si 15 elektrolytt) kan være lik eller forskjellig. Et surfaktant erucyltrimetyl-ammoniumion kan f.eks. anvendes med både salicylat- og klorid-mot-ioner ved fremstilling av en skumdannende, viskoelastisk surfaktant. Det skal forstås at kombinasjoner av forskjellige surfaktanter og kombinasjoner 20 av forskjellige mot-ioner kan tilveiebringe blandinger som oppviser varierende mengder av fortykkende og skummende egenskaper.

Den viskoelastiske, overflateaktive blandingen og de skumdannende surfaktantene består av ioniske surfaktanter. 25 Den ioniske surfaktant kan i hvert tilfelle være likt eller forskjellig fra hverandre, men er fortrinnsvis forskjellig. Det er også ønskelig med en blanding der den viskoelastiske surfaktant omfatter en ionisk surfaktant og den skumdannende surfaktant omfatter en ikke-ionisk surfaktant.

30 Den mengde skumdannende surfaktant som anvendes kan variere avhengig av faktorer som f.eks. mengden og typen skum som er ønsket, typen av skumdannende surfaktant som anvendes og de midler som anvendes for fremstilling av skummet. Typisk er mengden av skumdannende surfaktant inntil 5%, fortrinnsvis 35 fra 0,5-3%, basert på vekten av fluidet og surfaktantene.

Skum ifølge oppfinnelsen fremstilles ved å bringe fluidet i kontakt med den viskoelastiske surfaktanten og den skumdannende surfaktanten. Typisk er fluidet gjennomsiktig. Skumming av blandingen tilveiebringes ved å innføre et

gassformig materiale (f.eks. nitrogen, karbondioksid eller luft) i blandingen. Dette tilveiebringes typisk ved å underkaste blandingen høye omrøringshastigheter. De resulterende skum er typisk ikke gjennomsiktige. Oppskummingsgraden kan variere for å tilveiebringe skum med lav densitet eller skum med høy densitet avhengig av den ønskede anvendelsen. Skum omfatter typisk mellom 20 og 95 volum% gass, basert på volumet av væsken og gassen. I en fraktureringsfluidanvendelse varierer f.eks. mengden av gassformig materiale som innføres i den skummede blandingen fra 30-90, mest typisk fra 60-80 volum% av blandingen.

Om ønsket kan det fremstilles skum ved å innføre et skummingsmiddel eller blåsemiddel i skum-fluidblanding. Blåsemidler som tilveiebringer gasser som f.eks. nitrogen, karbonmonoksid, karbondioksid og fluorkarboner ved reaksjon eller spaltning, kan f.eks. anvendes for å tilveiebringe skummede blandinger. Blåsemidler som f.eks. natrumkarbonat, ammoniumkarbonat, natriumbikarbonat, magnesiumbikarbonat, sink-karbonat og kaliumbikarbonat kan bringes i kontakt med skum-fluidblanding, hvilken blanding står i videre kontakt med et surt materiale slik at karbondioksidgass tilveiebringes under nøytralisasjon.

Anvendelsen av blandingerne ifølge oppfinnelsen er spesielt ønskelig fordi et konsentrat med lav viskositet kan fortynnes og i det vesentlige øyeblikkelig tilveiebringe den viskositet som er ønsket for bruk. En slik egenskap er spesielt ønskelig i anvendelser der det er nødvendig å tilveiebringe et fluid med god strømningssevne under håndteringsoperasjonen som f.eks. pumping, osv. I tillegg kan blandingen bære store mengder faststoffer (f.eks. slik som sand) over lange tidsperioder og over et relativt bredt temperaturområde.

Bruken av blandingerne ifølge oppfinnelsen er ønskelig fordi en væske inneholdende faste partikler (f.eks. slik som sand) kan fortykkes og deretter oppskummes. Spesielt ønskelige anvendelser av en blanding inneholdende viskoelastiske surfaktanter, omfatter de anvendelser der en væske inneholdende et fast materiale som f.eks. sand, kan gjenopp-skummes.

De oppskummede blandinger som ifølge oppfinnelsen inneholder viskoelastiske surfaktanter, tilveiebringer, når de blandes med et fast materiale som f.eks. sand, overraskende et høyt "floc"-volum av faststoff ved bunnfelling av nevnte faststoff. Det løst pakke, bunnfelte faststoffet kan underkastes gjenoppskummings-betingelser. Det vil si at væske/fastoffblanding eller oppslemming lett kan underkastes gjenoppskummings-betingelser og gjenoppskummes, og oppslemmingens strømningssevne kan gjenoppnås. Slike oppslemminger er relativt lette å pumpe mens det bibeholdes god suspensjonsstabilitet.

De følgende eksemplene presenteres for ytterligere å illustrere, men ikke begrense, oppfinnelsens område. Alle deler og prosenter er i vekt med mindre annet er angitt.

15

Eksempel 1

En vandig, viskoelastisk surfaktant fremstilles ved under omrøring å kombinere 0,77% erucyltrimetyl-ammoniumhydroksid og 98,59% vann, og tilsette 0,27% salicylsyre til den omrørte blanding. Blandingen oppvarmes til 90°C i 2 timer og avkjøles til romtemperatur. Til denne tilsettes en oppskummingsblanding omfattende 0,30% av en surfaktant med strukturen:

$$R_FCH_2CH_2SCH_2CH_2N^+(CH_3)_3 \quad CH_3SO_4^-$$
25 hvor R_F er $F(CF_2CF_2)_n$ hvor n varierer fra 3-8, og selges kommersielt som surfaktanten Zonyl FSC av duPont og 0,07% natriumsalicylat. Blandingen omrøres forsiktig inntil den er godt blandet. Til denne blanding tilsettes salicylsyre inntil det er oppnådd en pH-verdi på ca. 7. Viskositetsverdier for30 blandingen ved forskjellige temperaturer fremgår fra tabell I.

TABELL I

Viskositet for fluid^o i SI-enhet Pa*s (cps)

Viskoelastisk					
Temperatur °C		Overflateaktiv blanding		Kommersielt fluid ^o	
5	25	0,0291	(29,1)	0,0412	(41,2)
	40	0,0272	(27,2)	0,0314	(31,4)
	55	0,0302	(30,2)	0,0146	(14,6)
	70	0,0208	(20,8)	0,0084	(8,4)
10	° - Viskositet måles ved bruk av et Haake Rotovisco RV-3 rotasjonsviskometer med NV-systemet ved en skjærhastighet på 172 sek ⁻¹ .				
	° - Kommersielt fluid omfatter en 0,5% løsning av xantangummi i en vandig væske.				
15	Dataene i Tabell I indikerer at viskositeten i den viskoelastiske blandingen inneholdende surfaktant er mere stabilt med økende temperatur sammenlignet med det kommersielle fortykningsmidlet. Den bedre stabiliteten ved høy temperatur antas å tilveiebringe skumstabilitet og sand-				
20	understøttelse ved de forhøyede temperaturområder som råder nede i borehull ved fraktureringsanvendelser i oljebrønner.				

Eksempel 2

Et simulert fraktureringsfluid fremstilles og vurderes for dets evne til å understøtte sand ved bruk av følgende metode: Til 20 g av den viskoelastiske surfaktant fra eksempel 1 tilsettes 24 g (9 mL tørr) sand, og oppslemmingen oppskummes ved bruk av en Hamilton Beach blandemaskin med høy hastighet. Den vandige, viskoelastiske surfaktant (før tilsetning av sanden) oppviser en viskositet på 0,0614 Pa*s (61,4 cps) ved 170 sek⁻¹ og 0,0266 Pa*s (26,6 cps) ved 500 sek⁻¹ slik det måles ved bruk av et Fann 35A rotasjonsviskometer ved 26°C. Det opprinnelige volum av den skummede oppslemmingen er 39 mL ved 26°C. Etter 100 minutter avsettes 90% av sanden til de nedre 45% av skumvolumet. En lignende prøve oppskummes ved bruk av lignende teknikker for å tilveiebringe en skummet oppslemming med et opprinnelig volum på 43 mL. Etter 31 minutter ved 71°C avsettes 90% av sanden i de

nedre 44% av skumvolumet. Prøven ved 26°C får stå over natten for å tilveiebringe et pakket volum av sand på 16 mL.

For sammenligningsforhold oppviser en kommersielt tilgjengelig blanding inneholdende den tidligere beskrevne xanthangummien en viskositet på 0,0549 Pa*s (54,9 cps) ved 170 sek⁻¹ og 0,0255 Pa*s (25,5 cps) ved 500 sek⁻¹ etter måling ved bruk av et Fann 35A rotasjonsviskometer ved 27°C. Til 20 g av blandingen tilsettes 24 g sand og oppslemmingen oppskummes ved bruk av en Hamilton Beach blandemaskin ved høy hastighet ved 26°C. I det vesentlige observeres ingen avsetning av sand etter 180 minutter. En lignende prøve oppskummes ved 71°C ved bruk av lignende teknikker for å tilveiebringe et opprinnelig skumvolum på 65 mL. Etter 50 minutter ved 71°C avsettes 90% av sanden i de nedre 15% av skumvolumet. Prøven ved 26°C får stå over natten for å tilveiebringe et pakket sandvolum på 10 mL.

Dataene indikerer at den prøve som inneholder den viskoelastiske surfaktant, oppviser en moderat viskositet ved 26°C, hvilket gjør at den kan pumpes ved temperaturer over bakketemperaturen, mens det tilveiebringes god sandsuspenderingsevne ved slike forhøyede temperaturer som forekommer ved fraktureringsbetingelser. Dataene indikerer at prøven som inneholder den viskoelastisk surfaktanten tilveiebringer en oppslemmingsprøve med et stort volum pakket sand, hvilket gjør det lettere å resuspendere det avsatte materialet og/eller gjenoppskumme oppslemmingen.

Selv om blandingsene har lignende romtemperatur-viskositeter, vedlikeholder de blandinger som inneholder viskoelastiske surfaktanter således viskositeten og er i stand til å understøtte sand ved de forhøyede temperaturer som forekommer ved anvendelser nede i borehullet. De blandinger som inneholder den viskoelastiske surfaktant tilveiebringer relativt store volumer pakket sand, og slike blandinger kan derfor gjenoppskummes og faststoffet kan resuspenderes på relativ lett måte.

Eksempel 3

En vandig, viskoelastisk surfaktant fremstilles ved å kombinere 2,25% erucyltrimetyl-ammoniumsalicylat, 1%

erucyltrimetyl-ammoniumklorid, 0,01% av den fluorerte surfaktant som er beskrevet i eksempel 1 og 96,74% vann. Blandingen inneholdende viskoelastisk surfaktant oppviser en viskositet på 0,0565 Pa*s (56,5 cps) ved 28°C og 0,0525 Pa*s (52,5 cps) ved 60°C etter måling ved bruk av Fann 35A rotasjonsviskometer ved en skjærhastighet på 170 sek⁻¹.

Prøven utsettes for skumming ved høy hastighet i en blandemaskin for å tilveiebringe et skum inneholdende 82 volum-% luft. En prøve utsettes for metning med karbondioksidgass og blanding med en blandemaskin gir et skum inneholdende 70 volum-% gass. Den resulterende blandingen har en langsom dreneringstid ved 410°C, hvilket indikerer at blandingen kan anvendes i fraktureringsanvendelser ved bruk av karbondioksid-skum.

Den skummede oppslemmingen oppviser sandavsetningsegenskaper som er lik de som oppvises av prøven inneholdende viskoelastisk surfaktant i eksempel 2.

Emulsjonsbruddtiden for prøven i dette eksempel er lik den til et kommersielt tilgjengelig fluid inneholdende Xanthan-gummi.

Eksemplet illustrerer at forskjellige anioner kan anvendes sammen med en felles surfaktant for å tilveiebringe fortykningsoppførsel og skumegenskaper.

P a t e n t k r a v

1. Skum-fluidblanding,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

- en fortykkende mengde av en ikke-fluorert, ionisk, viskoelastisk surfaktant omfattende
 - et surfaktant ion med en hydrofob del som er kjemisk bundet til en ionisk, hydrofil del, og
 - en mengde og type av et organisk mot-ion som har en organisk del som kan forbindes tilstrekkelig med det surfaktante ionet til å danne et viskoelastisk surfaktant,
- en funksjonell, effektiv mengde av en surfaktant som er i stand til å danne et skum, og
- en vandig væske.

2. Skum-fluidblanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen inneholder et støkiometrisk overskudd av mot-ionet.

3. Skum-fluidblanding ifølge krav 1,

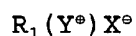
k a r a k t e r i s e r t v e d at mot-ionet genereres fra en elektrolytt som ved dissosiasjon danner organiske ioner med en ionisk karakter motsatt den til surfaktant-ionet og som kan assosieres som et mot-ion med surfaktant-ionet.

4. Blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det dessuten omfatter et partikkelformig fast materiale.

5. Blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den viskoelastiske surfaktanten er en ikke-fluorert, kationisk, viskoelastisk surfaktant representert ved formelen:



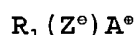
hvor R_1 er en hydrofob del, Y° er en kationisk, solubiliserende del som er kjemisk bundet til R_1 , og X° er et mot-ion som er forbundet med Y° og den viskoelastiske surfaktanten

anvendes i en mengde fra 0,1-10 vekt-% basert på vekten av surfaktantblandingen og fluidet.

6. Blanding ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at R_1 er mettet eller umettet alkyl inneholdende fra 14-24 karbonatomer.

7. Blanding ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den viskoelastiske surfaktanten er cetyltrimetylammoniumsalicylat eller erucyltrimetylammoniumsalicylat.

8. Blanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den viskoelastiske surfaktanten er en ikke-fluorert, anionisk, viskoelastisk surfaktant representert ved formelen:



hvor R_1 er en hydrofob del, Z° er en anionisk, solubiliserende del som er kjemisk bundet til R_1 , og A° er et mot-ion forbundet med Z° og den viskoelastiske surfaktanten anvendes i en mengde fra 0,1-10 vekt-% basert på vekten av surfaktantblandingen og fluidet.

9. Blanding ifølge krav 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at R_1 er mettet eller umettet alkyl inneholdende fra 14-24 karbonatomer.

10. Blanding ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolyttene er natriumsalicylat.

11. Skum-fluidblanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen omfatter fra 0,1-10 vekt-% av den viskoelastiske surfaktanten, basert på vekten av den vandige væsken og den viskoelastiske surfaktanten.

12. Anvendelse av en blanding ifølge et av kravene 1-11 for frakturering av formasjoner under overflaten, ved at blandingen frembringes og tilsettes et partikkelformet faststoff, og at blandingen injiseres i et brønnhull.

13. Anvendelse ifølge krav 12, der det partikkelformede faststoff er sand.