



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 012 T2** 2006.03.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 102 826 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 012.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/05329**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 941 463.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/06664**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.07.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 7/00** (2000.01)

E21B 33/138 (2006.01)

C07C 45/71 (2006.01)

C07C 47/19 (2006.01)

C08B 37/00 (2006.01)

C08G 4/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9816479 30.07.1998 GB

(73) Patentinhaber:

M-I L.L.C., Houston, Tex., US

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BALLARD, David, St Stephen, Cornwall PL26 7PY
6, GB; SAWDON, Christopher Alan, Par, Cornwall
PL24 2HJ, GB**

(54) Bezeichnung: **BOHRFLÜSSIGKEIT**

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

[0001] Diese Erfindung betrifft Bohrlochflüssigkeiten, die sich zur Verwendung bei der Öl- und Gaserschließung sowie in der Fertigungsindustrie eignen und umfasst Flüssigkeiten, die zum Bohren, Nachschneiden, Komplettieren, Zementieren, Aufbrechen, Stimulieren, Instandhalten und Abdichten von Bohrlöchern Verwendung finden und schließt auch Distanzflüssigkeiten mit ein, deren Aufgabe darin besteht, zwei Flüssigkeiten während Pumpvorgängen voneinander getrennt zu halten, sowie Bohrflüssigkeiten, deren Aufgabe es ist, bestimmte Abschnitte des Bohrlochs zu behandeln.

[0002] Im Drehbohr-Verfahren für ein Loch wird eine Bohrflüssigkeit oder Schlamm in dem sich drehenden Bohrgestänge nach unten durch die Bohrspitze und in dem ringförmigen Raum zwischen dem Gestänge und der Formation oder der Stahlmantelung nach oben zur Oberfläche umgewälzt. Die Bohrflüssigkeit erfüllt verschiedene Aufgaben wie z.B. die Entfernung des Bohrabfalls am Boden des Loches zur Oberfläche, das Suspendieren des Abfalls und des Beschwerungsmaterials, wenn das Umwälzen unterbrochen ist, die Kontrolle der Drücke unterhalb der Oberfläche, die Aufrechterhaltung der Unversehrtheit des Bohrlochs bis der Lochabschnitt ummantelt und zementiert ist, die Trennung der Flüssigkeiten von der Formation, indem für eine ausreichende Filtrationskontrolle gesorgt wird, um einen größeren Verlust von Flüssigkeiten an die Formation zu verhindern, die Kühlung und Schmierung von Bohrstange und Bohrkopf, die maximale Eindringgeschwindigkeit usw.

[0003] Die gestellten Aufgaben lassen sich mit einem breiten Spektrum von Flüssigkeiten erreichen, welche sich aus verschiedenen Kombinationen von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen zusammensetzen und nach der Beschaffenheit der kontinuierlichen Phase hauptsächlich in zwei Gruppen eingeteilt werden: wässrige (auf Wasser basierende) Bohrflüssigkeiten und nicht wässrige (auf Mineralöl oder Kunststoff basierende) Bohrflüssigkeiten, die gemeinhin als „Flüssigkeiten auf Öl-Basis“ bezeichnet werden.

[0004] Andere bei Bohrlochoperationen verwendete Arten von Flüssigkeiten sind Verrohrungsflüssigkeiten, ein Ausdruck der sich allgemein auf Flüssigkeiten bezieht, die nach Ende der Bohrung aber vor Beginn der Produktion umgepumpt werden, sowie Flüssigkeiten für Unterhaltungsarbeiten, die gewöhnlich bei Reparaturarbeiten an einem Bohrloch zum Einsatz kommen, das bereits fördert.

[0005] Während der Arbeiten beim Bohren und Fertigstellen von Kohlenwasserstoff-tragenden Formationen (Lagerstätten), wird oft ein Überdruck angelegt, der einen Flüssigkeitsverlust aus dem Bohrloch in das Lagerstättengestein verursacht. Dieser Filtrationsprozess sorgt dafür, dass die festen Teilchen die Poren in der Formation verstopfen und wie in [Fig. 1](#) gezeigt einen inneren Filterkuchen von geringer Permeabilität bilden, der aus in der Flüssigkeit vorkommenden Feststoffen besteht. Die Eindringtiefe kann wenige Millimeter bis zu (gelegentlich) vielen Zentimetern betragen. Dies ist die Hauptursache für die Einbuße (Produktivitätsverlust) bei offenen Bohrlöchern, ein Phänomen, das bei großem Überdruck zunimmt. Ferner kann die Bildung eines dicken Filterkuchens zu einem erhöhten Risiko für im Bohrloch stecken gebliebene Bohrgestänge und Messgeräte und zu einem Defekt beim Zementieren der Bohrlochummantelung führen.

[0006] Das Eindringen von festem Schlamm ist ebenfalls von Bedeutung, wenn das Loch, wie in [Fig. 2](#) gezeigt, große natürliche Spalten aufweist. Die Spalten, in welche Schlamm eingedrungen ist, stehen nicht mehr zum Ableiten des Öls in das Bohrloch zur Verfügung. Bei Unterhaltungsarbeiten kann in die Perforationen auf die gleiche Weise Schlamm eingedrungen sein.

[0007] Es ist daher höchst wünschenswert, Mittel zur Verfügung zu stellen, um Schäden an der Formation zumindest gering zu halten.

[0008] Ein großer Verlust an Flüssigkeit, insbesondere an Vorlauflüssigkeit neigt zu einem vermehrten Eindringen von Schlamm. Dementsprechend werden Additive eines polymeren Typs, wie z.B. Biopolymere (Xanthan, Skleroglucan), Stärken und Cellulosen (Hydroxyethylcellulose [HEC], polyanionische Cellulose [PAC]) für eine Kontrolle der Viskosität und des Flüssigkeitsverlusts zugesetzt.

[0009] Gewöhnlich enthalten Bohrlochflüssigkeiten auch anorganische Feststoffe wie Tone, Schwerspat und Calciumcarbonat. Soll ein Eindringen von Schlamm möglichst gering gehalten werden, ist ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl solcher anorganischen Feststoffe deren Verteilung der Teilchengröße, um den Eingang in die Poren oder Spalten im Lagerstättengestein zu verschließen. Die „brückenbildenden“ Feststoffe werden mit wasserlöslichen oder kolloiden Polymeren kombiniert, um die Abdichtung zu beschleunigen.

[0010] Teilchen bestimmter Größe schränken die Eindringtiefe, wie in den [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) gezeigt, ein, wo der Poren- oder Spalteneingang mit brückenbildenden Feststoffen verschlossen ist. Die verwendeten Feststoffe sind beispielsweise geschliffenes Siliciumdioxid (besonders gebräuchlich bei Aufbrecharbeiten), Glimmer, Calciumcarbonat, geschliffene Salze und öllösliche Harze.

[0011] Ein anderer oft damit zusammenhängender Ansatz besteht in der Verwendung eines löslichen Feststoffs, damit nachfolgend mit Waschflüssigkeit gründlich gereinigt werden kann. Entsprechend kalibriertes Calciumcarbonat (das sich durch Säure auflösen lässt und daher aus den Poren entfernt werden kann) ist eine typische Komponente für Drill-in-Flüssigkeiten. Die zusammen mit dem Calciumcarbonat verwendeten Polymere werden oft auf der Grundlage ausgewählt, dass sie sich auch mittels einer Säure- oder Enzymbehandlung abbauen lassen, um zu verhindern, dass sie die Durchlässigkeit der Formation beeinträchtigen.

[0012] Diese Instandsetzungsarbeiten unter Verwendung starker Säuren (z.B. 15% HCl) sind jedoch teuer und können sogar gefährlich und aus den folgenden Gründen ineffektiv sein. Eine geringe Auflösung des Filterkuchens kann durch Zonen-Durchlässigkeit verursacht sein, wodurch die Säure weg und in die Formation gespült wird. Dies kann zu einer weiteren Schädigung der Formation führen. Starke Säuren sind gesundheitsschädlich, erfordern Sicherheitsmaßnahmen und verursachen eine Korrosion der Sandfilter und der Ausrüstung unter der Erde. Die Behandlung eines Bohrlochabschnitts wirft auch Probleme beim Plazieren auf. Darüber hinaus zeigten Labortests, dass die Säuren die Matrix des Lagerstättengesteins beschädigen können.

[0013] Wegen dieser Einschränkungen gibt es auf dem Markt viele Systeme und Produkte, um die Leistung beim Reinigen der Filterkuchen zu verbessern. Diese weisen jedoch miteinander zusammenhängende Probleme auf. Beispielsweise kann die Verwendung alkalischer Oxidationsmittel bei Metallrohren zu Problemen mit Eisenoxid führen. Enzyme benötigen zu ihrer Reaktion eine lange Zeit und sind in ihrer Anwendung durch die Temperatur, den pH-Wert und den Salzgehalt eingeschränkt. Interne Aufbrechmittel, wie z.B. Magnesiumperoxid, können der Bohrflüssigkeit für die Lagerstätte zugesetzt werden, so dass sie einen Teil des Filterkuchens bilden. Dieses wird sodann durch Säure zur Bildung von Sauerstoffperoxid veranlasst, um das Aufbrechen des Polymers im Kuchen zu erleichtern. Unglücklicherweise kann dies in der Bohrflüssigkeit für die Lagerstätte gerade beim Bohren geschehen, was sich auf die Eigenschaften der Flüssigkeit negativ auswirken kann.

[0014] Es ist das Ziel der vorliegenden Erfindung, neue Bohrlochflüssigkeiten zur Verfügung zu stellen, welche einen leicht zu entfernenden Filterkuchen bilden.

[0015] Die Erfindung stellt ein Flüssigkeitssystem zur Verfügung, das bei Verwendung beim Bohren, Kompletieren, Zementieren, Aufbrechen, Stimulieren, Abdichten und Instandhalten von Bohrlöchern die Entfernung des Filterkuchens erleichtert. Diese können Flüssigkeiten auf wässriger oder nicht wässriger Grundlage (wie z.B. Flüssigkeiten auf Basis von Kohlenwasserstoffen) sein. Das Ergebnis ist eine durch die jeweilige Wartungsflüssigkeit für die Lagerstätte bewirkte verminderte oder oft vernachlässigbare Beeinträchtigung der Durchlässigkeit der fördernden Formation im Vergleich mit herkömmliche Brückenbildungsmaterialien enthaltenden Bohrloch-Wartungsflüssigkeiten.

[0016] Erfindungsgemäß werden in der jeweiligen Flüssigkeit quervernetzte acetalische Polymere als Brückenbildungsmittel eingesetzt. Das Brückenbildungsmittel besteht im Wesentlichen aus einem partikulären Material, welches quellen kann aber im Wesentlichen in Wasser unter nicht sauren Bedingungen (bei pH > 7,5) unlöslich ist und welches bei saurem pH (unter 6,5) zu im Wesentlichen Feststoff-freien oder löslichen Zersetzungsprodukten abgebaut wird.

[0017] Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Bohrlochflüssigkeit mit einem wasserunlöslichen partikulären Brückenbildungsmaterial, das aus dem Reaktionsprodukt von

- a) einer oder mehreren wasserlöslichen organischen Verbindungen, die aus der Klasse ausgewählt werden, die Monosaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide mit einem Molekulargewicht von weniger als 30.000, Glycerin, Polyglycerine, Erythritol, Pentaerythritol, Mannitol, Sorbitol, Glykole, Polyalkylenglykole und wasserlösliche Vinylpolymere von geringem Molekulargewicht, die Hydroxylgruppen besitzen, umfasst; und
- b) Verbindungen, die aus der Klasse ausgewählt werden, die aliphatische Aldehyde und Dialdehyde mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und Ester der Propionsäure umfasst, wobei der den Ester bildende Alkohol 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, zusammengesetzt ist.

[0018] Eine bevorzugte Verbindung ist 1,5-Pentandial (Glutardialdehyd) C₅H₈O₂.

[0019] Gewöhnlich variiert der Gehalt an Quervernetzungsmittel von 0,5 bis 15% w/w (und entsprechend variiert der Gehalt an Komponente A von 99,5 bis 85% w/w).

[0020] Ein Beispiel für ein einsetzbares Material wurde aus 95% gelbem Dextrin (ein mittels saurer Hydrolyse und Depolymerisation eines Stärke-Ausgangsstoffs gewonnener Gummi) und 5 Gew.-% Pentandiol hergestellt.

[0021] Acetalisch quervernetzte Stärken sind aus den US-Patenten 4,048,435 und 4,098,997 bekannt, welche Verfahren zur Herstellung reversibel quervernetzter gekörnten Stärken zur Verwendung in der Papier-, Klebstoff- und Textilindustrie beschreiben, jedoch nicht auf eine mögliche Verwendung in der Ölindustrie hinweisen. Es wird festgestellt, dass diese Stärken über acetalische Quervernetzungen verfügen, die unter neutralen oder alkalischen Bedingungen stabil sind, aber unter sauren Bedingungen leicht einer Hydrolyse unterliegen, und sie sind so beschaffen, dass sie sich in Wasser auflösen und eine kolloide Suspension bilden. Im Gegensatz dazu werden in der vorliegenden Erfindung quervernetzte Polyole mit weit niedrigerem Molekulargewicht verwendet als bei den oben beschriebenen Stärken, um eine partikuläre Suspension zu erhalten, wobei sich die Teilchen bei alkalischem pH nicht auflösen oder dispergieren.

[0022] Der Feststoff kann zermahlen oder zu jeder gewünschten Teilchengröße konditioniert werden.

[0023] In wässrigen Bohrlochflüssigkeiten mit einem pH von 7,5 und darüber sind die Teilchen unter den alkalischen Bedingungen stabil und unlöslich (quellen aber gewöhnlich). Sie sorgen somit für eine sehr wirkungsvolle Abdichtung der Formation in Folge der Fähigkeit der gequollenen Teilchen, sich zu verformen, um in die Porenöffnungen oder Risse besser zu „passen“.

[0024] Es ist jedoch höchst vorteilhaft, dass die Quervernetzungen unter säurekatalysierten Bedingungen schnell hydrolysieren, selbst unter schwach sauren Bedingungen bei pH 6,5 und darunter. Die Abbauprodukte sind im Wesentlichen Feststoff-freie wasserlösliche Chargen von niedrigem Molekulargewicht und geringer Viskosität in Lösung. Daher lässt sich jede von den Teilchen hervorgerufene Fließbehinderung (von Kohlenwasserstoffen) wirkungsvoll beseitigen. Eine Lösung mit niedrigem pH-Wert, wie z.B. eine leicht handhabbare schwache Säure mit niedrigem Korrosionspotential, kann an Ort und Stelle gepumpt werden, um die Teilchen katalytisch abzubauen. Alternativ zeigen geförderte Flüssigkeiten, seien sie nun Öl und Wasser oder Gas und Wasser, in Folge des gewöhnlich vorkommenden Kohlendioxids in Wasser gewöhnlich einen pH-Wert von unter 6,5. Daher lässt sich die Entfernung der zeitweisen Abdichtung einfach dadurch auslösen, dass man das Bohrloch fördern lässt. Mit dem Abbau der Dichtung steigt die Bohrlochförderung autokatalytisch an.

[0025] Durch die Hydrolyse wird die Säure nicht verbraucht. Daher kann ein viel schnelleres Cleanup und eine optimierte Bohrloch-Produktivität erwartet werden im Vergleich mit der, die sich zeigt, wenn Materialien aus dem Stand der Technik verwendet werden, wie z.B. gemahlene Calciumcarbonat.

[0026] Bei Benutzung acetalisch quervernetzter polymerer Überbrückungsfeststoffe wurden die folgenden Merkmale und Vorteile festgestellt:

- Aus diesen neuartigen Materialien gebildete Filterkuchen werden in Gegenwart einer schwachen Säure fast vollständig abgebaut, was zu einer fast vierfachen Rückflussgeschwindigkeit im Vergleich mit einer entsprechenden Flüssigkeit auf Calciumcarbonat-Basis unter gleichen Bedingungen führt.
- Ein Merkmal der Erfindung ist es, dass im Gegensatz zur herkömmlichen stöchiometrischen Reaktion der Abbau des acetalischen brückenbildenden Materials säurekatalysiert ist. Dies bedeutet dass die Säure während der Reaktion nicht verbraucht oder neutralisiert wird. Der Vorteil davon ist einer beschleunigte Säurebehandlung, da die Säure dafür zur Verfügung steht, weiteren Filterkuchen abzubauen.
- In Folge der großen Mobilität des Wasserstoffions (das deshalb in die in Wasser gequollenen Teilchen eindringen kann) braucht die Säure nicht in den Filterkuchen gepresst zu werden, um ihn aufzubrechen. Dies bedeutet, dass von einer in die Formation gepressten starken Säure, womit eine Migration des Feinsplitts, eine Überbrückung und Verminderung der Förderung verursacht wird, ein geringerer säurebedingter Schaden entsteht.
- Acetalische quervernetzte Überbrückungsmaterialien können im Labor unter simulierten Bohrloch-Fließbedingungen abgebaut werden, wo die schwache Säure aus in der wässrigen Phase aus einer Carbonsäure gebildetem CO₂ stammt. Dies könnte die Notwendigkeit für eine kostenaufwendige Behandlung mit Waschflüssigkeit aufheben.
- Acetalische Überbrückungsmaterialien weisen eine geringe Dichte auf. Eine niedrige Dichte bringt eine größere Bandbreite von Anwendungsmöglichkeiten mit sich, Beschränkungen in der Dichte setzen oft dem Gehalt an überbrückendem Feststoff Grenzen, der eingesetzt werden kann. Calciumcarbonat weist eine Dichte von 2,7 S.G. auf und kann nicht immer mit den gewünschten Konzentrationen zur Überbrückung in

Flüssigkeiten mit niedriger Dichte eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil besteht in der besseren Entfernung von unerwünschten, nicht ansäuerbaren, verunreinigenden Feststoffen aus der Flüssigkeit. Verunreinigende Feststoffe aus der Formation weisen in etwa die gleiche Dichte auf wie Calciumcarbonat, was in einer herkömmlichen Flüssigkeit die Abtrennung schwierig macht. Diese Feststoffe sind jedoch annähernd 2,7-mal dichter als die acetalischen Feststoffe zur Überbrückung. Dies bedeutet, dass hochwirksame Trenntechniken, wie z.B. eine Zentrifugation, dazu eingesetzt werden können, um aus der Flüssigkeit nicht ansäuerbare Feststoffe zu entfernen, ohne dass die acetalischen Feststoffe zur Überbrückung entfernt werden. Dies macht daher die Flüssigkeit weniger formationsschädigend.

Herstellung eines acetalischen Feststoffs zur Überbrückung

[0027] Es wurden 95 Gewichtsteile von trockenem gelbem Dextrin in Wasser gelöst und 5 Gewichtsteile Pentandial zugesetzt. Die Probe wurde vermischt und auf 130°C erhitzt. Das Wasser wurde sodann unter teilweisem Vakuum über einen Zeitraum von 16 Stunden entfernt. Der damit erhaltene Feststoff wurde sodann zu feinen Teilchen zermahlen (im wesentlichen sämtlich unter 150 µm) und wie folgt untersucht.

[0028] Die Bohrlochflüssigkeiten in den folgenden Beispielen wurden unter Verwendung eines wie in der [Fig. 5](#) gezeigten Hochdruck/Hochtemperatur-Flüssigkeitsverlust-Zelle untersucht. Eine solche Apparatur umfasst typischerweise eine Messzelle 1, die mit einer oberen Abdeckung verschlossen ist, welche mit einem zentral gelegenen Durchgang 2 ausgestattet ist, sowie einen mit einem Abfluss 3 ausgestatteten Boden. Der Boden ist mit einer aus porösem Material gefertigten Basis bedeckt, in diesem Beispiel eine Aloxit-Scheibe von 5 Micron. Es kann Gas eingeleitet werden, um für den Differenzdruck zwischen dem Schlamm und den Formationsflüssigkeiten zu sorgen. Die Konzentrationen der Produkte werden in Pfund pro Barrel (ppb) angegeben.

Beispiel 1

[0029] Es wurden ein erfindungsgemäßes Flüssigkeitssystem (Acetalische Flüssigkeit) mit einer herkömmlichen Formulierung, einer auf CaCO_3 basierenden Flüssigkeit, verglichen, welche 49 ppb Überbrückungsfeststoffe aus Calciumcarbonat, 6 ppb DUALFLO-Zusatzstoff als Filtrationskontrolle, 1 ppb IDVIS als Viskositäts- und Suspensionsmittel, 25 ppb CaCl_2 und 2 ppb PTS200 als alkalischer Puffer enthielt.

[0030] Die acetalische Flüssigkeit enthält 40 ppb ACETAL als Überbrückungsfeststoff, 6 ppb DUALFLO, 1 ppb IDVIS, 43 ppb KCl und 2 ppb PTS200.

[0031] Die Untersuchung der Flüssigkeiten erfolgte gemäß dem folgenden Ablauf, der in [Fig. 5](#) schematisch wiedergegeben ist, wo die Pfeile die Richtung des Flüssigkeitsflusses in den Bohrkernproben anzeigen (der aufwärts gerichtete Pfeil entspricht dem Flüssigkeitsverlust aus dem unterirdischen Gestein zum Bohrloch während der abwärts gerichtete Pfeil den Flüssigkeitsverlust vom Bohrloch in das unterirdische Gestein kennzeichnet).

- Schritt 1: „Auftragen“ von Schadschlamm unter Verwendung der untersuchten Bohrlochflüssigkeit auf eine 5 Micron-Aloxit-Scheibe unter typischen Bohrlochbedingungen (Temperatur 80°C, Druck 500 psi). Der Flüssigkeitsverlust wird nach 15,5 Stunden gemessen (abwärts gerichteter Pfeil). Auf der Aloxit-Scheibe bildet sich ein Filterkuchen.
- Schritt 2: Die Zelle wird heiß entleert und mit 10% NaCl-Salzlauge und 10/20-Sand wieder gefüllt. Der Sand wird zur Simulation einer Kiespacklage benutzt, die in einem Bohrloch zur Kontrolle der Sandproduktion eingesetzt wird.
- Schritt 3: Es wird der Fluss des Lagerstättenöls in das Bohrloch durch den Filterkuchen simuliert (abwärts gerichteter Pfeil), unter Einsatz eines Kerosinrückflusses und einem typischen Formationsdruck von 4 psi mit Kohlendioxid als Druckgas bei 80°C.
- Schritt 4: Es erfolgt ein Fluss von 500 g CO_2 -haltigem Kerosin, die Zelle wird geschlossen und 64 Stunden lang bei 80°C belassen und sodann die Fließgeschwindigkeit in Förderrichtung ermittelt.

Probe	Flüssigkeitsverlust nach 15,5 Stunden (ml)	Fließgeschwindigkeit nach Shut-in (g/min)
Überbrückungsfeststoffe aus CaCO ₃	17	22,2
Acetalische Überbrückungsfeststoffe	20	33,6

[0032] Das Beispiel veranschaulicht den Effekt, dass ein aus ACETAL-Flüssigkeit gebildeter Filterkuchen in Gegenwart von gelöstes Kohlendioxid enthaltendem Kerosin abgebaut wird. Die Rückflussgeschwindigkeit der ACETAL-Flüssigkeit war 1,5-mal größer als die der CaCO₃-Flüssigkeit. Dieser Test deutet darauf hin, dass die natürlich vorkommenden Flüssigkeiten aus einer Förderzone den Filterkuchen selbst in Abwesenheit einer Säure abbauen. Es ist auch zu erkennen, dass die Verwendung aller acetalisch überbrückenden Feststoffe einen geringfügig höheren Flüssigkeitsverlust ergibt. Es wurde gefunden, dass der Einsatz einer kleinen Menge an Calciumcarbonat zusammen mit den acetalischen Feststoffen den Verlust an Filtrat verringerte, weshalb in den folgenden Beispielen eine geringere Konzentration an DUALFO als Zusatzstoff gegen Flüssigkeitsverlust eingesetzt werden konnte.

Beispiel 2

[0033] Die Flüssigkeit auf CaCO₃-Basis enthält 40 ppb Calciumcarbonat, 6 ppb DUALFO, 1 ppb IDVIS, 43 ppb KCl und 1 ppb PTS100.

[0034] Die Flüssigkeit auf ACETAL-Basis enthält 7 ppb Calciumcarbonat, 30 ppb ACETAL-Feststoffe, 3 ppb DUALFO, 1 ppb IDVIS, 43 ppb KCl und 3 ppb PTS100.

[0035] Es wurde der folgende Testablauf verwendet:

- Schritt 1: „Auftragen“ von Schadschlamm unter Verwendung der untersuchten Bohrlochflüssigkeit auf eine 5 Micron-Aloxit-Scheibe bei einer Temperatur von 80° und einem Druck von 500 psi. Der Flüssigkeitsverlust wird nach 15,5 Stunden gemessen.
- Schritt 2: Die Zelle wird heiß entleert und mit 100 ml 5% Citronensäure als milde saure Waschflüssigkeit wieder gefüllt.
- Schritt 3: Die Zelle wird wieder verschlossen, nicht unter Druck gesetzt und 72 Stunden bei 80°C belassen.
- Schritt 4: Die Zelle wird geöffnet mit 12/20-Sand gefüllt und ein Sieb mit einer Maschenweite von 45 Micron installiert.
- Schritt 5: Es erfolgt der Kerosinrückfluss bei 4 psi und einer Temperatur von 80°C.

Probe	Flüssigkeitsverlust nach 16,5 Stunden (ml)	Fließgeschwindigkeit (g/min)	pH der hergestellten Flüssigkeiten
CaCO ₃ -Flüssigkeit	23	21,2	5,9
ACETAL-Flüssigkeit	17	80,9	2,0

[0036] Das Beispiel zeigt, dass die Rückflussgeschwindigkeit für die ACETAL-Flüssigkeit unter milden sauren Bedingungen nahezu 4-mal größer war als der für die CaCO₃-Flüssigkeit, was darauf hinweist, dass der Filterkuchen aus der ACETAL-Flüssigkeit in weit größerem Ausmaß abgebaut wurde. Dies wurde nach dem Öffnen der Zelle bestätigt, wo sich zeigte, dass für die CaCO₃-Flüssigkeit ein großer Filterkuchen vorlag und für die ACETAL-Flüssigkeit nur ein kleiner oder überhaupt kein Filterkuchen. Der niedrigere pH-Wert der hergestellten Flüssigkeiten aus der den ACETAL-Filterkuchen enthaltenden Zelle zeigt, dass die Säure nicht im gleichen Maße verbraucht wurde wie beim CaCO₃-Filterkuchen. Das Beispiel zeigt auch, dass der Filterkuchen auch abgebaut wird, ohne dass die Zelle unter Druck gesetzt wird.

Beispiel 3

[0037] Die Flüssigkeit auf CaCO_3 -Basis enthält 40 ppb Calciumcarbonat, 6 ppb DUALFLO, 1 ppb IDVIS, 43 ppb KCl, 2 ppb PTS200 und 15 ppb OCMA-Lehm.

[0038] Die Flüssigkeit auf ACETAL-Basis enthält 7 ppb Calciumcarbonat, 30 ppb ACETAL-Feststoffe, 3 ppb DUALFLO, 1 ppb IDVIS, 43 ppb KCl, 3 ppb PTS100 und 15 ppb OCMA-Lehm.

[0039] Es wurde der Testablauf des Beispiels 2 verwendet mit der Ausnahme, dass Schritt 1 nur 15,5 Stunden und Schritt 3 20 Stunden dauerten.

Probe	Flüssigkeitsverlust nach 15,5 Stunden (ml)	Fließgeschwindigkeit (g/min)
CaCO_3 -Flüssigkeit	32	9,8
ACETAL-Flüssigkeit	18,8	21,4

[0040] Das Beispiel zeigt, dass ein Filterkuchen aus ACETAL-Flüssigkeit, der nicht ansäuerbaren OCMA-Lehm enthält, binnen kurzer Zeit von einer schwachen Säure abgebaut wird. Die Rückflussgeschwindigkeit der ACETAL-Flüssigkeit war 2,2-mal größer als die für die CaCO_3 -Flüssigkeit, was darauf hinweist, dass der Filterkuchen aus ACETAL-Flüssigkeit in viel größerem Ausmaß abgebaut wurde.

Patentansprüche

1. Bohrlochflüssigkeit mit einem wasserunlöslichen partikulären Brückenbildungsmaterial, das aus dem Reaktionsprodukt von

a) einer oder mehreren wasserlöslichen organischen Verbindungen, die aus der Klasse ausgewählt werden, die Monosaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide mit einem Molekulargewicht weniger als 30.000, Glycerol, Polyglycerole, Erythritol, Pentaerythritol, Mannitol, Sorbitol, Glykole, Polyalkylenglykole und wasserlösliche Vinylpolymere von geringem Molekulargewicht, die Hydroxylgruppen besitzen, umfasst; und

b) Verbindungen, die aus der Klasse ausgewählt werden, die aliphatische Aldehyde und Dialdehyde mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und Ester der Propionsäure umfasst, wobei der den Ester bildende Alkohol von 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, zusammengesetzt ist.

2. Bohrlochflüssigkeit gemäß Anspruch 1, bei dem das wasserunlösliche partikuläre Brückenbildungsmaterial ein Feststoff ist, der auf jede gewünschte Partikelgröße zerkleinert werden kann.

3. Bohrlochflüssigkeit gemäß Anspruch 1, bei dem das wasserunlösliche partikuläre Brückenbildungsmaterial unter alkalischen Bedingungen stabil und in wässrigen Bohrlochflüssigkeiten mit einem pH 7,5 und darüber unlöslich ist, jedoch bei sauren Bedingungen bei einem pH 6,5 und darunter schnell hydrolysiert.

4. Bohrlochflüssigkeit gemäß Anspruch 1, bei dem das wasserunlösliche partikuläre Brückenbildungsmaterial ein Reaktionsprodukt aus 0,5–15% Trockengewicht der Verbindung (a) und 95,5–85% der Verbindung (b) ist.

5. Bohrlochflüssigkeit gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das partikuläre Material das Reaktionsprodukt aus Dextrin und Pentandial ist.

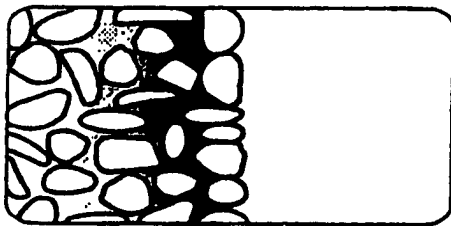
6. Verwendung der Bohrlochflüssigkeit gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche bei irgendeinem der folgenden Bohrverfahren: Bohren, Nachschneiden, Komplettierung, Unterhaltungsarbeiten, Abdichten von Verlustzonen, Abdichten von Rissen, Abdichten von Hohlräumen oder anderen Kanälen von hoher Durchlässigkeit in einer Gesteinsformation, oder hydraulisches Aufbrechen, um eine Kohlenwasserstoff-erzeugende Zone zu stimulieren.

7. Verfahren, bei dem bei Abschluss der Bohrverfahren gemäß Anspruch 6 ein Fluid von niedrigem pH, das eine beliebige Säure oder eine gepufferte Lösung von weniger als pH 6,0 enthält, in das erzeugende Zonen-

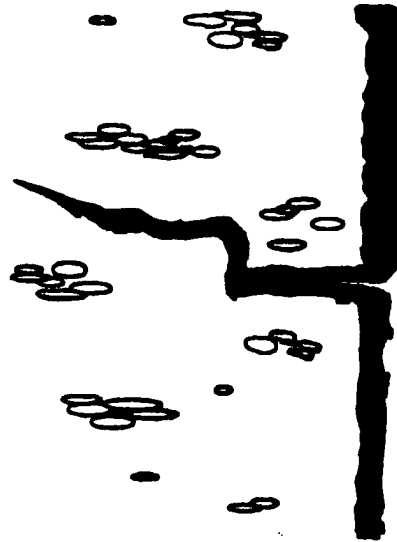
segment des Bohrlochs gepumpt wird, um die Zersetzung des partikulären Materials dieser Erfindung zu katalysieren.

8. Verfahren bei dem, bei Abschluss des Verfahrens von Anspruch 7, dem Bohrloch Gelegenheit gegeben wird, zu fließen, wodurch die Zersetzung der partikulären Feststoffe dieser Erfindung vorangebracht wird und dadurch die durch den Flüssigkeitsfluss erzeugten Fluide zunehmen.

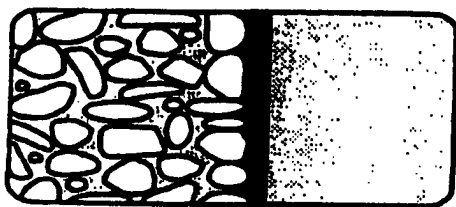
Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Figur 1



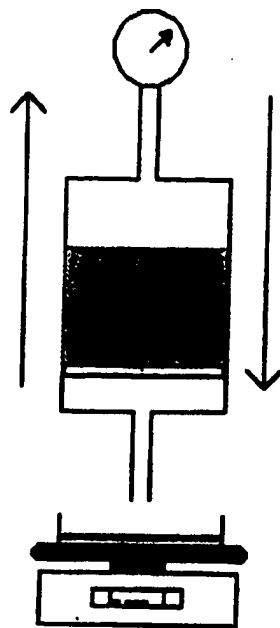
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5