

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

11. April 2013 (11.04.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/050364 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 8/504 (2006.01) C09K 8/588 (2006.01)

C09K 8/514 (2006.01) C09K 8/592 (2006.01)

C09K 8/518 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/069450

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Oktober 2012 (02.10.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11183814.0 4. Oktober 2011 (04.10.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WINTERSHALL HOLDING GMBH [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Str. 160, 34119 Kassel (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): STEHLE, Vladimir [DE/DE]; Bunte Berna 6, 34123 Kassel (DE). LEONHARDT, Bernd [DE/DE]; Eschebergstr. 37, 34128 Kassel (DE).

WENZKE, Benjamin [DE/DE]; Breitenfelder Str. 6, 20251 Hamburg (DE).

(74) Anwalt: WALLON, Alexander; Global Intellectual Property, GVX/F - C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING PETROLEUM FROM AN UNDERGROUND DEPOSIT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR FÖRDERUNG VON ERDÖL AUS EINER UNTERIRDISCHEN LAGERSTÄTTE

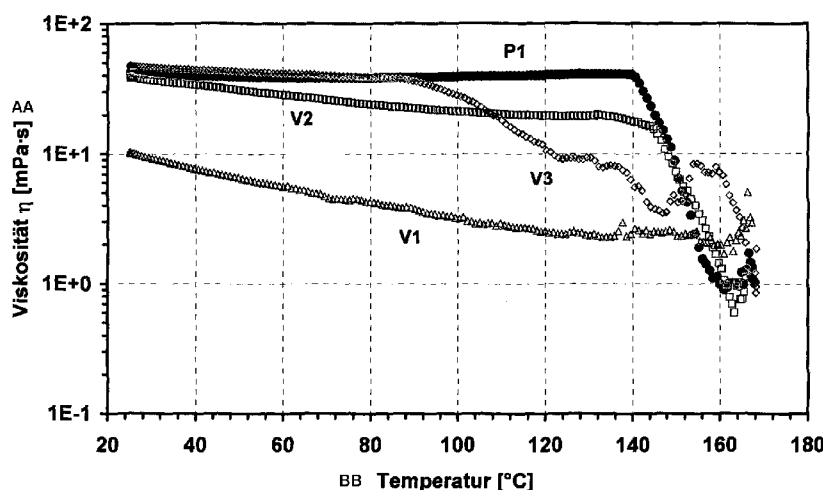


Abbildung 3

AA Viscosity η [mPa·s]
BB Temperature [°C]

(57) Abstract: PF72060 26 Method for extracting petroleum from an underground deposit Abstract 5 Method for extracting petroleum, wherein an aqueous flood medium comprising water, a glucane, urea and optionally surfactants is injected into the petroleum formation and petroleum is extracted from the formation through at least one production borehole, wherein the formation has a temperature of at least 60°C. The formulation forms foams *in situ*, under the influence of the temperature, in the formation. 10

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2013/050364 A1



CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Verfahren zur Förderung von Erdöl aus einer unterirdischen Lagerstätte

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erdölförderung, bei dem in die Erdölformation ein wässriges Flutmedium umfassend Wasser, ein Glucan, Harnstoff sowie optional Tenside injiziert und man der Formation Erdöl durch mindestens eine Produktionsbohrung entnimmt, wobei die Formation eine Temperatur von mindestens 60°C aufweist. Die Formulierung bildet in der Formation unter dem Einfluss der Formationstemperatur in-situ Schäume sowie Gase, die zur Bildung einer alkalischen Bank in der ölführenden Schicht führen.

In natürlichen Erdölvorkommen liegt Erdöl in Hohlräumen poröser Speichergesteine vor, welche zur Erdoberfläche hin von undurchlässigen Deckschichten abgeschlossen sind. Neben Erdöl, inklusive dem darin auf natürliche Weise gelösten Erdgas enthält eine Lagerstätte weiterhin mehr oder weniger stark salzhaltiges Wasser. Bei den Hohlräumen kann es sich um sehr feine Hohlräume, Kapillaren, Poren handeln, beispielsweise solche mit einem Durchmesser von nur ca. 1 µm; die Formation kann daneben aber auch Bereiche mit Poren größeren Durchmessers und/oder natürliche Brüche oder Risse aufweisen.

Nach dem Niederbringen der Bohrung in die ölführenden Schichten fließt das Öl zunächst aufgrund des natürlichen Lagerstättendrucks zu den Förderbohrungen und gelangt eruptiv an die Erdoberfläche. Diese Phase der Erdölförderung wird vom Fachmann Primärförderung genannt. Bei schlechten Lagerstättenbedingungen, wie beispielsweise einer hohen Ölviskosität, schnell abfallendem Lagerstättendruck oder großen Fließwiderständen in den ölführenden Schichten, kommt die Eruptivförderung schnell zum Erliegen. Mit der Primärförderung können im Durchschnitt nur 2 bis 10 % des ursprünglich in der Lagerstätte vorhandenen Öles gefördert werden. Bei höher viskosen Erdölen ist eine eruptive Produktion in der Regel überhaupt nicht möglich.

Um die Ausbeute zu steigern, werden daher die so genannten sekundären Förderverfahren eingesetzt.

Das gebräuchlichste Verfahren der sekundären Erdölförderung ist das Wasserfluten. Dabei wird durch so genannte Injektionsbohrungen Wasser in die ölführenden Schichten eingepresst. Hierdurch wird der Lagerstättendruck künstlich erhöht und das Öl von den Injektionsbohrungen aus zu den Förderbohrungen gedrückt. Durch Wasserfluten bei Förderung von höherviskosen Erdölen kann der Ausbeutungsgrad nur wenig gesteigert werden.

Beim Wasserfluten soll im Idealfalle eine von der Injektionsbohrung ausgehende Wasserfront das Öl gleichmäßig über die gesamte Erdölformation zur Produktionsbohrung drücken. In der Praxis weist eine Erdölformation aber Bereiche mit unterschiedlich hohem Fließwiderstand auf. Neben feinporösen, ölgesättigten Speichergesteinen mit einem hohen Fließwiderstand für Wasser existieren auch Bereichen mit niedrigem Fließwiderstand für Wasser, wie beispielsweise natürliche oder künstliche Brüche und Risse oder sehr permeable Bereiche im Speichergestein. Bei derartigen permeablen Bereichen kann es sich auch um bereits durch das Wasser weitgehend entölte Bereiche handeln. Beim Wasserfluten fließt das eingepresste Flutwasser naturgemäß hauptsächlich durch Fließwege mit niedrigem Fließwiderstand von der Injektionsbohrung

2

zur Produktionsbohrung. Dies hat zur Folge, dass die feinporösen, ölgesättigten Lagerstättenbereiche mit hohem Fließwiderstand nicht mehr geflutet werden, und dass über die Produktionsbohrungen zunehmend mehr Wasser und weniger Erdöl gefördert wird. Der Fachmann spricht in diesem Zusammenhang von einer „Verwässerung der Produktion“. Die genannten Effekte sind bei höherviskosen Erdölen besonders ausgeprägt. Je höher die Erdölviskosität, desto wahrscheinlicher ist die schnelle Verwässerung der Produktion.

Um den oben beschriebenen negativen Effekten bei der Förderung von Erdölen, insbesondere viskosen Erdölen entgegenzuwirken, sind im Stand der Technik verschiedene Maßnahmen bekannt.

Beispielsweise kann man die bevorzugten Fließwege für injiziertes Flutwasser blockieren. Hierzu können gelbildende Formulierungen eingesetzt, welche vor dem Injizieren vergleichsweise niederviskos sind und nach dem Injizieren in der Formation hochviskose Gele bilden. Hierdurch werden bevorzugte Fließwege für das Flutwasser blockiert und das Wasser wird in noch nicht entölte Bereiche umgelenkt. Solche Maßnahmen sind auch als „Conformance Control“ oder „Water shut-off“ bekannt. Altunina, L.K., Kuvshinov, V.A. „*Improved Oil Recovery of High-Viscosity Oil Pools with Physicochemical Methods and Thermal-Steam Treatments*“, Oil & Gas Science and Technology, Vol. 63 (2008), No. 1, Seiten 37 bis 48 offenbaren die Verwendung von Cellulosethern zur Erdölförderung. Wässrige Lösungen von Cellulosethern sind bei Raumtemperatur relativ niederviskos und bilden erst bei höheren Temperaturen hochviskose Gele. Den Cellulosether-Formulierungen kann Harnstoff oder Ammoniumthiocyanat zugesetzt werden, um die Gelbildungstemperatur zu beeinflussen.

Weiterhin ist es bekannt, geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um die Viskosität der Wasser- und der Ölphase aneinander anzugleichen. Hierzu kann man die Ölviskosität reduzieren und/oder die Viskosität des wässrigen Flutmediums erhöhen. Maßnahmen zu Reduktion der Ölviskosität sind beispielsweise das CO₂-Fluten und das Dampf-fluten. Beim CO₂-Fluten wird die Ölviskosität durch die Wirkung des CO₂ verringert und beim Dampf-fluten durch die Erhöhung der Temperatur. Die Viskosität der wässrigen Flutmedien kann man durch den Zusatz geeigneter viskositätssteigernder Additive erhöhen. Hierzu zählen beispielsweise das Polymerfluten, bei dem man die Viskosität der wässrigen Phase durch den Zusatz von Polymeren erhöht oder das Schaumfluten.

Zum Polymerfluten sind eine Vielzahl verschiedener, verdickend wirkender wasserlöslicher Polymere vorgeschlagen worden, und zwar sowohl synthetische Polymere, wie beispielsweise Polyacrylamid oder Copolymere aus Acrylamid und anderen Monomeren, insbesondere Sulfonsäuregruppen aufweisende Monomere sowie Polymere natürlichen Ursprungs wie beispielsweise Glucosylglucane, Xanthane oder Diutane. Bei Glucosylglucanen handelt es sich um verzweigte Homopolysaccharide aus Glucoseeinheiten. Die Herstellung der derartigen Glucosylglucane sowie deren Verwendung für die Erdölförderung ist beispielsweise in EP 271 907 A2, EP 504 673 A1, DE 40 12 238 A1 sowie WO 03/016545 offenbart. Glucosylglucane weisen eine hohe Temperaturstabilität auf und eignen sich daher insbesondere für Erdöllagerstätten mit

hohen Lagerstättentemperaturen. Unsere ältere Anmeldung EP 11154670.1 offenbart ein Verfahren zum Fördern von Erdöl aus Lagerstätten mit einer Lagerstättentemperatur von mindestens 70°C unter Verwendung von Glucanen.

- 5 Altunina, L.K., Kuvshinov, V.A. und Stasyeva, L.A. „*Thermoreversible Polymer Gels for EOR*“, in Recent Innovations in Oil and Gas Recovery, István Lakatos (Ed.) – Akadémiai Kiadó, Budapest, Progress in Oilfield Chemistry, Vol. 8, Seiten 133 bis 144, 2009 offenbaren die Verwendung von Methylcellulose Gelen zur tertiären Erdölförderung. Die Gele können Zusätze zum Erhöhen der Gelbildungstempertur enthalten, wie beispielsweise Ethanol, Ammoniumthiocyanat, Thio-
10 harnstoff oder Harnstoff.

Verschiedene Techniken zum Schaumfluten sind beispielsweise in den nachfolgend genannten Publikationen offenbart:

- 15 US 5,074,358 und US 5,363,915 offenbaren Verfahren zur tertiären Erdölförderung, bei denen man Schäume einsetzt. Als Gase zum Aufschäumen können beispielsweise CO₂, N₂ oder CH₄ verwendet werden. Die Schaumbildung kann erfolgen, indem man entweder abwechselnd Gas sowie schaumbildende Formulierungen in die Formation injiziert oder indem man einen Schaum bildet und den Schaum in die Formation injiziert (siehe z.B. US 5,363,915, Spalte 6, Zeile 3 ff.)

- 20 Drozdov A.N., Telkov V.P., Egorov Yu. A. et al. offenbaren in „*Solution of problems of water-gas influence (WGI) on the layer using jet and electrical centrifugal pumping technology*“ – Society of Petroleum Engineers SPE Paper 117380 das Injizieren einer Mischung aus Wasser, Erdgas und Tensid in eine Erdöllagerstätte zur Erhöhung der Ausbeute.

- 25 Hombrook M.W., Dehgham K., Qadur S. Ostermann K.D., Ogbe D.Q. „*Effects of CO₂ addition to steam on recovery of west sak crude oil*“ SPE, Reservoir Eng. - 1991 - 6 №3, p.278-286 offenbaren ein Verfahren, bei dem eine Mischung aus Dampf und CO₂ in eine Erdöllagerstätte injiziert.

- 30 US 5,307,878 offenbart ebenfalls ein Verfahren zur tertiären Erdölförderung, bei dem man Schäume einsetzt. Zur Stabilisierung des Schaums wird zusätzlich ein im Wesentlichen nicht vernetztes Polymer verwendet. Als Polymere werden eine Vielzahl verschiedener Polymere genannt, beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, teilweise hydrolysiertes Polyacrylamid oder natürliche Polymere wie Xanthan, Scleroglucan, Hydroxypropylcellulose oder Hydroxyethylcellulose.

- 35 RU 2 190 091 C2 offenbart ein mehrstufiges Verfahren zur tertiären Erdölförderung, bei dem man zunächst eine Polymerlösung injiziert, danach eine schaumbildende Formulierung sowie ein Gas und danach wieder eine Polymerlösung. Die wässrige schaumbildende Formulierung umfasst Wasser, Alkali, ein Tensid sowie ein wasserlösliches Polymer mit M_n 300 bis 30000 g/mol.

Bei dem Polymer kann es sich beispielsweise um Xanthan, Guar gum, Polyacrylamid oder teilweise hydrolysiertes Polyacrylamid handeln.

5 Beim separaten Injizieren von schaumbildenden Formulierungen und Gasen zur Bildung von
Schäumen in der Lagerstätte müssen sich die Gase mit der schaumbildenden Formulierung
nach dem Injizieren in die Lagerstätte untertage miteinander vermischen, um einen Schaum zu
bilden. Eine gleichmäßige und vollständige Vermischung ist jedoch untertage in der Regel nicht
zu erreichen. Vielmehr kommt im Regelfalle ein erheblicher Teil der schaumbildenden Formulierungen mit dem den Gasen nicht in Berührung, so dass keine gleichmäßige Schaumbank in der
10 Formation gebildet wird. Die Gase entweichen vorwiegend in die höher gelegenen Bereiche der
Lagerstätte und die Flüssigkeit in die tiefer gelegenen Bereiche. Das Vermischen der Gase mit
Flüssigkeit in Speicherzonen, die sich relativ weit vom Injektor weg befinden (20-100 m), ist daher beim seriellen Verpumpen von schaumbildenden Formulierungen und Gasen kaum möglich.
Die Technik, den Schaum an der Oberfläche zu bilden, ist kompliziert, erfordert zusätzliche Aus-
15 rüstung und garantiert auch nicht, dass der Schaum weiter vom Injektor entfernte Bereiche der
Lagerstätte erreicht.

Es sind daher Techniken bekannt, Gase zu Bildung von Schäumen nicht zu injizieren, sondern mittels geeigneter Maßnahmen in-situ in der Lagerstätte zu bilden.

20 RU 2 361 074 C2 offenbart ein Verfahren, bei dem man eine wässrige Lösung aus Harnstoff, Ammoniumnitrat, Ammoniumthiocyanat und Tensiden sowie -abwechselnd damit- Dampf in eine Erdöllagerstätte verpresst. In der Lagerstätte hydrolysiert der Harnstoff und es bilden sich CO₂ und Ammoniak in der Lagerstätte sich, die eine Steigerung der Entölung bewirken.

25 Bocksermann A., Kotscheschkov A., Tarasov A. offenbaren in „*Vervollkommnung der thermischen Methoden zur Entölungssteigerung der Erdöllagerstätten*“, Institut für wissenschaftliche und technische Informationen. Serie: Entwicklung Öl –und – Gaslagerstätten. Band 24, Moskau 1993 ein Verfahren zur Ölförderung bei dem man Wasserfluten bzw. Dampf fluten mit zyklischem
30 Verpumpen von wässrigen Harnstofflösungen kombiniert. Unter Wirkung der Lagerstättentemperatur bzw. der Dampftemperatur hydrolysiert der Harnstoff zu CO₂ und Ammoniak. Die freiwerdenden Gase unterstützen die Entölung der Erdöllagerstätte.

Aber auch bei den genannten Methoden ist die Schaumbildung häufig unzureichend. Die injizierte Mischung aus Wasser und Harnstoff kann sich nach dem Injizieren mit in der Lagerstätte vorhandenem Lagerstättenwasser vermischen und wird dadurch verdünnt. Hierdurch wird die Schaumbildung erschwert und bei zu starker Verdünnung völlig verhindert.

Aufgabe der Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Förderung von Öl mittels
40 Schaumfluten bereit zu stellen.

5

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Förderung von Erdöl aus einer unterirdischen Erdöllagerstätte, in die mindestens eine Produktionsbohrung und mindestens eine Injektionsbohrung abgeteuft sind, welche jeweils mit der Lagerstätte in Verbindung stehen, wobei das Verfahren mindestens einen Verfahrensschritt (B) umfasst, bei dem man Erdöl durch Injektion eines wässrigen, wasserlösliche, verdickend wirkende Polymere umfassenden Flutmediums durch die Injektionsbohrung und Entnahme von Erdöl durch die Produktionsbohrung fördert, wobei die Temperatur während des Verfahrensschritts (B) zumindest in einem Teilbereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und der Produktionsbohrung mindestens 60°C beträgt und wobei das wässrige Flutmedium neben Wasser mindestens

- ein Glucan (G) mit einer β -1,3-glykosidisch verknüpften Hauptkette und β -1,6-glykosidisch daran gebundenen Seitengruppen, wobei das Glucan ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von $1,5 \cdot 10^6$ bis $25 \cdot 10^6$ g/mol aufweist, sowie

- Harnstoff umfasst.

Verzeichnis der Abbildungen:

Abbildung 1 Abhängigkeit der Viskosität des Glucans (G) Nr. P1 sowie der Vergleichpolymere V1 und V2 von der Konzentration

Abbildung 2 Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Glucans (G) Nr. P1 sowie der Vergleichpolymere V1, V2 und V3 in Reinstwasser

Abbildung 3 Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Glucans (G) Nr. P1 sowie der Vergleichpolymere P1, V1, V2 und V3 in Lagerstättenwasser

Abbildung 4 Schematische Darstellung der Erdölförderung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens

Abbildung 5 Schematische Darstellung der Erdölförderung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens nach der Durchführung von Maßnahmen zur Conformance Control.

Abbildung 6 Bildung von CO_2 durch Zersetzung von Harnstoff in einer Glucan (G)-Lösung bei 90°C.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Verfahrensprinzip

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in die Erdöllagerstätte mindestens eine Produktionsbohrung und mindestens eine Injektionsbohrung abgeteuft. In der Regel wird
5 eine Lagerstätte mit mehreren Injektionsbohrungen und mit mehreren Produktionsbohrungen versehen.

Durch die Injektionsbohrungen können Flutmedien, beispielsweise wässrige Flutmedien oder Wasserdampf in die Lagerstätte injiziert werden. Infolge des durch die eingepressten Flutme-
10 dien erzeugten Drucks fließt das Erdöl in Richtung der Produktionsbohrung und wird über die Produktionsbohrung gefördert. Mit dem Begriff „Erdöl“ ist in diesem Zusammenhang selbstverständlich nicht nur phasenreines Öl gemeint, sondern der Begriff umfasst auch die üblichen Rohöl-Lagerstättenwasser-Emulsionen.

Bei dem Erdöl kann es sich prinzipiell um beliebige Sorten von Erdöl handeln. Bevorzugt kann es sich aber um Lagerstätten mit viskosem Erdöl handeln. Das in der Lagerstätte befindliche Erdöl kann beispielsweise eine Viskosität η_{01} von mindestens 30 mPa*s, (gemessen bei der natürlichen Lagerstättentemperatur) aufweisen.

Neben dem Öl kann die Erdölformation mehr oder weniger salzhaltiges Lagerstättenwasser enthalten. Bei den Salzen im Lagerstättenwasser kann es sich insbesondere um Alkalimetall-
20 salze sowie Erdalkalimetallsalze handeln. Beispiele typischer Kationen umfassen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} oder Ca^{2+} und Beispiele typischer Anionen umfassen Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat, Sulfat oder Borat. Der Salzgehalt des Lagerstättenwassers kann 20 000 ppm bis 350 000 ppm (Ge-
25 wichtsanteile bezüglich der Summe aller Komponenten des Lagerstättenwassers) betragen, beispielsweise 100 000 ppm bis 250 000 ppm. Die Menge an Erdalkalimetallionen, insbesondere an Mg^{2+} und Ca^{2+} -Ionen kann 1000 bis 53 000 ppm betragen.

In der Regel enthält Lagerstättenwasser ein oder mehrere Alkalimetallionen, insbesondere Na^+ -
30 Ionen. Daneben können auch noch Erdalkalimetallionen vorhanden sein, wobei das Gewichtsverhältnis Alkalimetallionen / Erdalkalimetallionen in der Regel ≥ 2 , bevorzugt ≥ 3 ist. Als Anionen sind in der Regel zumindest eines oder mehrere Halogenid-Ionen, insbesondere zumindest Chloridionen vorhanden. In der Regel beträgt die Menge an Cl^- zumindest 50 Gew. %, bevorzugt mindestens 80 Gew. % bezüglich der Summe aller Anionen.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst mindestens einen Verfahrensschritt (B), bei dem man ein wässriges Flutmedium einsetzt, welches mindestens Wasser, ein Glucan (G) mit einer β -1,3-glykosidisch verknüpften Hauptkette sowie β -1,6-glykosidisch daran gebundenen Seiten-
35 gruppen sowie Harnstoff umfasst. Der Harnstoff zersetzt sich nach dem Injizieren in die Lagerstätte unter dem Einfluss der Lagerstättentemperatur und bildet CO_2 und NH_3 .
40

Das Verfahren kann optional mindestens einen zusätzlichen Verfahrensschritt (A) umfassen, welchen man vor einem Verfahrensschritt (B) ausführt, und bei dem man ebenfalls Flutmedien in die Lagerstätte injiziert. Bevorzugt handelt es sich bei dem Flutmedium entweder um ein wässriges Flutmedium (Verfahrensschritt (A1)) oder Wasserdampf (Verfahrensschritt (A2)).

5

Das Verfahren kann optional mindestens einen zusätzlichen Verfahrensschritt (C) umfassen, welchen man nach einem Verfahrensschritt (B) ausführt, und bei dem man ebenfalls Flutmedien in die Lagerstätte injiziert. Bevorzugt handelt es sich bei dem Flutmedium entweder um ein wässriges Flutmedium (Verfahrensschritt (C1)) oder Wasserdampf (Verfahrensschritt (C2)).

10

Selbstverständlich können Verfahrensschritt (B) sowie die optionalen Verfahrensschritte (A) und (C) mehrfach ausgeführt werden. Sie können beispielsweise zyklisch mehrfach nacheinander ausgeführt werden.

15

Das Verfahren kann auch optional noch weitere Verfahrensschritte umfassen. Hierbei kann es sich um einen weiteren Verfahrensschritt (D) handeln. In Schritt (D) wird eine mittels eines Glucans (G) verdickte Formulierung eines Thermogels injiziert, also einer Formulierung, welche nach dem Injizieren unter dem Einfluss der Formationstemperatur hochviskose Gele bilden kann. Hierdurch können permeable Bereiche der Formation blockiert werden, so dass nachfolgend injizierte wässrige Flutmedien über neue Flutwege fließen müssen. Hierdurch kann weiteres Öl mobilisiert werden.

20

Erfindungsgemäß beträgt die Temperatur während des Verfahrensschritts (B) zumindest in einem Teilbereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und Produktionsbohrung mindestens 60°C, bevorzugt mindestens 70°C, besonders bevorzugt mindestens 80°C und beispielsweise mindestens 90°C. Sie sollte 150°C, bevorzugt 135°C und besonders bevorzugt 120°C nicht überschreiten. Sie kann 60°C bis 150°C, insbesondere 70°C bis 140°C, bevorzugt 75°C bis 135°C und besonders bevorzugt 80°C bis 120°C betragen.

25

Der Begriff „Bereich zwischen der Injektions- und Produktionsbohrung“ bedeutet hierbei denjenigen Teil der unterirdischen Formation, der vom Flutvorgang im Zuge von Verfahrensschritt (B) erfasst wird, d.h. diejenigen Bereiche durch die während des Flutvorganges die injizierten Flutmedien und/oder das dadurch mobilisierte Erdöl fließen von der Injektions- zur Produktionsbohrung fließen. Naturgemäß handelt es sich dabei nicht um den kürzesten Weg von der Injektions- zur Produktionsbohrung. Vielmehr richten sich die Strömungswege nach den geologischen Bedingungen in der Formation, und sie können daher auch länger sein. Erfindungsgemäß soll die Temperatur zumindest in einem Teilbereich davon die obigen Werte aufweisen. Bevorzugt kann die Temperatur im gesamten Bereich der Injektions- und Produktionsbohrung die genannten Werte aufweisen. Die Temperatur im gesamten Bereich zwischen der Injektions- und Produktionsbohrung sollte die oben genannten Maximaltemperaturen von 150°C, bevorzugt 135°C und besonders bevorzugt 120°C nicht überschreiten.

30

35

40

Bei den genannten Temperaturen kann es sich um die natürliche Lagerstättentemperatur handeln. Die natürliche Lagerstättentemperatur kann aber durch Verfahrensschritt (B) vorausgehende Flutvorgänge verändert werden. Flutet man die Lagerstätte beispielsweise vor der Durchführung von Verfahrensschritt (B) längere Zeit mit kaltem Wasser, so wird die Temperatur der Lagerstätte von der Injektionsbohrung ausgehend abgesenkt, wobei sich die Temperatur mit zunehmender Entfernung von der Injektionsbohrung wieder der natürlichen Lagerstättentemperatur annähert. Flutet man die Lagerstätte hingegen vor der Durchführung von Verfahrensschritt (B) längere Zeit mit heißem Wasserdampf, so wird die Temperatur der Lagerstätte von der Injektionsbohrung ausgehend erhöht.

Die Temperaturverteilung in der Formation kann gegebenenfalls vor der Durchführung von Verfahrensschritt (B) ermittelt werden. Methoden zur Ermittlung der Temperaturverteilung einer Erdöllagerstätte sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die Temperaturverteilung wird in der Regel aus Temperaturmessungen an bestimmten Stellen der Formation in Kombination mit Simulationsrechnungen vorgenommen, wobei man bei den Simulationsrechnungen unter anderem in die Formation eingebrachte Wärmemengen sowie die aus der Formation abgeführte Wärmemengen berücksichtigt.

Erfindungsgemäßes Verfahren

Verwendete Glucane

Unter „Glucanen“ versteht der Fachmann Homopolysaccharide, welche ausschließlich aus Glucoseeinheiten aufgebaut sind. Erfindungsgemäß wird eine spezielle Klasse von Glucanen eingesetzt, und zwar solche Glucane, die eine Hauptkette aus β -1,3-glykosidisch verknüpften Glucoseeinheiten sowie β -1,6-glykosidisch daran gebundenen Seitengruppen aus Glucoseeinheiten umfassen. Bevorzugt bestehen die Seitengruppen aus einer einzigen β -1,6-glykosidisch angeordneten Glucoseeinheit, wobei –statistisch gesehen– jede dritte Einheit der Hauptkette mit einer weiteren Glucoseeinheit β -1,6-glykosidisch verknüpft ist.

Derartige Glucane werden von bestimmten Pilzstämmen sekretiert, und entsprechende Pilzstämmen sind dem Fachmann bekannt. Beispiele umfassen *Schizophyllum commune*, *Sclerotium rolfsii*, *Sclerotium glucanicum*, *Monilinia fructigena*, *Lentinula edodes* oder *Botrytis cinera*. Geeignete Pilzstämmen sind beispielsweise in EP 271 907 A2 sowie EP 504 673 A1, jeweils Anspruch 1, genannt. Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten Pilzstämmen um *Schizophyllum commune* oder *Sclerotium rolfsii* und besonders bevorzugt um *Schizophyllum commune*, welcher ein Glucan sekretiert, bei dem an eine Hauptkette aus β -1,3-glykosidisch verknüpften Glucoseeinheiten –statistisch gesehen– jede dritte Einheit der Hauptkette mit einer weiteren Glucoseeinheit β -1,6-glykosidisch verknüpft ist; d.h. bevorzugt handelt es sich bei dem Glucan um das so genannte Schizophyllan. Die für die Erfindung eingesetzten Glucane weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von ca. $1,5$ bis ca. $25 \cdot 10^6$ g/mol, insbesondere 2 bis ca. $15 \cdot 10^6$ g/mol auf.

Die Herstellung derartiger Glucane ist prinzipiell bekannt. Zur Herstellung werden die Pilze in einem geeigneten wässrigen Nährmedium fermentiert. Die Pilze sekretieren im Zuge der Fermentation die oben genannte Klasse von Glucanen in die wässrige Fermentationsbrühe, und aus der wässrigen Fermentationsbrühe kann eine wässrige Polymerlösung abgetrennt werden.

- 5 Verfahren zur Fermentation derartiger Pilzstämmen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt, beispielsweise aus EP 271 907 A2, EP 504 673 A1, DE 40 12 238 A1, WO 03/016545 A2 sowie „Udo Rau, „Biosynthese, Produktion und Eigenschaften von extrazellulären Pilz-Glucanen“, *Habilitationsschrift, Technische Universität Braunschweig, Shaker Verlag Aachen 1997*“, welche jeweils auch geeignete Nährmedien nennen. Bei den Fermentationsanlagen kann es sich um
10 kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitende Anlagen handeln.

Aus der Fermentationsbrühe, welche gelöste Glucane sowie Biomasse (pilzliche Zellen sowie ggf. Zellbestandteile) enthält, wird schließlich eine wässrige, Glucane enthaltende Lösung abgetrennt, wobei eine wässrige Fermentationsbrühe verbleibt, in der die Biomasse eine höhere
15 Konzentration aufweist als vorher. Die Abtrennung kann insbesondere mittels ein- oder mehrstufiger Filtration oder mittels Zentrifugation erfolgen. Selbstverständlich können auch mehrere Abtrennschritte miteinander kombiniert werden.

Bei der Abtrennung sollte darauf geachtet werden, dass die Biomasse möglichst vollständig
20 zurückgehalten wird. Im Filtrat verbleibende Biomasse kann feine Poren der Erdölformation verstopfen. Die Qualität des Filtrats kann in prinzipiell bekannter Art und Weise mittels des so genannten Millipore-Filtrations-Verhältnis' (Millipore filtration ratio; MPFR-Wert) bestimmt werden. Die Messvorschrift ist in EP 271 907 B1, Seite 11, Zeilen 24 bis 48 geschildert.

Der MPFR-Wert der Filtrate sollte möglichst niedrig sein, und insbesondere 1,001 bis 3, bevorzugt 1,01 bis 2,0 betragen.
25

Die Filtration kann bevorzugt mittels Querstromfiltration, insbesondere Querstrom-Mikrofiltration vorgenommen werden. Das Verfahren der Querstrom-Mikrofiltration ist dem Fachmann prinzipiell bekannt und wird zum Beispiel in "*Melin, Rautenbach, Membranverfahren, Springer-Verlag,*
30 *3. Auflage, 2007, Seite 309 bis Seite 366*" beschrieben. Unter „Mikrofiltration“ versteht der Fachmann hierbei, die Abtrennung von Partikeln einer Größe zwischen ca. 0,1 µm bis ca. 10 µm. Ein Verfahren zur Herstellung von Glucanen unter Einsatz von Querstromfiltration ist in WO 2011/082973 A2 offenbart.

35 Aus dem erhaltenen Filtrat kann man die Glucane abtrennen. Bevorzugt werden die Glucane aber nicht abgetrennt, sondern die erhaltene wässrige Glucan-Lösung wird direkt zur Herstellung der Flutmedien für Verfahrensschritt (B) eingesetzt. Die Konzentration der erhaltenen Glucan-Lösungen kann beispielsweise 5 bis 25 g/l betragen.

40 Lösungen der erfindungsgemäß verwendeten Glucane (G) weisen bereits in geringen Konzentrationen eine hohe Viskosität auf, wobei die Viskosität im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 140°C weitgehend unabhängig von der Temperatur und weitgehend unabhängig vom

Salzgehalt im Formationswasser ist (siehe Abb. 2 und Abb. 3). Einzelheiten hierzu sind im Beispielteil dargestellt.

Flutmedium für Verfahrensschritt (B)

5

In Verfahrensschritt (B) wird ein wässriges Flutmedium eingesetzt, welches neben Wasser mindestens ein Glucan (G) sowie Harnstoff umfasst.

10

Neben Wasser können optional noch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel in geringen Mengen verwendet werden, zumindest sollte es sich aber bei mindestens 85 Gew. %, bevorzugt mindestens 95 Gew. % der verwendeten Lösemittel um Wasser handeln. Bevorzugt wird ausschließlich Wasser als Lösemittel verwendet.

15

Bei dem Wasser kann es sich um Süßwasser oder auch um Salze enthaltendes Wasser handeln. Beispielsweise kann es sich um Meerwasser oder teilentsalztes Meerwasser handeln oder es kann sich ganz oder teilweise um salzhaltiges Lagerstättenwasser handeln, welches man auf diese Art und Weise wieder zurück in die Lagerstätte injizieren kann.

20

Die Konzentration des Glucans (G) richtet sich je nach der gewünschten Viskosität des Flutmediums für Verfahrensschritt (B). Die Viskosität von Glucan-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen ist in Abbildung 1 dargestellt, die Abhängigkeit der Viskosität in Anhängigkeit von der Temperatur in den Abbildungen 2 und 3.

25

Die Viskosität des wässrigen Flutmediums für Verfahrensschritt (B) hängt vorwiegend von der Art und Konzentration des verwendeten Glucans (G) ab. Sie sollte an die Viskosität der Ölphase angepasst werden und kann mithilfe des Verhältnisses (R) zwischen der Flutmedium-Mobilität (M_w) und der Ölmobilität (M_o) genauer bestimmt werden:

30

$$R = M_w / M_o = (k_{rw} / \mu_w) / (k_{ro} / \mu_o),$$

k_{rw} - relative Permeabilität der Formation für des wässrigen Flutmediums,

k_{ro} - relative Permeabilität der Formation für Erdöl,

μ_o - Erdölviskosität,

μ_w - Viskosität des wässrigen Flutmediums.

35

μ_w bezieht sich hierbei auf das wässrige Flutmedium unter Einsatzbedingungen in der formation. Idealerweise auf Werte < 1 eingestellt werden. Bei $R < 1$ erwartet der Fachmann eine kolbenartige Verdrängung des Öls. Das optimale Verhältnis (R) zwischen der Wassermobilität (M_w) und der Ölmobilität (M_o) ist für insbesondere für hochviskose Öle meistens nicht erreichbar, weil man unrealistisch hohe Injektionsdrucke entwickeln muss. Man kann daher auch mit Werten $R > 1$ arbeiten. Aber schon eine geringere Erhöhung der Viskosität der Wasserphase mittels des Glucans verbessert tendenziell die Erdölausbeute.

40

Im Regelfalle beträgt die Konzentration des Glucans (G) 0,1 g/l bis 20 g/l, bevorzugt 0,1 bis 5 g/l und besonders bevorzugt 0,1 bis 2 g/l.

Erfindungsgemäß umfasst die wässrige Formulierung weiterhin Harnstoff.

- 5 Harnstoff ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) hydrolysiert in Wasser bei erhöhter Temperatur zu CO_2 und Ammoniak. Die Hydrolysereaktion ist naturgemäß temperaturabhängig und verläuft umso schneller, je höher die Temperatur ist. Hydrolysiert der Harnstoff unter dem Einfluss der Lagerstättentemperatur in der Formation, bilden sich naturgemäß die Gase direkt in der Formation und es können sich somit in der Formation Schäume ausbilden.

- 10 Die Menge des Harnstoffs im Flutmedium zur Ausführung von Verfahrensschritt (B) beträgt in der Regel 15 bis 350 g/l der Formulierung, insbesondere 15 g/l bis 300 g/l, bevorzugt 30 g/l bis 250 g/l und besonders bevorzugt 50 g/l bis 250 g/l.

- 15 Optional kann die Formulierung weiterhin mindestens ein Ammoniumsalz umfassen. Beispiele geeigneter Ammoniumsalze umfassen vor allem Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid.

- Die Menge der Ammoniumsalze im Flutmedium zur Ausführung von Verfahrensschritt (B) beträgt in der Regel 20 bis 300 g/l der Formulierung, insbesondere 20 g/l bis 250 g/l, bevorzugt 30 g/l bis 250 g/l und besonders bevorzugt 50 g/l bis 250 g/l.

- Optional kann die Formulierung weiterhin mindestens ein Tensid umfassen. Hierzu eignen sich insbesondere schaumbildende Tenside. Schaumbildende Tenside haben ein gewisses Filmbildungsvermögen und unterstützen so die Bildung von Schäumen. Beispiele schaumbildender Tenside sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Beispiele umfassen anionische, kationische oder nichtionische Tenside, beispielsweise Sulfate oder Sulfonate wie Alkylbenzolsulfonate, alkoxylierte Alkylphenole, wie beispielsweise alkoxylierte Nonylphenole.

- Die Menge der Tenside im Flutmedium zur Ausführung von Verfahrensschritt (B) beträgt in der Regel 0,1 bis 5 g/l der Formulierung, insbesondere 0,5 g/l bis 5g/l, bevorzugt 1g/l bis 5 g/l und besonders bevorzugt 2 g/l bis 5g/l.

- Die Formulierung zur Ausführung von Verfahrensschritt (B) kann darüber hinaus optional noch weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise Biozide oder Tonstabilisatoren.

- 35 Zur Herstellung der Formulierung kann man Harnstoff und festes Glucan (G) sowie optional weitere Bestandteile in Wasser lösen. Es ist aber empfehlenswert, die oben genannte, aus der Herstellung erhaltene wässrige Glucan-Lösung zu verwenden. Die Lösung kann mit den weiteren Komponenten im gewünschten Verhältnis gemischt werden und auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Man kann auch die weiteren Komponenten vorgelöst einsetzen, also beispielsweise eine wässrige Lösung von Harnstoff einsetzen und mit einer wässrigen Glucan (G) – Lösung mischen.

Ausführung von Verfahrensschritt (B)

Zur Durchführung von Verfahrensschritt (B) wird die genannte Formulierung durch die mindestens eine Injektionsbohrung in die Formation injiziert.

5

Das für Verfahrensschritt (B) eingesetzte Flutmedium wird mit einer Temperatur von weniger als 60°C auf, bevorzugt weniger als 35°C, besonders bevorzugt weniger als 25°C und beispielsweise etwa Raumtemperatur in die Formation injiziert. Die Hydrolyse setzt mit nennenswerter Geschwindigkeit ein, wenn sich die harnstoffhaltige Formulierung in der Formation auf Temperaturen von mindestens 60°C aufgewärmt hat. Naturgemäß nimmt die Geschwindigkeit der Hydrolyse mit zunehmender Temperatur zu. Bevorzugte Temperaturen für mindestens einen Teilbereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und der Produktionsbohrung wurden bereits oben genannt.

10

15

Die gebildeten Gase NH_3 und CO_2 haben in der Formation unterschiedliche Wirkung. Ein Teil des gebildeten NH_3 löst sich im Wasser und bildet eine alkalische Zone und ein Teil des gebildeten CO_2 löst sich im Öl und vergrößert dessen Mobilität. Die verbliebenen Gasmengen bilden mit den Komponenten der Formulierung für Verfahrensschritt (B), also zumindest dem Glucan (G) sowie optional den Tensiden Schäume.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren mit dem Verfahrensschritt (B) hat den Vorteil, dass man durch die Kombination des temperatur- und salzstabilen Glucans (G) mit Harnstoff positive synergetische Effekte bei der Entölung erlangt. Der Entölungsgrad wird –im Vergleich zum Wasserfluten– nicht nur in prinzipiell bekannter Art und Weise durch die Verwendung verdickend wirkender Polymere verbessert, sondern durch die Kombination mit Harnstoff werden zusätzliche Effekte erzielt.

25

Durch die Hydrolyse des Harnstoffs in der Erdölformation bilden sich bewegliche Zonen (Bänke), die mit Ammoniak und CO_2 angereichert sind. Der Verteilungskoeffizient von CO_2 im System Öl-Wasser liegt bei 35 – 100°C und 100 bis 400 bar bei etwa 4 bis 10. Das CO_2 reichert sich also deutlich im Erdöl an, und durch das CO_2 wird die Viskosität des Erdöls in prinzipiell bekannter Art und Weise verringert.

30

Weiterhin bilden sich durch Neutralisation von im Rohöl vorkommenden Carbonsäuren wie beispielsweise Naphthensäuren und Ammoniak in-situ Tenside in der Erdöllagerstätte, welche durch die Herabsetzung der Öl-Wasser-Grenzflächenspannung die Entölung der Erdölformation verbessern. Naturgemäß sind diese Tensid-Effekte bei Erdölen mit einem hohen Carbonsäuregehalt besonders vorteilhaft. Bei dieser Verfahrensvariante ist es besonders vorteilhaft, zusätzlich Ammoniumsalze einzusetzen. Der gebildete Ammoniak und die Ammoniumionen bilden einen Puffer, welcher den pH-Wert in einem zu Bildung von Carbonsäuresalzen günstigen Bereich hält.

35

40

Schließlich bilden sich mit den gebildeten Gasen Schäume. Die Bildung von Schäumen wird durch das Glucan unterstützt, denn das Entweichen von Gasen in weniger tief gelegene Zonen der Erdöllagerstätte ist durch die viskose Polymerlösung gegenüber der Verwendung von nicht angedicktem Wasser als Flutmittel deutlich erschwert. Die Schaumphasen weisen eine höhere Viskosität auf als die ungeschäumte Wasserphase, wodurch ein gleichmäßigeres Fluten erreicht wird. Die Gaserzeugung im Träger steigert außerdem den lokalen Formationsdruck und unterstützt damit ebenfalls die Ölverdrängung. Da die ungeschäumte wässrige Harnstoff-Glucan-Lösung eine niedrigere Viskosität aufweist als der Schaum, fließt das wässrige Flutmedium nach dem Injizieren zunächst einmal durch die hoch permeablen Zonen der Formation. Nach der Schaumbildung wird das Fließen durch die hoch permeablen Zonen deutlich erschwert.

Zusätzlicher Verfahrensschritt (A)

Das Verfahren kann optional mindestens einen zusätzlichen Verfahrensschritt (A) umfassen, welchen man vor einem Verfahrensschritt (B) ausführt, und bei dem man ebenfalls Flutmedien durch die Injektionsbohrung(en) in die Lagerstätte injiziert und Erdöl durch mindestens eine Produktionsbohrung entnimmt.

In einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Flutmedium um ein wässriges Flutmedium (Verfahrensschritt (A1)). Hierbei kann es sich um Süßwasser oder um salzhaltiges Wasser handeln. Beispielsweise kann es sich um Meerwasser oder teilentsalztes Meerwasser handeln oder es kann sich ganz oder teilweise um salzhaltiges Lagerstättenwasser handeln, welches man auf diese Art und Weise wieder zurück in die Lagerstätte injizieren kann.

Neben Wasser können optional noch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel verwendet werden, zumindest sollte es sich aber bei mindestens 85 Gew. %, bevorzugt mindestens 95 Gew. % der verwendeten Lösemittel um Wasser handeln. Bevorzugt wird ausschließlich Wasser als Lösemittel verwendet.

Das injizierte wässrige Flutmedium kann eine niedrige Temperatur aufweisen, beispielsweise eine Temperatur im Bereich von 10°C bis 35°C oder etwa Raumtemperatur. Derartige Temperaturen ergeben sich in der Regel automatisch, beispielsweise handelt es sich um die Temperatur des zum Fluten verwendeten Meerwassers. Es kann sich aber auch um ein angewärmtes wässriges Flutmedium handeln. Beispielsweise kann es sich um Wasser mit einer Temperatur von mindestens 80°C handeln. Es kann sich auch um überhitztes Wasser handeln, also flüssiges Wasser mit einer Temperatur von mehr als 100°C. Naturgemäß ist hierbei der Druck höher als 1 bar; unter Bedingungen des Injizierens in eine Erdölformation wird ein Druck von 1 bar in aller Regel deutlich überschritten.

Das wässrige Flutmedium für Verfahrensschritt (A1) kann neben Wasser bzw. Salzwasser selbstverständlich auch noch zusätzliche Komponenten umfassen. Insbesondere kann es sich bei zusätzlichen Komponenten um verdickend wirkende Komponenten, insbesondere verdickend wirkende Polymere handeln. Bevorzugt kann es sich hierbei um ein Glucan (G) handeln.

Die Viskosität eines Glucan-haltigen wässrigen Flutmediums sollte hierbei bevorzugt so bemessen werden, dass die Viskosität eines in einem Verfahrensschritt (A1) injizierten Flutmediums geringer ist als die Viskosität des im nachfolgenden Verfahrensschritt (B) injizierten wässrigen Flutmediums.

5

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei dem injizierten Flutmedium um Wasserdampf handeln (Verfahrensschritt (A2)). Wasserdampf kann beim Injizieren in die Erdöllagerstätte eine Temperatur von mehr als 300°C aufweisen.

10 Zusätzlicher Verfahrensschritt (C)

Das Verfahren kann optional mindestens einen zusätzlichen Verfahrensschritt (C) umfassen, welchen man nach einem Verfahrensschritt (B) ausführt, und bei dem man ebenfalls Flutmedien durch die Injektionsbohrung(en) in die Lagerstätte injiziert und Erdöl durch mindestens eine
15 Produktionsbohrung entnimmt.

In einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Flutmedium um ein wässriges Flutmedium (Verfahrensschritt (C1)). Hierbei kann es sich um Süßwasser oder um salzhaltiges Wasser handeln. Beispielsweise kann es sich um Meerwasser oder teilentsalztes Meerwasser
20 handeln oder es kann sich ganz oder teilweise um salzhaltiges Lagerstättenwasser handeln, welches man auf diese Art und Weise wieder zurück in die Lagerstätte injizieren kann.

Neben Wasser können optional noch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel verwendet werden, zumindest sollte es sich aber bei mindestens 85 Gew. %, bevorzugt mindestens 95
25 Gew. % der verwendeten Lösemittel um Wasser handeln. Bevorzugt wird ausschließlich Wasser als Lösemittel verwendet.

Das injizierte wässrige Flutmedium kann eine niedrige Temperatur aufweisen, beispielsweise eine Temperatur im Bereich von 10°C bis 35°C oder etwa Raumtemperatur. Es kann sich aber
30 auch um ein angewärmtes wässriges Flutmedium handeln. Beispielsweise kann es sich um Wasser mit einer Temperatur von mindestens 80°C handeln. Es kann sich auch um überhitztes Wasser handeln, also flüssiges Wasser mit einer Temperatur von mehr als 100°C. Naturgemäß ist hierbei der Druck höher als 1 bar; unter Bedingungen des Injizierens in eine Erdölformation wird ein Druck von 1 bar in aller Regel deutlich überschritten.

35

Das wässrige Flutmedium für Verfahrensschritt (C1) kann neben Wasser bzw. Salzwasser selbstverständlich auch noch zusätzliche Komponenten umfassen. Insbesondere kann es sich bei zusätzlichen Komponenten um verdickend wirkende Komponenten, insbesondere verdickend wirkende Polymere handeln. Bevorzugt kann es sich hierbei um ein Glucan (G) handeln.

40

Die Viskosität eines Glucan-haltigen wässrigen Flutmediums sollte hierbei bevorzugt so bemessen werden, dass die Viskosität eines in einem Verfahrensschritt (C1) injizierten Flutmediums

höher ist als die Viskosität des im nachfolgenden Verfahrensschritt (B) injizierten wässrigen Flutmediums.

5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei dem injizierten Flutmedium um Wasserdampf handeln (Verfahrensschritt (C2)). Wasserdampf kann beim Injizieren in die Erdöllagerstätte eine Temperatur von mehr als 300°C aufweisen.

Kombinationen der Verfahrensschritte (A), (B) und (C)

10 Die Verfahrensschritte (A), (B) und (C) können miteinander kombiniert werden. Bei der Kombination kann es sich beispielsweise um eines der folgenden Flutschemen 1 bis 4 handeln.

Flutschema 1: Verfahrensschritt (A1) -----> Verfahrensschritt (B) -----> Verfahrensschritt (C1)

Wässriges Medium

Wässriges Medium

Flutschema 2: Verfahrensschritt (A2) -----> Verfahrensschritt (B) -----> Verfahrensschritt (C2)
 Wasserdampf Wasserdampf

Flutschema 3: Verfahrensschritt (A2) -----> Verfahrensschritt (B) -----> Verfahrensschritt (C1)

20 Wasserdampf Wässriges Medium

Flutschema 4: Verfahrensschritt (A1) ----> Verfahrensschritt (B) ----> Verfahrensschritt (C2)
Wässriges Medium Wasserdampf

25 Weiterhin kann man die Abfolge von Verfahrensschritten (A) --> (B) --> (C) auch zyklisch nacheinander wiederholen.

Flutschema 1

30 Beim Flutschema 1 wird zunächst mit einem wässrigen Flutmedium –wie oben beschrieben– geflutet, anschließend wird das Fluten mit dem Glucose und Harnstoff umfassenden Flutmedium (B) fortgesetzt und schließlich wird wieder mit einem wässrigen Flutmedium geflutet.

Bei dieser Ausführungsform beträgt sollte die natürliche Lagerstättentemperatur mindestens 60°C, bevorzugt mindestens 70°C, besonders bevorzugt mindestens 80°C und beispielsweise mindestens 90°C betragen. Sie kann 60°C bis 150°C, insbesondere 70°C bis 140°C, bevorzugt 75°C bis 135°C und besonders bevorzugt 80°C bis 120°C betragen.

40 Sofern in Verfahrensschritt (A2) kaltes Flutwasser, also beispielsweise Flutwasser mit einer Temperatur im Bereich von 10°C bis 35°C eingesetzt wird, sinkt nämlich die Temperatur der Erdöllagerstätte in der Umgebung Injektionsstelle im Laufe der Zeit allmählich ab. Das Fluten einer Lagerstätte mit Wasser kann Monate oder gar Jahre dauern. Naturgemäß ist die Abkühlung an der Injektionsstelle selbst am größten, und mit zunehmender Entfernung von der Injek-

tionsstelle nähert sich die Temperatur wieder der natürlichen Lagerstättentemperatur an. Eine ausreichende natürliche Lagerstättentemperatur gewährleistet, dass die tatsächliche Lagerstättentemperatur –wie zur Ausführung des Verfahrens erforderlich- zumindest in einem Teilbereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und der Produktionsbohrung mindestens 60°C beträgt.

Sofern man eine Abkühlung oder zumindest eine zu große Abkühlung vermeiden möchte, kann man das wässrige Flutmedium von dem Injizieren erwärmen, beispielsweise auf Temperaturen von mindestens 80°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform flutet man in Verfahrensschritt (C1) mit einem Flutmedium, welches angedickt ist, vorzugsweise ebenfalls mithilfe des Glucans (G). Die Menge des Glucans (G) sollte hierbei so bemessen werden, dass die Viskosität des in Verfahrensschritt (C1) injizierten wässrigen Flutmediums größer ist die Viskosität des in Verfahrensschritt (B) injizierten wässrigen Flutmediums. Eine solche Maßnahme wirkt dem Effekt des „Fingering“ entgegen. „Fingering“ bedeutet, dass eine Flutphase geringerer Viskosität keine gleichmäßige Strömungsfront zu einer höher viskosen Flutphase bildet, sondern dass die Strömungsfront ungleichmäßig ist. Dies beruht im Wesentlichen darauf, dass die niedriger viskose Flutphase schneller durch permeable Zonen fließt, während weniger permeable Zonen langsamer durchflossen werden. „Fingering“ lässt sich weitgehend vermeiden, wenn die nachfolgende Flutphase viskoser ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird sowohl in Verfahrensschritt (A1) als auch in Verfahrensschritt (C1) mit einem wässrigen Flutmedium geflutet, welche jeweils angedickt sind, bevorzugt jeweils mithilfe eines Glucans (G), wobei die Viskosität der verwendeten Flutphase in der Reihenfolge (A1) ---> (B) ---> (C1) zunimmt.

Flutschema 2

Beim Flutschema 2 wird zunächst mit Wasserdampf –wie oben beschrieben- geflutet, anschließend wird das Fluten mit dem Glucane und Harnstoff umfassenden Flutmedium (B) fortgesetzt und schließlich wird wieder mit Wasserdampf geflutet.

Bei dieser Ausführungsform kann die natürliche Lagerstättentemperatur auch kleiner sein als 60°C. Durch die Injektion des Wasserdampfs in Verfahrensschritt (A) – der zum Injizieren verwendete Wasserdampf weist typischerweise Temperaturen von bis zu 300°C auf- erwärmt sich die Lagerstätte von der Injektionsbohrung aus mit zunehmender Dauer der Dampfinjektion, so dass zumindest in einem Teilbereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und der Produktionsbohrung eine Temperatur von mindestens 60°C, bevorzugt mindestens 70°C, besonders bevorzugt mindestens 80°C und beispielsweise mindestens 90°C erreicht wird. Sie sollte aber 150°C, bevorzugt 135°C und besonders bevorzugt 120°C nicht überschreiten erreicht. Sofern diese Werte überschritten werden, sollte vor Beginn des Verfahrensschrittes (B) ein Zwi-

schenfluten mit kaltem Wasser, beispielsweise Wasser mit Temperaturen von 10°C bis 35°C erfolgen.

Anschließend wird Verfahrensschritt (B) ausgeführt. Die Dauer von Verfahrensschritt (B) kann vom Fachmann je nach den gewünschten Ergebnissen festgelegt werden, aber spätestens dann, wenn die Temperatur im gesamten Bereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und der Produktionsbohrung auf Temperaturen von weniger als 60°C gefallen ist, wird Verfahrensschritt (B) gestoppt. Es ist empfehlenswert, Verfahrensschritt (B) schon beim Unterschreiten von 70°C besonders bevorzugt beim Unterschreiten von 80°C zu stoppen.

Das Verfahren wird anschließend mit dem Injizieren von Dampf (Verfahrensschritt (C2)) fortgesetzt. Um die Flutphase (B) zu schützen, kann es auch hier empfehlenswert sein, vor der Injektion des Dampfes noch mit kaltem Wasser eine Zwischenflutung vorzunehmen. Auch die Zwischenflut kann angedickt sein, vorzugsweise mithilfe eines Glucans (G). Falls angedickt wird, sollte die Viskosität des Zwischenflut mindestens so hoch sein wie die der für Verfahrensschritt (B) verwendeten Flutphase.

Flutschema 3

Beim Flutschema 3 wird zunächst mit Wasserdampf –wie oben beschrieben– geflutet, anschließend wird das Fluten mit dem Glucane und Harnstoff umfassenden Flutmedium (B) fortgesetzt und danach wird das Fluten mit einem wässrigen Flutmedium fortgesetzt. Die natürliche Lagerstättentemperatur kann bei Flutschema 3 wie bei Flutschema 2 auch geringer sein als 60°C, weil sich die Lagerstätte unter dem Einfluss des Wasserdampfes aufwärmt. Hinsichtlich der Einzelheiten der Schritte (A2) und (B) gilt das bei Flutschema 2 gesagte. Im Anschluss an Verfahrensschritt (B) wird Verfahrensschritt (C1) ausgeführt.

Flutschema 4

Beim Flutschema 4 wird zunächst mit einem wässrigen Flutmedium –wie oben beschrieben– geflutet, anschließend wird das Fluten mit dem Glucane und Harnstoff umfassenden Flutmedium (B) fortgesetzt und schließlich wird mit Dampf geflutet. Wie bei Flutschema 1 muss die natürliche Lagerstättentemperatur mindestens 60°C betragen. Bevorzugte Temperaturbereiche wurden bei Flutschema 1 bereits erwähnt. Es kann auch bei Flutschema 4 sinnvoll sein, nach Verfahrensschritt (B) mit kaltem Wasser –gegebenenfalls angedicktem Wasser– zwischen zu fluten.

Zusätzlicher Verfahrensschritt (D)

Mittels des zusätzlichen Verfahrensschrittes (D) kann das erfindungsgemäße Verfahren mit Maßnahmen zur „Conformance Control“ kombiniert werden.

In Erdöllagerstätten mit besonders heterogener Permeabilität strömen injizierte wässrige Flutmedien oder auch Wasserdampf bevorzugt durch die besonders permeablen Bereiche der Formation, welche hierdurch bevorzugt entölt werden, während weniger permeable Bereiche wenig oder gar nicht durchströmt werden. Somit verbleibt nicht mobilisiertes Öl in den weniger permeablen Bereichen. Dies ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt. In eine Erdöllagerstätte wurden eine Injektionsbohrung (1) sowie zwei Produktionsbohrungen (2, 2') niedergebracht. Durch die Injektionsbohrung (1) wird das wässrige Flutmedium für Verfahrensschritt (B) injiziert, strömt in Richtung der Produktionsbohrungen (2, 2') und drückt dabei das Erdöl vor sich her. Die sogenannte Verdrängungswelle (also die Grenze zwischen der wässrigen Phase und der Erdölphase) ist schematisch eingezeichnet (7). Die bevorzugten Flutwege (3) für die wässrige Phase bzw. das mobilisierte Erdöl sind schraffiert eingezeichnet. Diese sind nicht geradlinig sondern folgen der permeablen Zonen der Formation. Außerhalb der schraffierten Fläche verbleibt nicht mobilisiertes Erdöl. Eingezeichnet ist außerdem die 60°C Isotherme (4). Innerhalb der eingezeichneten Zone ist es kälter, außerhalb der Zone ist es wärmer. In den Bereichen mit einer Temperatur ab 60°C beginnt der Harnstoff zu hydrolysieren und dementsprechend beginnt die Schaumbildung.

In Schritt (D) wird erfindungsgemäß eine mittels eines Glucans (G) verdickte Formulierung eines Thermogels injiziert, also einer Formulierung, welche nach dem Injizieren unter dem Einfluss der Formationstemperatur hochviskose Gele bilden kann. Die Formulierung umfasst mindestens ein Glucan (G), Harnstoff sowie mindestens ein wasserlösliches Aluminium(III)salz und/oder ein teilhydrolysiertes Aluminium(III)salz umfasst. Bei den wasserlöslichen Aluminium(III)salzen, kann es sich beispielsweise um Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, Aluminiumacetat oder Aluminiumacetylacetonat handeln. Es kann sich aber auch um bereits teilweise hydrolysierte Aluminium(III)salze handeln, wie beispielsweise Aluminiumhydroxychlorid. Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer verschiedener Aluminiumverbindungen eingesetzt werden. Der pH-Wert der Formulierung sollte ≤ 5 , bevorzugt $\leq 4,5$ und besonders bevorzugt ≤ 4 sein. Aluminium(III)salze reagieren sauer, so dass sich dieser pH-Wert bei ausreichenden Konzentrationen als Al(III) in der Regel alleine einstellt. Gegebenenfalls könnte noch etwas angesäuert werden. Bevorzugt handelt es sich um Aluminium(III)chlorid und/oder Aluminium(III)nitrat.

Das Wirkprinzip derartiger Thermogele ist es, dass die genannten Aluminium(III)salze saure Lösungen bilden, aber im alkalischen Bereich schwerlösliche Gele ausbilden. Die Veränderung des pH wird ausgelöst durch die Hydrolyse von Harnstoff bei erhöhten Temperaturen, bei der sich wie bereits geschildert Ammoniak bildet.

Bewährt hat sich eine Menge von 0,2 bis 3 Gew. % Aluminium(III) bezogen auf die wässrige Formulierung, und die Menge an Harnstoff sollte so bemessen werden, dass 3 mol Base pro mol Al(III) freigesetzt werden. Die Geschwindigkeit der Gelbildung hängt naturgemäß von der Temperatur ab, weil der Harnstoff mit zunehmender Temperatur immer schneller hydrolysiert.

Weiterhin kann die Geschwindigkeit der Gelbbildung vom Verhältnis Aluminium(III) zu Harnstoff ab. Einzelheiten hierzu sind im Beispielteil zusammengestellt.

Beim Erreichen heißerer Zonen bilden die Aluminium-Harnstoff-Glucan-Formulierungen schwer-
5 lösliche Gele. Dies ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt; hier haben sich Gelbänke (5) gebildet. Die bisherigen bevorzugten Flutzonen werden hierdurch blockiert und nachfolgend injiziertes Flutmedium wird gezwungen, weniger permeable, noch nicht entölte Zonen zu der Formation durchfließen. Diese neuen Flutwege sind in Abbildung 5 mit den Pfeilen (6) eingezeichnet. Hierdurch kann weiteres Erdöl mobilisiert werden.

10 Dass Andicken der Aluminium-Harnstoff-Lösung mit dem Glucan hat den Effekt, dass sich die injizierte Formulierung aufgrund der erhöhten Viskosität nicht so leicht mit dem Lagerstättenwasser sowie mit vorher injizierter Flutphase (B) vermischt (Unterdrücken oder zumindest Reduzieren des „Fingering“). Bei zu starkem Verdünnen könnte kein hochviskoses Gel mehr ge-
15 bildet werden. Durch das Verdicken kann die Flut mit dem Thermogel noch längere Strecken der Formation durchlaufen, ohne zu stark verdünnt zu werden. Hierdurch können auch noch Gelbänke in großem Abstand von der Injektionsbohrung gebildet und somit die Formation an diesen Stellen blockiert werden.

20 Weitere Verfahrensschritte

Das Verfahren kann optional selbstverständlich noch weitere Verfahrensschritte umfassen. Dazu zählt einerseits das bereits erwähnte Zwischenfluten mit Wasser zwischen den Verfahrensschritten (A) und (B) und/oder (B) und (C). Weiterhin kann man das Verfahren auch mit Tensidfluten kombinieren. Beim Tensidfluten wird eine wässrige Formulierung von Tensiden in die
25 Formation injiziert, wobei die Tenside nach dem Injizieren die Wasser-Öl-Grenzflächenspannung reduzieren. Geeignete Tenside für den Einsatz in Erdöllagerstätten sind dem Fachmann bekannt und auch kommerziell erhältlich. Tensidfluten kann vorteilhaft vor Ausführung von Verfahrensschritt (B) ausgeführt werden. Eine mögliche Reihenfolge von Verfahrensschritten wäre beispielsweise Verfahrensschritt (A1) ----> Tensidfluten ----> Verfahrensschritt (B) -----> optional Verfahrensschritt (C).

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

35 Herstellung des Glucans (G):

Glucan (G) mit einer β -1,3-glykosidisch verknüpften Hauptkette sowie β -1,6-glykosidisch gebundenen Seitengruppen (erfindungsgemäß)

Das Glucan (G) wurde mittels des in WO 2011/082973 A2, Erfindungsgemäßes Beispiel 1, Seiten 15 bis 16 in der beschriebenen Apparatur hergestellt. Das erhaltene Konzentrat wurde für
40 die Versuche auf die jeweils gewünschte Temperatur verdünnt.

Vergleichpolymer 1:

Handelsübliches, synthetisches Polymer aus ca. 75 mol % Acrylamid und 25 mol % des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (Na-Salz), gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von ca. 11 Mio. g/mol

Vergleichpolymer 2:

Handelsübliches Biopolymer Xanthan (CAS 11138-66-2) Biopolymer, hergestellt durch Fermentation mit dem Bakterium *Xanthomonas Campestris*) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von ca. 2 Mio. g/mol.

Vergleichpolymer 3:

Handelsübliches Biopolymer Diutan (Biopolymer, hergestellt durch Fermentation mit *Sphingomonas sp.*)

Mit dem erfindungsgemäßen Glucan sowie den Vergleichspolymeren wurden die nachfolgend beschriebenen Viskositätsmessungen durchgeführt.

Durchführung der Viskositätsmessungen:

Messinstrument: Schubspannungskontrolliertes Rotationsviskosimeter Physica MCR301
Druckzelle mit Doppelspalt-Geometrie DG 35/PR/A1

Messbereich: 25 ° bis 170 °C, wie jeweils angegeben

Scherrate: wie jeweils angegeben

Das komplette Messsystem inklusive der Spritze, mit der die Probe gezogen und in das Rheometer eingebracht wird, wurde mit Stickstoff gespült. Während der Messung war die Messzelle mit 8 bar Stickstoff beaufschlagt.

Versuchsreihe 1:

Es wurde die Viskosität von Lösungen des Glucans (G) (in der Abbildung P1 genannt) sowie der Vergleichspolymere V1 und V2 bei verschiedenen Konzentrationen von 0,2 g/l bis 2 g/l gemessen. Die Messungen wurden in synthetischem Lagerstättenwasser durchgeführt. Die Polymere werden hierzu in überkonzentriertem Salzwasser gelöst oder –für den Fall, dass das Polymer schon als Lösung vorliegt- eine Lösung des Polymers mit überkonzentriertem Salzwasser vermischt und die erhaltene Salzlösung anschließend verdünnt, so dass sich die unten angegebenen Konzentrationen ergeben. Die Messungen von P1 und V2 wurden bei 54°C und die Messung V1 bei 40°C durchgeführt.

Zusammensetzung des Lagerstättenwassers (pro Liter):

CaCl ₂	42600 mg
MgCl ₂	10500 mg
NaCl	132000 mg
Na ₂ SO ₄	270 mg
NaBO ₂ *4 H ₂ O	380 mg
Gesamtsalinität	185750 mg

- Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 zusammengestellt. Abbildung 1 zeigt, dass mit dem Glucan P1 die beste Viskositätseffizienz in Lagerstättenwasser erzielt wird, d.h. die Proben ergeben bei gegebener Konzentration die höchste Viskosität.

Versuchsreihe 2:

- Es wurde die Viskosität von wässrigen Lösungen des Glucans (G) Nr. P1 sowie der Vergleichspolymere V1, V2 und V3 in Reinstwasser in einer Konzentration von jeweils 3 g/l bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ im Temperaturbereich von 25°C bis 170°C gemessen. Hierzu wurde die Lösung des Glucan (G) Nr. P1 entsprechend verdünnt, und die Polymere V1, V2 und V3 wurden in der entsprechenden Konzentration in Wasser gelöst. Die Proben wurden bei Raumtemperatur in die Messzelle gespritzt und die Heizrate betrug 1°C/min. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt.

Versuchsreihe 3:

- Es wurde wie in Versuchsreihe 1 vorgegangen, nur wurde zum Ansetzen der Lösungen nicht Reinstwasser sondern ein synthetisches Lagerstättenwasser eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 zusammengefasst.

Kommentar zu Versuchsreihen 2 und 3:

- Die Versuche zeigen die Vorteile des erfindungsgemäß verwendeten Glucans (G) Nr. P1 im Vergleich zu den Vergleichspolymeren V1, V2 und V3 bei hoher Temperatur und hoher Salzkonzentration. Die Viskosität des Glucans (G) Nr. P1 bleibt sowohl in salzhaltigem Wasser als auch in Reinstwasser bei Temperaturen von 25 bis 140°C konstant und beginnt erst dann langsam abzunehmen. In Reinstwasser zeigen sowohl das synthetische Polymer V1 (Copolymer aus Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure) als auch das Biopolymer V3 ein ähnliches Verhalten, während das Biopolymer V2 deutlich schlechter ist. In Lagerstättenwasser sind aber bei höheren Temperaturen alle Vergleichspolymere V1, V2 und V3 schlechter als das Glucan P1.

Gasbildung durch Zersetzung von Harnstoff

Abbildung zeigt die Bildung von Gasbläschen von CO₂ einer wässrigen Lösung von ca. 1,5 g/l Glucan (G), 20 Gew. % Harnstoff sowie 3 gew. % HCl beim Thermostatisieren der Lösungen bei 90°C. Die Abbildung zeigt die Gasbildung nach 1, 2 sowie 3 h.

Formulierungen für Verfahrensschritt (D)

Für den optionalen Verfahrensschritt (D) werden Formulierungen aus Wasser, Harnstoff und Aluminiumsalzen eingesetzt.

In der nachfolgenden Tabelle 1 ist exemplarisch die Zeit bis zur Gelbildung für eine Mischung aus 8 Gew. % AlCl₃ (gerechnet als wasserfreies Produkt, entspricht 1,6 Gew. % Al(III)), 25 Gew. % Harnstoff sowie 67 Gew. % Wasser dargestellt.

Temperatur [°C]	100	90	80	70	60
Zeit der Gelbildung [Tage]	1/4	1	3	6	30

Tabelle 1: Zeit bis zur Gelbildung bei verschiedenen Temperaturen

In der nachfolgenden Tabelle 2 ist die Zeit bis zur Gelbildung für verschiedene Mischungen aus AlCl₃ (gerechnet als wasserfreies Produkt), Harnstoff und Wasser bei 100°C bzw. 110°C dargestellt. Man sieht, dass mit abnehmender Menge an Harnstoff die Zeit zur Bildung des Gels immer länger wird.

F1 AlCl ₃ [Gew. %]	F2 Harnstoff [Gew. %]	Konzentration der Mischung [Gew. %]		Gewichtsverhältnis AlCl ₃ / Harnstoff	Zeit bis zur Gelbildung [h]	
		AlCl ₃	Harnstoff		100°C	110°C
8	32	4	16	1:4	4.0	-
8	24	4	12	1:3	4.3	-
8	16	4	8	1:2	7.3	-
8	8	4	4	1:1	19.0	-
16	60	8	30	1: 3,75	5.3	2
4	15	2	7,5	1: 3,75	-	8
16	48	8	24	1:3	5.5	-
16	32	8	16	1:2	8.3	-
16	16	8	8	1:1	18.0	-
16	12	8	6	1: 0,75	23.0	-

Tabelle 2: Zeit bis zur Gelbildung („-“, keine Messung).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Förderung von Erdöl aus einer unterirdischen Erdöllagerstätte, in die mindestens eine Produktionsbohrung und mindestens eine Injektionsbohrung abgeteuft sind,
5 welche jeweils mit der Lagerstätte in Verbindung stehen, wobei das Verfahren mindestens einen Verfahrensschritt (B) umfasst, bei dem man Erdöl durch Injektion eines wässrigen, wasserlösliche, verdickend wirkende Polymere umfassenden Flutmediums durch die Injektionsbohrung und Entnahme von Erdöl durch die Produktionsbohrung fördert, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Temperatur während des Verfahrensschritts (B) zumindest in einem Teilbereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und der Produktionsbohrung mindestens 60°C beträgt und das wässrige Flutmedium neben Wasser mindestens
 - ein Glucan (G) mit einer β -1,3-glykosidisch verknüpften Hauptkette und β -1,6-glykosidisch daran gebundenen Seitengruppen, wobei das Glucan ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von $1,5 \cdot 10^6$ bis $25 \cdot 10^6$ g/mol aufweist, sowie
 - Harnstoff umfasst.
15
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Verfahrensschritt (B) eingesetzte wässrige Flutmedium 15 bis 300 g/l Harnstoff sowie 0,1 bis 5 g/l des Glucans (G) umfasst.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das in Verfahrensschritt (B)
25 eingesetzte wässrige Flutmedium zusätzlich 50 bis 250 g/l eines Ammoniumsalzes umfasst
4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das in Verfahrensschritt (B) eingesetzte wässrige Flutmedium zusätzlich 0,1 bis 5 g/l eines Tensids umfasst.
30
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur zumindest in einem Teilbereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und der Produktionsbohrung mindestens 80°C beträgt.
35
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur zumindest in einem Teilbereich der Erdölformation zwischen der Injektions- und der Produktionsbohrung 80°C bis 120°C beträgt.
- 40 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren einen zusätzlichen Verfahrensschritt (A) umfasst, welchen man vor Verfahrensschritt (B) ausführt, und bei dem man entweder ein wässriges Flutmedium (Verfahrensschritt (A1)) oder Wasserdampf (Verfahrensschritt (A2)) injiziert.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren einen zusätzlichen Verfahrensschritt (C) umfasst, welchen man nach Verfahrensschritt (B) ausführt, und bei dem man entweder ein wässriges Flutmedium (Verfahrensschritt (C1)) oder Wasserdampf (Verfahrensschritt (C2)) injiziert.
- 5
9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Verfahrensschritt (A1) handelt, wobei das injizierte wässrige Flutmedium neben Wasser mindestens ein Glucan (G) umfasst, mit der Maßgabe, dass dessen Menge des Glucans (G) so bemessen wird, dass die Viskosität des in Verfahrensschritt (A1) injizierten wässrigen Flutmediums geringer ist die Viskosität des in Verfahrensschritt (B) injizierten wässrigen Flutmediums.
- 10
10. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Verfahrensschritt (C1) handelt, wobei das injizierte wässrige Flutmedium neben Wasser mindestens ein Glucan (G) umfasst, mit der Maßgabe, dass dessen Menge des Glucans (G) so bemessen wird, dass die Viskosität des in Verfahrensschritt (C1) injizierten wässrigen Flutmediums größer ist die Viskosität des in Verfahrensschritt (B) injizierten wässrigen Flutmediums.
- 15
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Verfahrensschritten (A1) und/oder (C1) injizierten wässrigen Flutmedien eine Temperatur von mindestens 80°C aufweisen.
- 20
12. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man in Verfahrensschritt (A) entweder Wasserdampf oder ein wässriges Flutmedium mit einer Temperatur von mindestens 80°C injiziert, und dass man weiterhin zwischen den Verfahrensschritten (A) und (B) ein wässriges Flutmedium mit einer Temperatur von weniger als 40°C injiziert.
- 25
13. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass man in Verfahrensschritt (C) entweder Wasserdampf oder ein wässriges Flutmedium mit einer Temperatur von mindestens 80°C injiziert, und dass man weiterhin zwischen den Verfahrensschritten (B) und (C) ein wässriges Flutmedium mit einer Temperatur von weniger als 40°C injiziert.
- 30
14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen (A) und (B) und/oder (B) und (C) injizierten wässrigen Flutmedien mindestens ein Glucan (G) umfassen.
- 35
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mindestens einen zusätzlichen Verfahrensschritt (D) zur Blockierung hoch permeabler Bereiche der unterirdischen Erdölformation umfasst, und bei dem man ein wässriges Flutmedium injiziert, welches neben Wasser mindestens
- 40

25

- ein Glucan (G) mit einer β -1,3-glykosidisch verknüpften Hauptkette und β -1,6-glykosidisch daran gebundenen Seitengruppen, wobei das Glucan ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von $1,5 \cdot 10^6$ bis $25 \cdot 10^6$ g/mol aufweist,

5

- Harnstoff, sowie
- mindestens ein wasserlösliches Aluminium(III)salz und/oder ein teilhydrolysiertes Aluminium(III)salz umfasst.

10

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man Verfahrensschritt (D) nach Verfahrensschritt (B) durchführt und danach das Verfahren mit einer erneuten Durchführung von Verfahrensschritt (B) fortsetzt.

15

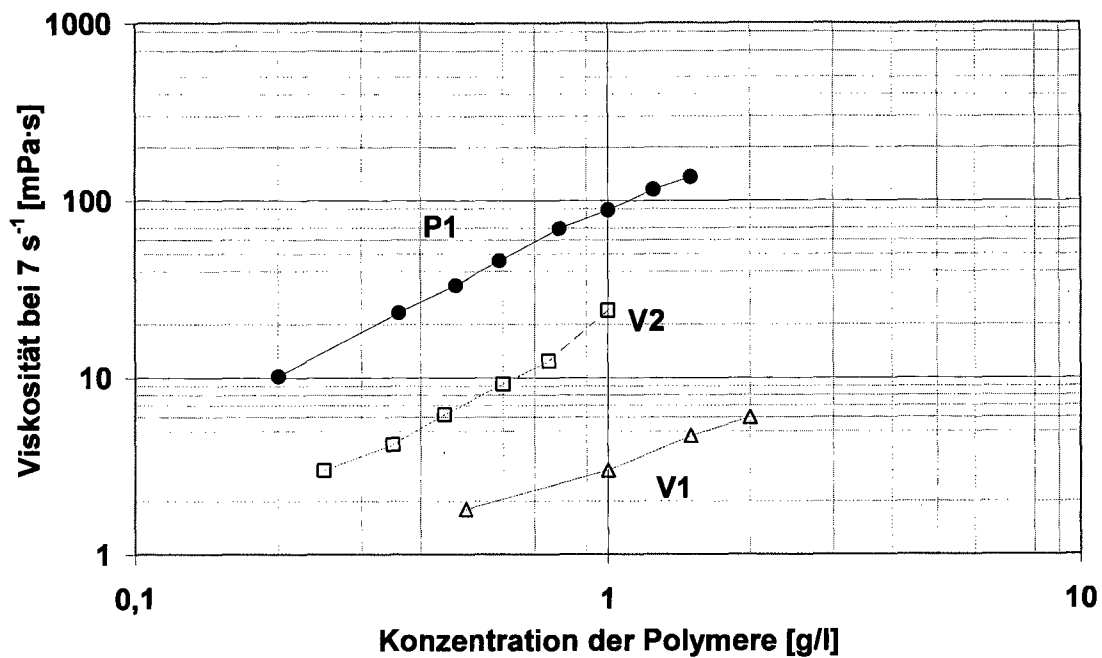


Abbildung 1

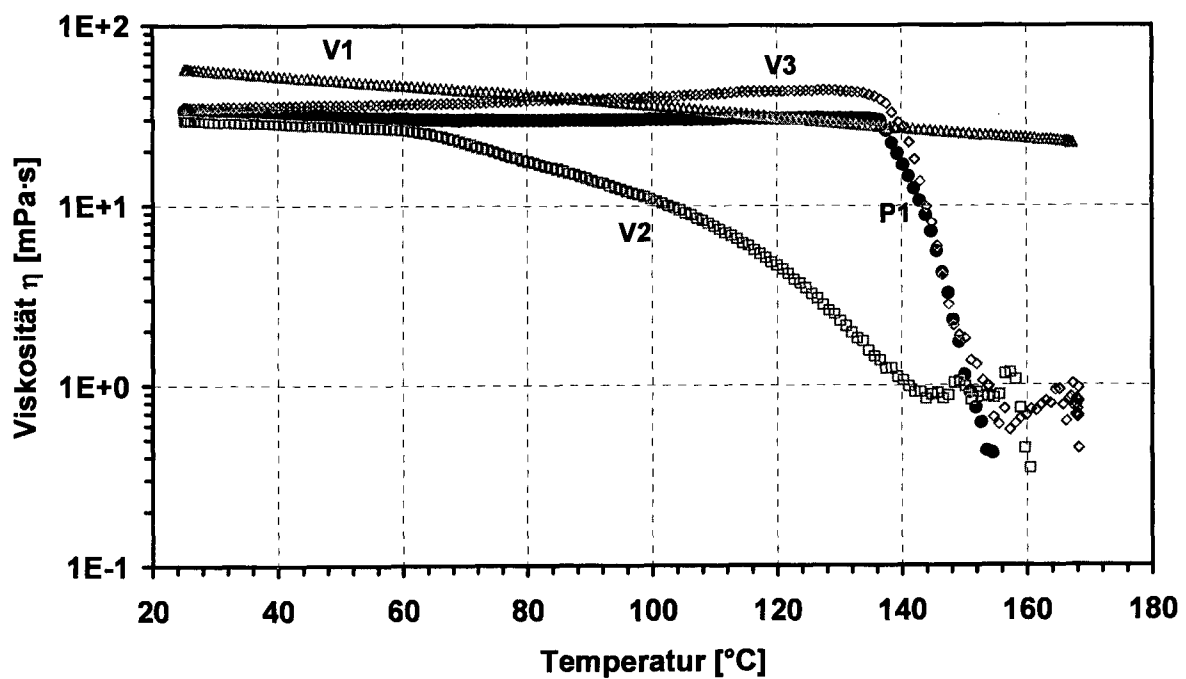


Abbildung 2

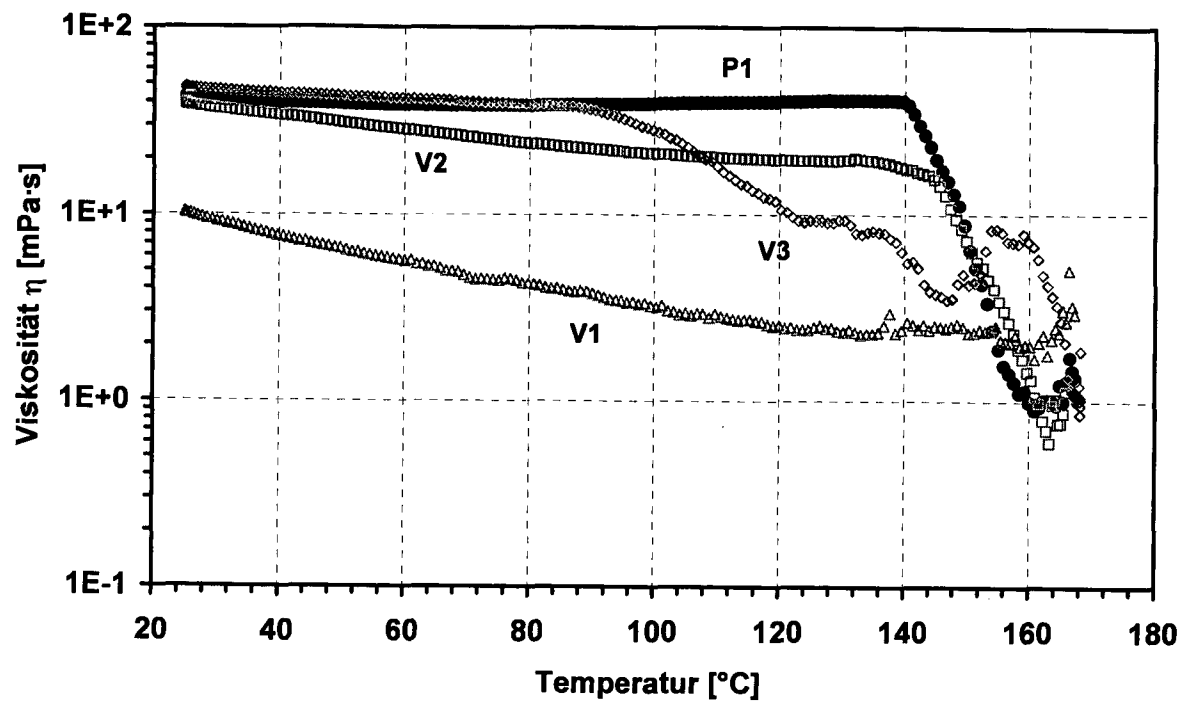


Abbildung 3

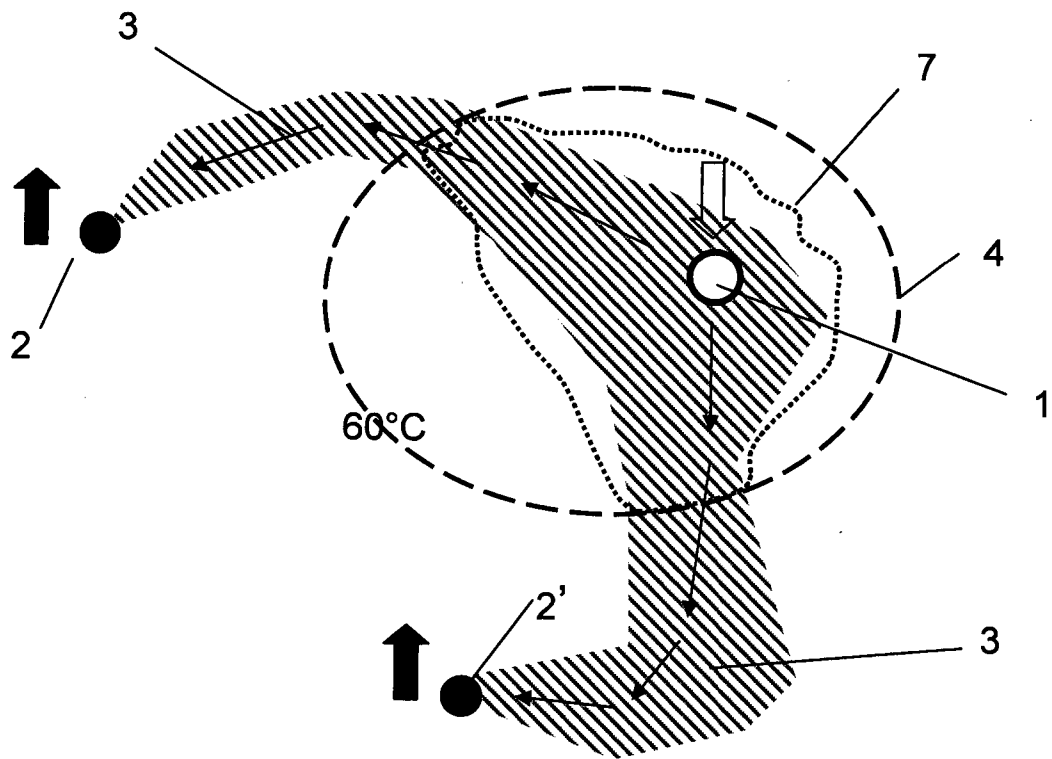


Abbildung 4

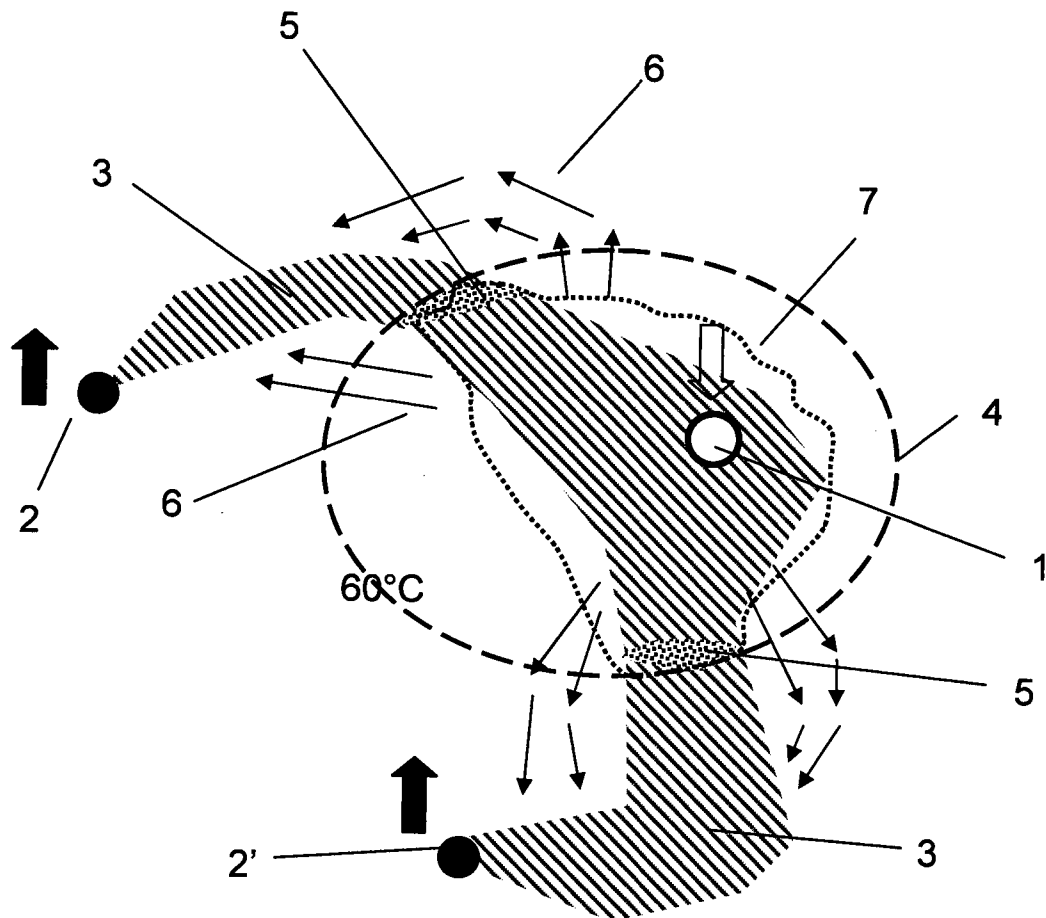


Abbildung 5

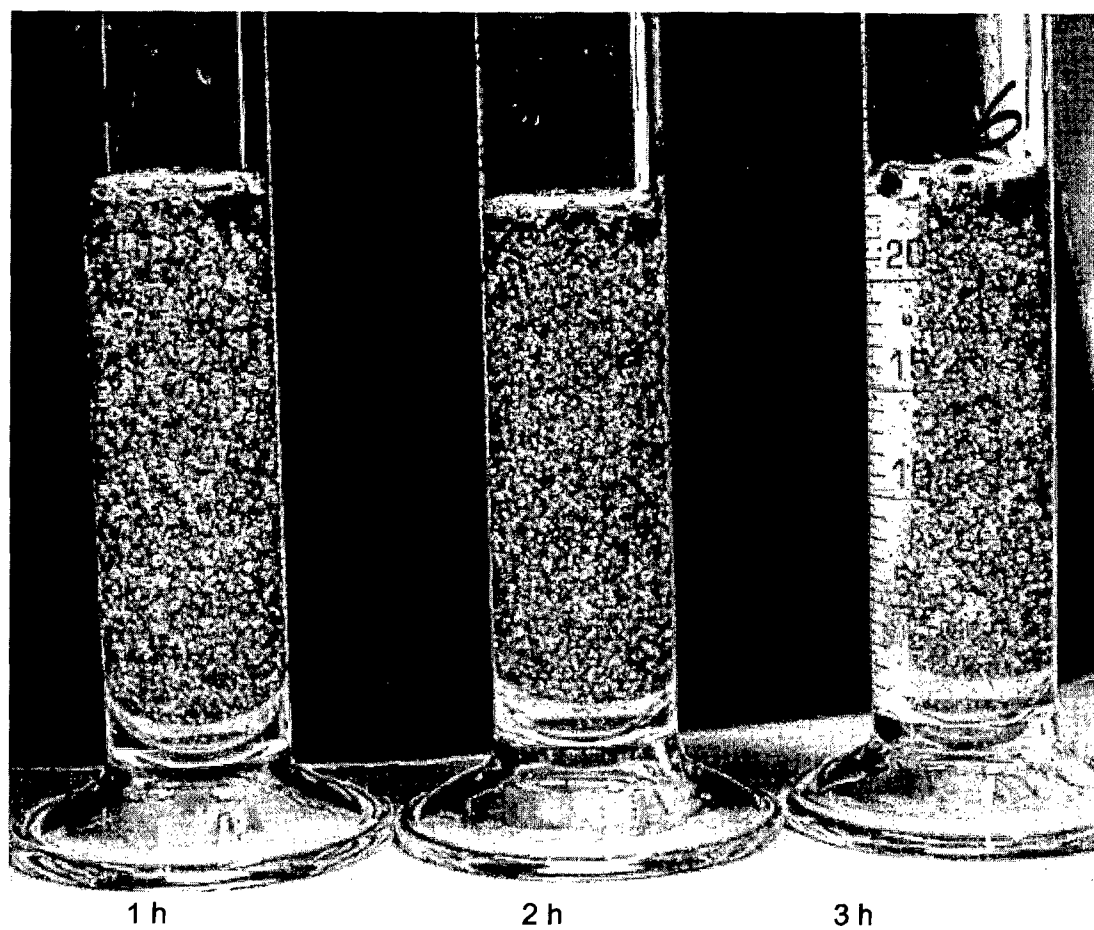


Abbildung 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/069450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K8/504 C09K8/514 C09K8/518 C09K8/588 C09K8/592
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 957 163 A (WARD MARK B [US]) 18 September 1990 (1990-09-18) column 2, line 28 - line 36; claims 1,9,13 column 3, line 21 - line 26; examples 1,2 -----	1-16
Y	EP 0 504 673 A1 (WINTERSHALL AG [DE]) 23 September 1992 (1992-09-23) cited in the application page 5, line 21 - line 31; claims 2-6,8 -----	1-16
A	EP 0 210 427 A1 (SCHLUMBERGER DOWELL INC [GB]) 4 February 1987 (1987-02-04) column 4, line 27 - line 35; claim 1; examples 1-4 ----- -/--	15,16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2012

Date of mailing of the international search report

18/12/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Redecker, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/069450

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 730 272 A (RICHARDSON E ET AL) 1 May 1973 (1973-05-01) column 1, line 35 - line 40; claims 1,6 column 6, line 60 - line 68 -----	15,16
A	US 4 982 789 A (PRUKOP GABRIEL [US]) 8 January 1991 (1991-01-08) the whole document -----	1-16
A	US 4 457 372 A (DOSTER MARTHA S [US] ET AL) 3 July 1984 (1984-07-03) column 3, line 8 - line 22; claim 1; example 1 column 5, line 33 - line 37 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/069450

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4957163	A	18-09-1990	CA 2019057 A1 08-07-1991 US 4957163 A 18-09-1990
EP 0504673	A1	23-09-1992	AT 139263 T 15-06-1996 CA 2063490 A1 23-09-1992 DE 4109457 A1 12-11-1992 DE 59206521 D1 18-07-1996 DK 0504673 T3 01-07-1996 EP 0504673 A1 23-09-1992 NO 921107 A 23-09-1992
EP 0210427	A1	04-02-1987	CA 1282667 C 09-04-1991 EP 0210427 A1 04-02-1987 NO 862647 A 05-01-1987 SU 1514244 A3 07-10-1989 US 4889563 A 26-12-1989
US 3730272	A	01-05-1973	CA 974365 A1 16-09-1975 US 3730272 A 01-05-1973
US 4982789	A	08-01-1991	CA 2030330 A1 17-07-1991 US 4982789 A 08-01-1991
US 4457372	A	03-07-1984	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K8/504 C09K8/514 C09K8/518 C09K8/588 C09K8/592
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K E21B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 957 163 A (WARD MARK B [US]) 18. September 1990 (1990-09-18) Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 36; Ansprüche 1,9,13 Spalte 3, Zeile 21 - Zeile 26; Beispiele 1,2	1-16
Y	----- EP 0 504 673 A1 (WINTERSHALL AG [DE]) 23. September 1992 (1992-09-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 21 - Zeile 31; Ansprüche 2-6,8	1-16
A	----- EP 0 210 427 A1 (SCHLUMBERGER DOWELL INC [GB]) 4. Februar 1987 (1987-02-04) Spalte 4, Zeile 27 - Zeile 35; Anspruch 1; Beispiele 1-4 ----- -/-	15,16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/12/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Redecker, Michael

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 730 272 A (RICHARDSON E ET AL) 1. Mai 1973 (1973-05-01) Spalte 1, Zeile 35 - Zeile 40; Ansprüche 1,6 Spalte 6, Zeile 60 - Zeile 68 -----	15,16
A	US 4 982 789 A (PRUKOP GABRIEL [US]) 8. Januar 1991 (1991-01-08) das ganze Dokument -----	1-16
A	US 4 457 372 A (DOSTER MARTHA S [US] ET AL) 3. Juli 1984 (1984-07-03) Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 22; Anspruch 1; Beispiel 1 Spalte 5, Zeile 33 - Zeile 37 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/069450

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4957163	A	18-09-1990	CA	2019057 A1	08-07-1991
			US	4957163 A	18-09-1990

EP 0504673	A1	23-09-1992	AT	139263 T	15-06-1996
			CA	2063490 A1	23-09-1992
			DE	4109457 A1	12-11-1992
			DE	59206521 D1	18-07-1996
			DK	0504673 T3	01-07-1996
			EP	0504673 A1	23-09-1992
			NO	921107 A	23-09-1992

EP 0210427	A1	04-02-1987	CA	1282667 C	09-04-1991
			EP	0210427 A1	04-02-1987
			NO	862647 A	05-01-1987
			SU	1514244 A3	07-10-1989
			US	4889563 A	26-12-1989

US 3730272	A	01-05-1973	CA	974365 A1	16-09-1975
			US	3730272 A	01-05-1973

US 4982789	A	08-01-1991	CA	2030330 A1	17-07-1991
			US	4982789 A	08-01-1991

US 4457372	A	03-07-1984	KEINE		
