



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **325866**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C09K 8/512 (2006.01)*

*E21B 33/138 (2006.01)*

**Patentstyret**

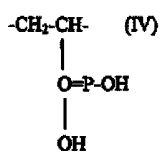
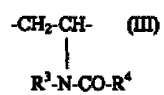
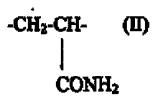
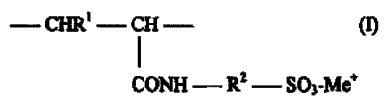
---

(21)	Søknadsnr	20041246	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.09.24 PCT/EP02/10683
(22)	Inng.dag	2004.03.25	(85)	Videreføringssdag	2004.03.25
(24)	Løpedag	2002.09.24	(30)	Prioritet	2001.10.12, DE, 10150190
(41)	Alm.tilgj	2004.06.10			
(45)	Meddelt	2008.08.04			
(73)	Innehaver	Clariant UK Ltd, Calverley Lane, Horsforth, LS184RP LEEDS, WEST YORKSHIRE, GB			
(72)	Oppfinner	James Charles Morgan, Horseshoe Cottage, 80 Potley Hill Road, GU466AG YATELY, HAMPSHIRE, GB Karl Heinz Heier, Mailänder Strasse 19, 60598 FRANKFURT AM MAIN, DE Roman Morschhäuser, Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 MAINZ, DE Aranka Tardi, Montastraße 6, 63543 NEUBERG, DE Christoph Kayser, Am Bangert 16 B, 55127 MAINZ, DE Alistair Manson Gunn, 17 Bideford Close, Woodley, RG53SE READING, BERKSHIRE, GB Michael Schäfer, In der Hochstadt 9, 63584 GRÜNDAU, DE			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vikå, 0125 OSLO			

---

(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte for reduksjon eller fullstendig eliminering av vanninnstrømning i en underjordisk formasjon og tverrbindbare kopolymerer for gjennomføring av denne fremgangsmåten samt sammensetning inneholdende kopolymeren</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	NO 303.147 B1, US 5.079.278, WO 01/49971 A1			
(57)	Sammendrag				

Det er beskrevet en fremgangsmåte for reduksjon eller fullstendig eliminering av vanninnstrømningen i en underjordisk formasjon og tverrbindbare kopolymerer til gjennomføringen av dette. Det er beskrevet en fremgangsmåte for reduksjon eller fullstendig eliminering av vanninnstrømningen i en råolje- eller naturgassproduksjonsbrønn, ved at man i denne brønn innfører en oppløsning av kopolymer, hvorved kopolymeren inneholder A) 40-98 vektprosent strukturenheter med formel (I), hvori R<sup>1</sup> betyr hydrogen eller metyl, R<sup>2</sup> betyr C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkylen og Me<sup>+</sup> betyr et ammonium- eller alkalimetallion; B) 0,1 til 58 vektprosent strukturenheter med formel (II); C) 0,1-10 vektprosent strukturenheter med formel (III), hvori R<sup>3</sup> og R<sup>4</sup> uavhengig av hverandre betyr hydrogen, metyl eller etyl, eller R<sup>3</sup> og R<sup>4</sup> sammen danner en propylengruppe, som under innbefatning av en rest danner en pyrrolidonrest eller under innbefatning av en pentametylengruppe danner en caprolactamrest, og D) 0,1 til 10 vektprosent strukturenheter med formel (IV), og samtidig med kopolymeren eller deretter innføres i formasjonen henholdsvis forekomsten, ett tverrbindingsmiddel for kopolymeren som omfatter minst én zirkonium-, krom-, titan- eller aluminiumforbindelse, og deretter tas brønnen i drift for utvinning av råolje og/eller naturgass.



Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for reduksjon eller fullstendig eliminering av vanninnstrømming i en underjordisk formasjon, som inneholder hydrokarboner, for produksjonsboring. Foreliggende oppfinnelse vedrører videre tværbindbare kopolymerer som er anvendbare i fremgangsmåten. Med denne fremgangsmåten oppnås avsperringen av vann uten at derved gjennomgangen av olje og/eller hydrokarbongass til borehullet vanskeliggjøres i vesentlig grad.

Ofte eksisterer vann som saltoppløsning i samme formasjon som olje eller gass. Utvinning av olje eller hydrokarbongass medfører altså utvinningen av vann i en slik mengde at det medfører betydelige problemer; det forårsaker direkte eller indirekte avleiring av salter i borehullet selv eller i dettes naboskap, korrosjon på alle metalleder under og over jorden forøkes betydelig, det forårsaker, uten nytte, forøkte mengder av pumpede, overførte og lagrede væsker, og den danner emulsjoner i kontakt med oljen som er vanskelig å bryte over jorden, og som under jorden kan danne blokkeringer i formasjonens hulrom.

Ifølge teknikkens stand er det foreslått og utøvet, tallrike fremgangsmåter som er ment å redusere vanninnstrømming i borehullene for utvinning av olje eller hydrokarbongass. Det består ofte i at det i formasjonen mellom vannet og borehullet eller mellom vannet og oljen eller hydrokarbongassen anbringes en ugjennomtrengelig sperre. De vanligvis anbrakte midlene blokkerer nesten like mye olje eller hydrokarbongass som vann. Bestanddelene av denne sperren kan være sement, harpikser, suspensjoner av faste partikler, parafiner eller vannløselige polymerer, som tværbindes ved innføring av såkalte tværbindere i formasjonen.

For tiden anvendes polymerer som i oppløsning bringes inn i det porøse miljø, adsorberes til overflaten av faststoffet, og trenger inn porerommet, slik at de egner seg til å redusere vanninnstrømming. I motsetning til dette passerer de ikke-vandige fluidene, som olje eller fremfor alt hydrokarbongass, de adsorberte makromolekylene, som inntar et neglisjerbart volum på veggen, og følgelig i stor grad lar gjennomgangen være fri.

Fra US-A-4 095 651 er anvendelsen av hydrolyserte polyakrylamider kjent. Det har imidlertid vist seg at denne polymertype hovedsakelig er virksom overfor vann med lavt saltinnhold, og er uvirksom ved vann med høyere saltinnhold. Ved høyere temperaturer

viser disse polymerene i nærvær av flerverdige ioner, tendens til dannelse av bunnfall som kan tilstoppe bergartsformasjonsporene.

5 Fra US-A-4 718 491 er anvendelsen av polysakkarider kjent. Disse forbindelsene, som er vanskelig å injisere i porerommene, bevirker riktignok en forsinkelse eller reduksjon av vanninnstrømmingen, men tillater imidlertid bare en ufullstendig utnyttelse av de tilstedeværende hydrokarbonreservene av formasjonen, henholdsvis taper virkningen ved høye temperaturer.

10 Fra US-A-4 842 071 er anvendelse av ikke-hydrolyserte akrylamidpolymerer eller -kopolymerer kjent, som hydrolyseres ved etterfølgende innføring av en vandig-basisk oppløsning. Denne fremgangsmåten har ulemper med hensyn til ytterligere arbeidsbelastning ved innføringen av den ytterligere oppløsningen, samt ved problemene med å oppnå den injiserte polymeroppløsningen ved etterfylling av den  
15 basiske oppløsningen og med tanke på en forhøyet korrosjonstendens på de anvendte innretningene. I tillegg er virksomheten av polymeroppløsningen bare gitt ved foregått omsetning med den vandig-basiske oppløsningen, idet effektiviteten styres av omsetningsgraden.

20 EP-B-0 577 931 beskriver en fremgangsmåte for sperring av vann, som gjør bruk av polymerer av 5-90 vektprosent AMPS, 5 til 95 vektprosent N-vinylamider samt evt. inntil 90 vektprosent N,N-dialyllammoniumforbindelser og evt. inntil 90 vektprosent av en ytterligere olefinisk, umettet monomer. Disse polymerene er ikke-tverrbundne. Denne fremgangsmåten virker bare ved relativt lave permeabiliteter, for eksempel ved  
25 gass-sonder med permeabiliteter i området på noen mD (millidarcy).

WO-01/49971 beskriver kopolymerer og en fremgangsmåte for vannsperring under anvendelse av disse kopolymerene, som inneholder strukturenheter av vinylfosfonsyre, akrylamid og evt. også AMPS og N-vinylformamid, og som kan tverrbindes med  
30 zirkoniumforbindelser. Andelen av de tverrbindbare fosfonsyre- og karboksylgruppene må ligge mellom 0,01 og 7,5 molprosent.

Oppgaven ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for reduksjon av vanninnstrømming i produksjonsborehull, uten å redusere utvinningen av  
35 olje eller hydrokarbongass.

Overraskende har det vist seg at vannoppløselige kopolymerer på basis av akrylamidalkylensulfonsyre, N-vinylamid, akrylamid og vinylfosfonsyre, som tverrbindes under anvendelsen, utmerker seg ved en høy adsorpsjon til formasjonene ved forekomsten, har en elastisk strekk- og sammenpressingsoppførsel, viser en spesiell stabilitet overfor salter i formasjonsvann og kan anvendes over et bredt temperaturområde, spesielt ved høyere temperaturer. Temperaturstabiliteten lar seg styre ved forholdet mellom akrylamid og akrylamidalkylensulfonsyre.

Overraskende ble det videre funnet at forhøyelse av andelen akrylamidalkylensulfonsyre fører til forhøyet stabilitet av den tverrbundne gelen under forhøyet temperatur. Muligheten for stabilitetsstyring medfører noen fordeler. For det første kan levetiden for en behandling ved forhøyde funksjonstemperaturer forøkes. Dette punktet kan avgjøre økonomien ved en behandling. Formasjoner med temperaturer på mer enn 80 °C har hittil ofte ikke kunnet behandles økonomisk.

En ytterligere fordel er muligheten for målrettet valg av en polymer med begrenset virksomhetslevetid under de planlagte betingelsene. Ofte er virkningen av en behandling for modifikasjon av de relative permeabilitetene av en formasjon ikke kjente, og de første behandlinger av en kilde er eksperimentelle. En slik behandling forandrer de samlede væskestrømmer i formasjonen. Dette har vidtrekkende konsekvenser for dannelsen av avleiringer, korrosjon eller integriteten av formasjonen. For det tilfelle at disse resultatene ikke viser den ønskete effekt, er det ønskelig å kunne gjøre behandlingsresultatet reversibelt. En behandling som etter en kort testfase igjen blir uvirksom, er følgelig spesielt fordelaktig for den eksperimentelle implementeringen av fremgangsmåten.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen må ikke forveksles med fremgangsmåten for tertiærutvinning av olje, hvorved en polymeroppløsning som generelt har en svak konsentrasjon (noen 100 ppm.) bringes inn gjennom ett eller flere injeksjonsborehull, og nærmere bestemt med et tilstrekkelig trykk slik at oppløsningen trenger inn i formasjonen og erstatter en del av oljen i denne formasjonen, som derved utvinnes med en annen rekke av produksjonsborehull. De innførte mengdene er i størrelsesorden volumet av formasjonen. Det er velkjent at polymerholdig vann er langt mer virksomt for denne utvinningsfremgangsmåten, idet det er mer viskøst enn formasjonsvannet.

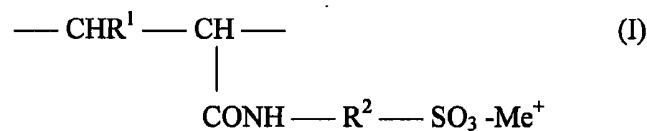
Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hvis mål er å redusere vanntilstrømmingen til en produksjonssonde under produksjon, består i at det i formasjonen - med utgangspunkt fra dette borehullet - innføres en mengde polymeropløsning, og denne tverrbindes under jorden.

5

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er følgelig en fremgangsmåte for reduksjon eller fullstendig eliminering av vanntilstrømmingen til et råolje- eller naturgassproduksjonsborehull, hvorved man i dette borehullet innfører en vandig oppløsning av en kopolymer, hvorved kopolymeren inneholder

10

A) 40 -98 vektprosent strukturenheter med formelen



15

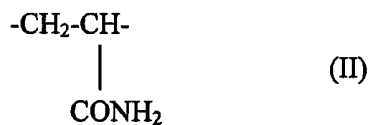
hvor

R<sup>1</sup> betyr hydrogen eller metyl,

R<sup>2</sup> betyr C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkylen, og

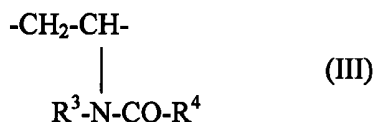
20 Me<sup>+</sup> betyr et ammonium- eller et alkalimetallion,

B) 0,1 til 58 vektprosent strukturenheter med formelen



25

C) 0,1 til 10 vektprosent strukturenheter med formelen

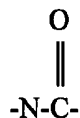


30

hvor

35 R<sup>3</sup> og R<sup>4</sup> uavhengig av hverandre betyr hydrogen, metyl eller etyl, eller R<sup>3</sup> og R<sup>4</sup> sammen betyr en propylengruppe som under innbefatning av en rest

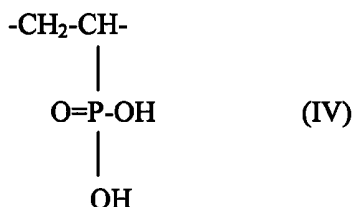
5



5 danner en pyrrolidonrest eller under innbefatning av en pentametylengruppe en caprolactamrest, og

D) 0,1 til 10 vektprosent strukturenheter med formelen

10



15

og samtidig med kopolymeren eller deretter, innfør i formasjonen, henholdsvis forekomsten, et tverrbindingsmiddel for kopolymeren omfattende minst én zirkonium-, krom-, titan- eller aluminiumforbindelse, og deretter settes borehullet i drift for utvinning av råolje og/eller naturgass.

20

En ytterligere gjenstand for oppfinnelsen er en kopolymer inneholdende strukturenheterne A), B), C) og D), som definert ovenfor.

En ytterligere gjenstand for oppfinnelsen er en sammensetning inneholdende en kopolymer som inneholder strukturenheterne A), B), C) og D), som definert ovenfor, som minst en titan-, krom-, zirkonium- eller aluminiumforbindelse.

30

Fortrinnsvis bringes tverrbindingsmiddelet inn i formasjonen eller forekomsten etter kopolymeren.  
R<sup>2</sup> betyr fortrinnsvis C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylen, spesielt foretrukket C<sub>4</sub>-alkylen. Strukturenheterne A) avledes fortrinnsvis fra 2-akrylamid-2metylpropansulfonsyre (AMPS). Kopolymeren inneholder fortrinnsvis 50 til 98 vektprosent, spesielt 70 til 97,7 vektprosent av de fra AMPS-avledete strukturenheterne.

35

Strukturenhetene B) foreligger fortrinnsvis i en mengde fra 2 til 45 vektprosent, spesielt 5 til 40 vektprosent i kopolymerer.

I foretrukne strukturenheter C) betyr  $R^3$  og  $R^4$  hydrogen.

5

Fortrinnsvis inneholder kopolymeren 0,5 til 5 vektprosent, spesielt 0,8 til 3 vektprosent strukturenheter C).

Strukturenhetene D) foreligger fortrinnsvis i mengder fra 0,5 til 5, spesielt 0,8 til 3 vektprosent.

10

Molekylvekten av kopolymerene ligger fortrinnsvis mellom 50 000 og  $2 \cdot 10^7$  g/mol. Spesielt foretrukket er molekulvekter fra 500 000 til  $10^7$  g/mol, spesielt  $10^6$  til  $8 \cdot 10^6$  g/mol.

15

I en ytterligere foretrukket utførelsesform adderes strukturenhetene A), B), C) og D) til 100 vektprosent.

Kopolymerene er oppnåelige ved kopolymerisasjon av forbindelsene, hvorfra strukturenhetene med formlene I, II, III og IV er avledet. Det dreier seg ved kopolymerene om hovedkjedekopolymerer, ikke om pdekopolymerer.

20

Kopolymerisasjonen kan gjennomføres ifølge alle kjente polymerisasjonsfremgangsmåter i området fra pH 4 til 12, fortrinnsvis 6 til 9.

25

Fortrinnsvis gjennomføres de som gelpolymerisasjoner.

For innstilling av pH-verdien anvendes hensiktsmessig alkalisk reagerende salter av alkalimetaller, for eksempel alkalikarbonater, alkalihydrogenkarbonater, alkaliborater, di- eller tri-alkalifosfater, alkalihydroksider, ammoniakk eller organiske aminer med formel  $N(R^7)_3$ , hvori  $R^7$  betyr hydrogen, alkyl med 1 til 4 karbonatomer eller hydroksyetyl, og hvorved minst én av restene  $R^7$  er forskjellig fra hydrogen. Foretrukne baser for innstilling av pH-verdien er de ovenfor nevnte alkaliforbindelsene, spesielt natriumhydroksid, kaliumhydroksid, natriumkarbonat, natriumhydrogenkarbonat, kaliumkarbonat og kaliumhydrogenkarbonat og natrium- eller kaliumborater.

30

Polymerisasjonsreaksjonen kan startes ved hjelp av energirik elektromagnetisk eller korpuskulær stråling, eller ved stoffer som danner radikaler. Tilsvarende som

35

polymerisasjonsinitiatorer er organiske perforbindelser egnete, som for eksempel benzoylperoksid, alkylhydroperoksid, som for eksempel butylhydroperoksid, cumolhydroperoksid, p-metanhydroperoksid, dialkylperoksid, dialkylperoksid, som for eksempel bi-, tert-butylperoksid eller uorganiske perforbindelser, som for eksempel kalium- eller ammoniumpersulfat og hydrogenperoksid, videre azoforbindelser, som for eksempel azo-bis-isobutyronitril, 2,2'-azo-bis-(2-amidinpropan)-hydroklorid eller azo-bis-isobutyramid. Det er fordelaktig at de organiske eller uorganiske perforbindelsene i kombinasjon med reduserende stoffer er natriumpyrosulfitt, natriumhydrogensulfitt, tionylklorid, askorbinsyre eller kondensasjonsprodukter av formaldehyd med sulfoksylater. Spesielt fordelaktig lar polymerisasjonen seg utføre under anvendelse av mannich-aderter av sulfinsyre, aldehyder og aminoforbindelser, som eksempelvis beskrevet i DE-13 01 566.

Det er videre kjent å tilsette polymerisasjonsblandingen små mengder av såkalte moderatorer, som harmoniserer reaksjonsforløpet ved at de utflater reaksjonshastighetens tidsdiagram. De fører dermed til reproduksjonsforbedring av reaksjonen og muliggjør dermed fremstillingen av enhetlige produkter med ytterst små kvalitetsvariasjoner. Eksempler på egnete moderatorer av denne typen er nitril-trispropionylamid eller hydrohalogenider av monoalkylaminer, dialkylaminer eller trialkylaminer, som for eksempel dibutylaminhydroklorid. Også ved fremstillingen av kopolymerisater ifølge oppfinnelsen kan det med fordel anvendes slike moderatorer.

Videre kan polymerisasjonsblandingen tilsettes såkalte regulatorer; dette er slike forbindelser som påvirker molekylvekten av de fremstilte polymerisatene. Brukbare kjente regulatorer er for eksempel alkoholer, som metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol og amylalkoholer, alkylmerkaptan, som for eksempel dodecylmerkaptan og tert.-dodecylmerkaptan, isooktyltioglykolat og noen halogenforbindelser, som for eksempel karbontetraklorid, kloroform og metylenklorid.

Vanligvis utføres polymerisasjonen i en beskyttelsesgassatmosfære, fortrinnsvis under nitrogen.

Reaksjonen kan utføres i oppløsning, i inverteremulsjon eller -suspensjon, eller under betingelsene for utfellingspolymerisasjon ved temperaturer fra -5 °C til 120 °C, fortrinnsvis fra 5 °C til 100 °C. Når vann anvendes som oppløsningsmiddel for

polymerisasjonsreaksjonen, så forløper den i oppløsning, og en vandig, viskøs oppløsning av kopolymerisatet oppnås.

Reaksjonsproduktet kan isoleres, enten ved avdestillering av vannet fra oppløsningen, eller ved blanding av den vandige oppløsningen med organiske oppløsningsmidler, som er fullstendig blandbare med vann, hvori imidlertid kopolymerisatet er uoppløselig. Ved tilsetning av slike organiske oppløsningsmidler til den vandige polymeroppløsningen, utfelles det dannede polymerisatet, henholdsvis kopolymerisatet, og kan fraskilles den flytende fasen, for eksempel ved filtrering. Fortrinnsvis anvendes imidlertid den oppnådde, vandige oppløsningen av polymerisatet, henholdsvis kopolymerisatet direkte for videre bruk, evt. etter innstilling på en bestemt, ønsket konsentrasjon.

Når kopolymerisasjonen gjennomføres i et organisk oppløsningsmiddel, som for eksempel i en lavere alkanol, for eksempel i tert-butanol, så forløper den under betingelsene for utfellingspolymerisasjon. I dette tilfelle utfelles det dannede polymerisatet, henholdsvis kopolymerisatet, under forløpet av reaksjonen i fast form og kan lett isoleres på vanlig måte, som for eksempel ved frasuging og etterfølgende tørking. Naturligvis er det også mulig, og i mange tilfeller foretrukket, å destillere oppløsningsmiddelet ut fra reaksjonsblandingen.

Kopolymerene innføres i vandig oppløsning i formasjonen eller forekomsten. Konsentrasjonen av den vandige polymeroppløsningen kan velges innenfor store områder, og ligger fortrinnsvis mellom 50 og 50 000, spesielt 500 til 5 000 ppm i vektdeler. Mengden av kopolymeren som bringes inn i produksjonssonen omkring borehullet, avhenger av de lokale betingelsene. I de fleste tilfeller utgjør den 50 til 5 000 kg, og fortrinnsvis 200 til 1000 kg/meter av den behandlede sone. Som ytterligere bestanddel kan polymeroppløsningen inneholde ett eller flere salter av alkali- eller jordalkalimetaller, spesielt NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, og/eller NaNO<sub>3</sub>, og generelt av klorider, sulfater eller nitrater av metaller, som for eksempel natrium, kalium, kalsium eller magnesium. Oppløsninger som inneholder natriumklorid eller kaliumklorid foretrekkes. Spesielt foretrukket er sjøvann, formasjonsvann eller også prosessvann. Saltene av jordalkalimetallene er mindre ønskelige, spesielt i større mengder, idet de kan frembringe uønsket bunnfall, for eksempel når miljøet inneholder karbonater eller sulfater, eller har en pH-verdi som er lik eller høyere enn 9.

Konsentrasjonen av salter i den saltholdige polymeropløsningen kan velges innenfor store områder. Den avhenger av naturen og saltkonsentrasjon av vannet ved forekomsten, og også av naturen av saltet som er til stede i polymeropløsningen, slik at det ikke er mulig å angi et generelt område for anvendbare verdier. Fortrinnsvis anvendes kaliumklorid som forhindrer oppsvelling av leire i formasjonen. En oppsvelling av leire kunne føre til irreversible formasjonsskader.

Generelt avtar for et gitt salt viskositeten av polymeropløsningen når konsentrasjonene av dette saltet øker. Man kan altså på fordelaktig måte ifølge foreliggende oppfinnelse anvende en polymeropløsning der natriumkloridets saltinnhold er høyere enn formasjonsvannets saltinnhold.

Typen av innføring av polymeropløsningen er i seg selv ikke ny. Det kan for eksempel vises til beskrivelsen i US-A-3 308 885. Generelt utøver man et trykk på polymeropløsningen som er større enn trykket som utøves av fluidet, som formasjonsvann, olje og hydrokarbongass i forekomsten, som velges for behandlingsmåten (forekomsttrykk), men som ligger under trykket som fører til hydraulisk opprivning av forekomsten henholdsvis, som maksimalt oppnår dette.

I en foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten forflommes formasjonen som skal behandles.

I en ytterligere foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten innføres vann mellom innføringen av kopolymeren og innføringen av tverrbindingsmiddelet, vann hvori saltet kan være oppløst, en bufferopløsning eller en fortykket vandig polymeropløsning, hvori ytterligere salter kan være oppløst, som spacer i borehullet.

I en ytterligere foretrukket utførelsesform kan den ovenfor omtalte innføringen av en spacer også, eller i tillegg, foregå etter innføringen av tverrbindingsmiddelet.

I en ytterligere foretrukket utførelsesform kan etter innføringen av oppløsningen av kopolymeren og tverrbindingsmiddelet, en mer eller mindre lang fase av inneslutning foregå, før sonden igjen omstilles på produksjon.

Likeledes kan innføringen av kopolymeroppløsningen av tverrbindingsmiddel gjentas i hvilket som helst mengdeforhold, før eller etter sonden igjen er tilbake til produksjon. Herved er det mulig målrettet å behandle forskjellige soner.

- 5 I en ytterligere foretrukket utførelsesform blir deler av eller også hele polymer-vannblandingene injisert forbehandlet med tverrbindingsmiddel.

Tverrbindingen av polymeren kan ved behov oppheves gjennom innvirkning av bestemte stoffer på gelbarrieren. Prinsipielt egner midler seg som er sterkere  
10 kompleksligander for metallionet enn fosfonsyre-, henholdsvis amin- eller amidgrupper av polymeren, samt oksidasjonsmidler. Fordelaktig har i denne sammenheng flussyre eller dens forløpere og sterke chelatdannere vist seg å være, som for eksempel EDTA. Blant oksidasjonsmidlene har persulfater, perborater og hydrogenperoksid vist seg fordelaktige.

15

Foretrukne tverrbindingsmidler er forbindelser av zirkonium og/eller titan. Spesielt foretrukket er chelater av zirkonium (IV), spesielt zirkoniumlaktat og zirkoniumglukonat. Tverrbindingsoppløsningene innstilles generelt før innføringen med aminer som diisopropylamin eller isopropylamin på nøytral pH-verdi. Konsentrasjonen  
20 av tverrbindingsmiddelet i den vandige oppløsningen kan variere over et vidt område fra 0,001 til 0,5 vektprosent relativt til zirkonium- og/eller titankonsentrasjonen. Konsentrasjonen av tverrbindingsmiddelet er fortrinnsvis i området fra 0,01 til 0,2 vektprosent, spesielt i området fra 0,025 til 0,2 vektprosent, spesielt fra 0,025 til 0,15 vektprosent, relativt til zirkonium- og/eller titankonsentrasjonen.

25

Kopolymeren samt tverrbindingsoppløsningen kan fortrinnsvis bufres i området fra pH 4 til pH 6, spesielt 4,5 til 5,5.

**EKSEMPLER**

De nedenfor opplistete eksemplene for syntese av egnete polymerer illustrerer oppfinnelsen. De benyttede forkortelsene i utførelses- og tabelleksemplene har følgende  
5 betydninger:

**Tabell 1. Anvendte forkortelser**

	AM	akrylamid
	AMPS <sup>®</sup>	2-akrylamid-2-metylpropansulfonsyre
10	NVCap	N-vinylcaprolaktam
	NVF	vinylformamid
	NVP	N-vinylpyrrolidon
	VIMA	N-vinyl-N-metylacetamid
	VPS	vinylfosfonsyre

15

**Eksempel 1**

(Emulsjonspolymerisasjon)

7,5 g Arkopal<sup>®</sup> N 100 (ikke-ionisk emulgator på basis av et oksyetylert fenolderivat) og  
20,5 g Span<sup>®</sup> 80 (ikke-ionisk emulgator på basis av et sukkeralkohol-stearat) ble oppløst  
20 i 350 ml Isopar<sup>®</sup> M (teknisk blanding av isoparafin med kokepunkt ca. 200-240 °C), og  
den resulterende oppløsning ble helt i en 1-liters reaksjonsbeholder utstyrt med omrører,  
termometer og nitrogeninnløp. Det ble så fremstilt en monomeroppløsning ved  
oppløsning av

55 g akrylamid,  
25 42 g AMPS og  
2,3 g vinylfosfonsyre (VPS) i  
120 ml vann.

pH-verdien av monomeroppløsningen ble innstilt på 8,5 med ammoniakk (25 %).  
Monomeroppløsningen ble tilsatt 1,5 g NVF. Under rask omrøring ble den vandige  
30 monomeroppløsningen tilsatt den organiske fasen. Reaksjonskaret ble evakuert og så  
fylt med nitrogen. Deretter ble det tilsatt en oppløsning av 0,0275 g ammoniumpersulfat  
i 3 ml vann til blandingen og dermed ble polymerisasjonen startet. Reaksjonen varte  
1-1,5 time, reaksjonstemperaturen ble holdt mellom 30 °C og 40 °C. En stabil emulsjon  
ble oppnådd som kan inverteres ved anvendelse av handelsvanlige, overflateaktive  
35 midler på gi og for seg kjent måte, i vann. Den resulterende polymeroppløsningen hadde  
en k-verdi på 161.

Dersom det til 200 ml av en 0,6 % vandig oppløsning av polymeren tilsettes 1 ml av 3 % titanacetat, zirkoniumlaktatoppløsning, oppstår en høyviskøs oppløsning.

### 5 Eksempel 2

(Oppløsningspolymerisasjon)

I en polymerisasjonsreaktor med 1-liter volum, utstyrt med planslipt deksel, omrører, termometer og gassinnføringsrør, ble det tilsatt

400 g vann

10 75 g oppløst AMPS

2 g VPS

og nøytralisert med ammoniakk (25 %). Så ble det tilsatt

23 g akrylamid og

1 g NVF.

15 pH-verdien ble innstilt på 8,5, og under omrøring og innføring av nitrogen ble reaksjonsblandingen oppvarmet til 70 °C.

1 g av en vandig 10 % dibutylamin-HCl-løsning og

0,1 g ammoniumpersulfat ble tilsatt.

Reaksjonen varte ca. 30 minutter, hvorved temperaturen steg til 70 °C.

20 Reaksjonsblandingen ble viskøs. Det ble omrørt i ytterligere 2 timer ved 80 °C. Det ble oppnådd en klar, høyviskøs oppløsning. K-verdien utgjorde 193.

### Eksempel 3

(Gelpolymerisasjon)

25 I en polymerisasjonskolbe med 1-liter volum, utstyrt med planslipt deksel, omrører, termometer og gassinnføringsrør, ble det ved oppløsning av

55 g akrylamid,

42 g AMPS og

2,3 g VPS i

30 250 g vann, fremstilt en monomeroppløsning. pH-verdien ble med ammoniakk (25 %)

innstilt på 8,5. 1,5 g NVF ble tilsatt til oppløsningen. Under omrøring og innføring av

nitrogen ble det så tilsatt 1 g vandig 10 % dibutylamin-HCl-oppløsning og 0,1 g

ammoniumpersulfat. Det ble under nitrogeninnføring omrørt i ytterligere 3 minutter ved

forhøyet dreietall. Nitrogeninnføringen ble avsluttet, innføringsrøret og omrøreren ble

35 fjernet. Etter en induksjonstid på ca. 30 minutter startet polymerisasjonen, hvorved

temperaturen steg fra 20 °C til 78 °C, og oppløsningen gikk over til en formstabil gel.

Etter en etteroppvarmingstid på 8 timer ved 60 °C, ble gelen avkjølt til romtemperatur, findelt, tørket og malt. K-verdien utgjorde ca. 240.

- 5 Dersom det til 200 ml av en 0,5 % vandig oppløsning tilsettes 1 ml av en 3,6 % oppløsning av zirkoniumacetat, oppstår en høyviskøs, tiksotrop masse.

#### Eksempel 4

(Utfellingspolymerisasjon)

- I en polymerisasjonskolbe med 1-liters volum, utstyrt med omrører, tilbakeløpskjøler,  
10 termometer, dråpetrakt og gassinnføringsrør, ble det i

400 ml tert-butanol oppløst

75 g AMPS og

1,5 g VPS og nøytralisert med ammoniakk. pH-verdien ble innstilt på 8,5. Til denne  
oppløsningen ble det tilsatt

- 15 23 g akrylamid og

1 g NVF.

- Under omrøring og innføring av nitrogen ble monomeroppløsningen oppvarmet til  
60 °C og tilsatt 1 g azoisobutyronitril. Etter en induksjonstid på 3 minutter startet  
polymerisasjonen, hvorved temperaturen steg til 80 °C, og polymerisatet ble utfelt. Det  
20 ble etteroppvarmet i ytterligere 2 timer ved 80 °C. Kopolymerisatet kan isoleres ved  
frasuging og tørking. Det kan imidlertid også avdestilleres oppløsningsmiddel direkte  
under redusert trykk. Polymeren ble oppnådd i form av et hvitt, lett pulver som ble godt  
oppløst i vann, og hadde en k-verdi på 205. Ifølge disse fire fremgangsmåtene ble også  
kopolymerisatene i den etterfølgende tabellen fremstilt.

**Tabell 2. Sammenfatning av de anvendte sammensetninger for eksemplene 1 til 16**

Eksempel nr.	Polymer	AMPS (g)	AM (g)	VPS (g)	NVF (g)	Ytterligere Monomerer	Ytterligere additiver	Fremgangs- måte	k-verdi
1	A	42	55	2,3	1,5	-	Arkopal® N 100, Span® 80	Emulsjon	160
2	B	75	23	1,5	1,0	-	-	Løsning	193
3	C	42	55	2,3	1,5	-	-	Gel	262
4	D	75	23	1,5	1,0	-	-	Gel	256
5	E	87	11	1,3	1,0	-	-	Gel	257
6	F	87	11	1,3	1,0	-	-	Utfelling	199
7	G	98	0,3	1,3	1,0	-	-	Gel	243
8	H	98	0,3	1,3	1,0	-	-	Utfelling	193
9	I	87	11	1,3	1,0	-	Arkopal® N 100, Span® 80	Emulsjon	173
10	K	87	11	1,3	-	2,3 g NVP	Arkopal® N 100, Span® 80	Emulsjon	177
11	L	98	0,3	1,3	-	3,0 g NVCap	-	Gel	239
12	M	81	20	2,0	5,0	-	-	Gel	241
13	N	81	20	2,0	5,0	-	-	Utfelling	195
14	O	80	20	5,0	1,0	-	-	Gel	251
15	P	95	0,25	2,5	2,5	-	-	Gel	234
16	Q	75	23	1,5	1,0	-	-	Utfelling	205

**Eksempel 17**

- 5 Forberedelse og gjennomføring av sandpakningstester for RPM-behandling, som eksempel med polymer D.

Denne forsøksmetoden utgjør et enkelt modellsystem for formasjoner. Den radiale fordelingen av materiale omkring en boresonde kan dermed etterstilles.

10

Den tjener til screening av stoffer under reproduerbare betingelser. Denne fremgangsmåten benyttes for å undersøke og sammenlikne stoffene og

behandlingsfremgangsmåtene ifølge oppfinnelsen. Sammenlikning med kjerneflømmingstester (Core-Flood tester) har fremgangsmåten fordelene av at den er lettere reproducerbar, materialene er kommersielt tilgjengelige, den ønskete permeabiliteten er fritt bestembar og kan innstilles reproducerbart, og ved lengden av pakningen kan en større radius omkring sonden simuleres enn med kjerneflømmingstester. Sammenliknbarheten med kjerneflømmingstestene kunne bekreftes ved sammenliknende målinger.

#### Fremgangsmåte ved sandpakningstester

Dette eksemplet beskriver fremgangsmåten for sandpakningstester for karakterisering av RPM-materialer. Forberedelsen og kondisjoneringen av en sandpakningstest beskrives likeledes, på samme måte som gjennomføringen av RPM-laboratoriebehandlingen og bedømmelse av data.

#### Forberedelse av sandpakningen

Sandpakningene som ble anvendt i disse eksemplene skal simulere porøsiteten, henholdsvis permeabiliteten av formasjonene, hvori RPM-behandlingen skal anvendes. Ved anvendelse av en rekke sandfraksjoner eller deres blandinger, kunne den ønskede permeabiliteten i ethvert tilfelle innstilles. Typiske størrelsesfordelinger for sandfraksjoner, slik de ble anvendt for forberedelse av sandpakningene, er sammenfattet i tabell 3.

**Tabell 3.** Størrelsesfordeling for sandfraksjoner for forberedelse av sandpakninger

Sandfraksjon	Størrelsesfordeling
A	>2,36 mm
B	1,18-2,36 mm
C	300-1180 $\mu\text{m}$
D	150-300 $\mu\text{m}$
E	90-150 $\mu\text{m}$
F	<90 $\mu\text{m}$

I tillegg til disse kommersielt tilgjengelige sandfraksjonene, kunne det ved anvendelse av kalibrerte sikter fremstilles en mindre størrelsesfordeling. Finere sandfraksjoner

kunne fremstilles ved hjelp av kieselgel. Eksempler på pakningspermeabiliteter som resulterer fra sandfraksjonene fra tabell 1 og deres blandinger, finnes i tabell 4. Likeledes angis det eksempler på relevante felt med tilsvarende permeabilitet.

5 **Tabell 4.** Typiske sandsammensetninger for spesielle feltanvendelser

Sandsammensetning	Permeabilitet (D)	Eksempelfelt
100 % E	4	Amberjack (Mexicogulfen)
100 % D	12	-
80 % D : 20 % E	10	Harding (Nordsjøen)

Vanligvis blir sandpakningene fremstilt i 3/8" edelstålkapillarer med innvendig diameter på 1/4". Alle angitte volumer blir beregnet med denne store veggtykkelsen.

- 10 Det ble koblet kapillarer på 1,5 m (5 ft) i hvert tilfelle ved hjelp av standard "Swagelok" 3/8" sammenskruinger til 4,5 m (15 ft) lengde, og lukket av 3/8" til 1/4" fittings. På standard måte ble sandpakningene forberedt som følger:

Det tilsvarende antallet 1,5 m segmenter 3/8" kapillarer ble utstyrt med 3/8"

- 15 "Swagelok" skruinnretninger og ringbeslag. Pakningens ende ble lukket med en 3/8"-1/4" fitting, foran hvis 3/8"-ende det ble satt en 90 µm edelstål sikteplate (for finere sand ble det anvendt finere sikteplater). Sanden ble innfylt ved hjelp av en trakt i det første segmentet på 1,5 m. For forbedring av pakningen ble kapillarene slått kraftig med en metallstang. Når ingen ytterligere sand kunne pakkes i kapillarene ble traktene  
 20 fjernet og erstattet med en 3/8" blindskruer. Deretter ble kapillarene over en sjablong rullet opp til en diameter på 25 cm. Opprullingen av kapillarene understøttet kompresjonen av sanden i pakningen. Blindskruen ble fjernet og det neste 1,5 m segmentet, forsynt med en blindskruer og pakket på samme måte som det første, ble påskrudd og opprullet. Denne prosessen ble gjentatt tre ganger. Når det siste 1,5 m  
 25 segmentet var pakket, ble den avsluttende 3/8" sammenskruingen fjernet og erstattet med en 3/8"-1/4" fitting med en 90 µm sikteplate på enden av kapillarene. Det siste rette stykket av kapillarene ble deretter viklet slik at det ble oppnådd en pakning med  
 30 parallelle inn- og utganger. Deretter ble pakningen spylt med en vannopløselig gass, som for eksempel karbondioksid, i 30 minutter ved fortrykk på 4,4 bar (30 psi) for å drive ut den samlede innesluttete luften. Deretter ble pakningen lukket og tørrvekten ble bestemt.

### Kondisjonering av sandpakningen

Før laboratoriebehandlingen måtte den fylte, viklete og karbondioksydspylte sandpakningen kondisjoneres med vann og olje. For dette formålet ble sandpakningen med inn- og utløp installert i en termostatert ovn. Før pakningen ble oppvarmet til testtemperaturen, ble porevolumet bestemt ved sammenlikningsveining etter fylling av pakningen med destillert vann. En skjemaskisse over den eksperimentelle oppbyggingen er gjengitt i figur 1. Typisk ble i eksemplene mottrykket innstilt på mindre enn 5 bar (for eksempel 2 bar).

10

Deretter ble pakningen oppvarmet til testtemperatur og kondisjonert med testvann (syntetisk sjø- eller formasjonsvann), med råoljen og endelig igjen med testvannet. Før laboratorietesten ble det typisk anvendt syntetisk formasjons- eller sjøvann. Om mulig bør ekte felt-råolje anvendes. Denne ble kompensert med 15 % toluen for å kompensere for tap av lettflyktige komponenter og den dermed forbundne endring i viskositet. Råoljen ble med et 1 µm-filter befridd for større forurensinger.

15

### Fremgangsmåten i detalj:

Den tørre, karbondioksydspylte sandpakningen ble veid. Pakningen ble ved hjelp av 1/4" inn- og utløp innkoblet i termostatovnen. Enden, hvorfra pakningen ble begynt, ble forbundet med innløpet. Pakningen forblir ved romtemperatur mens porevolumet bestemmes.

Deretter ble pakningen flømmet med et totalt volum på ca. 100 ml demineralisert vann. Dataskriveren ble montert til inn- og utløpet og dataopptegnelsen ble startet.

Den vanngjennomstrømmete sandpakningen ble avinstallert og lukket. Ved fornyet veiing ble porevolumet bestemt. For en 4,5 m lang E-sandpakning utgjør denne verdien typisk ca. 48 ml.

30

Deretter ble pakningen igjen installert i ovn og oppvarmet til testtemperatur.

Testvannet ble sirkulert ved en strøm på 1 ml/minutt gjennom pakningen inntil et relativt stabilt mottrykk var oppnådd. Typisk er for dette formålet ca. 2 porevolumer, dvs. ca. 100 ml påkrevd. Derved kan permeabiliteten mot vann bestemmes. Før

35

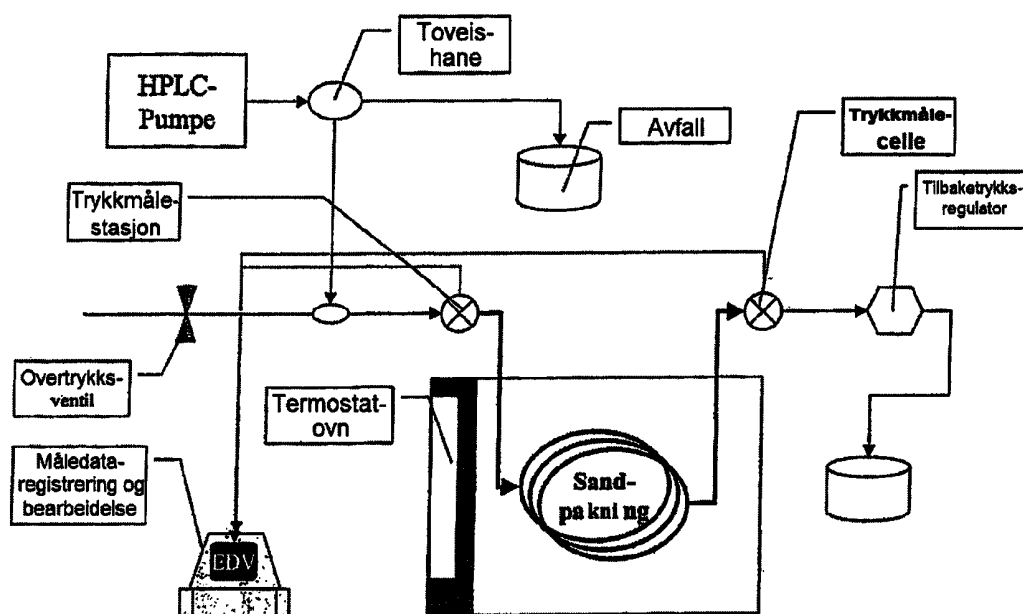
kondisjoneringen med råolje ble pumpen først spylt med metanol, deretter med toluen og tilslutt med råolje.

Deretter ble råoljen med en strøm på 1 ml/minutt spylt gjennom sandpakningen inntil et relativt stabilt mottrykk ble målt og intet ytterligere vann ble drevet ut fra pakningen ( $S_{wi}$ ). Som regel er for dette formålet likeledes to porevolumer påkrevd. Dermed kan permeabiliteten mot råolje bestemmes.

Før rekondisjonering med testvann ble pumpen spylt med toluen, så med metanol og tilslutt med testvann.

Testvannet ble så pumpet med en strøm på 1 ml/minutt gjennom pakningen. Det ble igjen pumpet ca. 2 probevolumer inntil trykkfallet var konstant og ingen olje lenger kunne drives ut av pakningen ( $S_{or}$ ). Dermed kan permeabiliteten bestemmes etter tilbakestilling på vann.

Under anvendelse av Darcy-likningen kan så permeabiliteten for sandpakningen beregnes. For dette formålet må pakningsdimensjonene, strømningshastighetene, trykkfallet langs pakningen og viskositeten av væsken være kjente. Etter kondisjoneringen er pakningen klar for testen.



Figur 1. Skjematisk tegning av sandpakningstestoppbygningen.

Bestemmelse av permeabiliteten.

Permeabiliteten  $k$  er definert som:

$$k = \frac{\mu \cdot Q \cdot L}{\Delta p \cdot A} \quad \text{Likning 1}$$

10

Herved er:

- $Q$  = Strømningsrate (ml/s)  
 $k$  = Permeabilitet (D)  
 15  $A$  = Gjennomsnittflate av kapillarene (cm<sup>2</sup>)  
 $L$  = Lengde av pakningen  
 $\delta p$  = trykktap langs pakningen (atm)  
 $\mu$  = viskositet av væsken (cP)

- 20 For sammenliknende målinger er denne fremgangsmåten enkel, hensiktsmessig og tilstrekkelig nøyaktig. For mer nøyaktige bestemmelser av den absolutte permeabilitet benyttes en "flere-rate"-teknikk. Målingen er mer nøyaktig fordi den ikke avhenger av en enkelt trykkmåling, men derimot av flere strømningsrater. Dermed avhenger resultatet av lineariteten av trykkmåleinnretningen og ikke av dens absolutte
- 25 nøyaktighet. Testvæsken injiseres med minst fire forskjellige konstante strømningsrater i nærheten av den planlagte teststrømningsraten. Etter at trykktapet har stabilisert seg for hver strømningsrate, opptegnes disse verdiene. Permeabiliteten oppnås fra den ifølge  $Q$  omstilte Darcy-likningen (likning 2) fra stigningen av utligningslinjene.

$$Q = k \frac{A \cdot \delta p}{\mu \cdot L} \quad \text{Likning 2}$$

30

Hver strømningsrate  $Q$  opptegnes mot  $\frac{A \cdot \delta p}{\mu \cdot L}$ . Dataene skal ligge på en rett linje, hvis stigning  $k$  er permeabiliteten. Utligningsgradene kan, avhengig av statistisk signifikans, oppnås grafisk eller ved regresjonsanalyse.

35

Gjennomføring av RPM-testbehandlinger med eksempel fra en sekvensiell behandling med polymer D

På grunnlag av de her anvendte volumene og pumpehastighetene, kunne det oppnås veiledning med hensyn til anvendelsen i felt. En typisk sekvensiell behandling og de pumpede volumene i laboratoriemålestokk og i felt, er angitt i tabell 5.

**Tabell 5.** Sammenliknbare volumer for laboratorieundersøkelser og for anvendelse i felt for RPM-behandling

10

Behandlings-Trinn	Oppløsning	Konsentrasjon	Volum	
			Felt (bbl)	Laboratorie (ml)
Polymer	Polymer D <sup>1</sup>	2600 ppm.	2800	14,2
Avstandsgiver	Bufret injeksjonsvann <sup>1</sup>	40 % acetatbuffer	700	3,5
Tverrbindings-middel	Bufret tverrbindingsmiddel	750 ppm. i 40 % buffer	2800	14,2
Etterspyling	Injeksjonsvann	-	2600	Utelatt

<sup>1</sup> Konsentrerte oppløsninger ble fortynnet med injeksjonsvann.

For laboratorieundersøkelser ble polymer- og tverrbindingsmiddelopløsninger blandet med syntetisk injeksjonsvann. Polymeropløsningen ble fremstilt ved langsom innstrøing av polymerpulveret i virvelen i den sterkt omrørte væsken (2,6 g/l). Acetatbufferopløsningen (100 %) ble fremstilt ved blanding av 1 M natriumacetaloppløsning (73 g/l) med 1 M eddiksyre (100 ml/l). Den bufrede tverrbindingsmiddelopløsningen ble fremstilt ved tilsats av den konsentrerte zirkoniumkompleksopløsningen (10,72 g/l) til en oppløsning av 400 ml/l bufferopløsning til 600 ml/l injeksjonsopløsning.

Alle oppløsninger ble friskblandet før behandling av sandpakningen. Før hvert enkelt pumpetrinn ble innløpet avinstallert og testopløsningen ble pumpet på dette punktet. Deretter ble innløpet igjen montert, og det ønskede volum injisert. Volumene for en behandling med en permeabilitet på ca. 10 Darcy, slik det for eksempel er typisk for Hardingfeltet i Nordsjøen, er sammenfattet i tabell 6.

**Tabell 6.** Behandlingsvolumer og pumpehastigheter for laboratorieundersøkelser for RPM-behandling

Behandlings-trinn	Oppløsning	Konsen-trasjon	Behandlingsdetalj	
			Volumer (ml)	Pumpehastighet (ml/min)
Polymer	Polymer D <sup>1</sup>	2600 ppm.	14,2	0,33
Avstandsgiver	Bufret injeksjonsvann <sup>1</sup>	40 % acetatbuffer	3,5	0,1
Tverrbindings-middel	Bufret tverrbindingsmiddel	750 ppm. i 40 % buffer	14,2	0,1
Tilbakespyling	Injeksjonsvann	-	17,7	0,05

<sup>1</sup> Konsentrerte oppløsninger ble fortynnet med injeksjonsvann.

5

Pumpen ble spylt med polymeroppløsning, innløpskapillarene i pakningen ble fjernet og polymeren ble pumpet til starten på pakningen. Innløpsrøret ble igjen lukket. Pumpen ble innstilt på det ønskete pumpevolum og strømningshastighet og startet. Under den samlede testen ble trykkene ved inn- og utløp opptegnet (4,2 ml ved 6 ml/time).

10

Så snart polymeroppløsningen er brakt inn, ble pumpen omstilt til den bufrede avstandsgiveroppløsningen. En innløpsledning ble igjen fjernet, pumpen ble spylt med bufferoppløsning og så pumpet inn til begynnelsen av pakningen. Innløpskapillarene ble igjen lukket og det påkrevde volumet av spaceroppløsning, ble injisert med den ønskete strømningsraten (for eksempel 3,5 ml ved 6 ml/time).

15

Typisk ble tverrbindingsmiddeloppløsningen tilført med en separat pumpe på samme måte som beskrevet ovenfor (for eksempel 14,2 ml ved 6 ml/time). Pumper som benyttes for innføring av tverrbindingsmiddelet bør spyles i en time med bufferoppløsning før på nytt polymeroppløsning pumpes med denne. Rester av tverrbindingsmiddel kan føre til at det for tidlig dannes en polymergel.

20

Etter innføringen av tverrbindingsmiddeloppløsningen blir strømningsretningen av sandpakningen snudd for å simulere produksjonsdrift ved sonden. Før strømningsretningen omstilles til produksjonsretningen (flowback), kan det realiseres en ekstra inneslutningstid (shut in) (for eksempel fire timer). Ved tilbakestrømmingen kommer polymer og tverrbindingsmiddel i kontakt og danner den gelbanken som skal redusere permeabiliteten overfor vann.

25

Pumpen som polymer- og avstandsgiveroppløsning pumpes med, ble spylt med injeksjonsvannet som ble benyttet for kondisjonering av pakningen. Injeksjonsvannet ble igjen pumpet til enden av innløpsrøret og forbundet med sandpakningen. På denne måten ble det samlede volumet av avstandgiver og polymeroppløsning tilbakepumpet (for eksempel 17,7 ml ved 3 ml/time).

Pakningen kan nå nok en gang, for eksempel i 48 timer, innkobles slik at gelblokken kan dannes.

10

Etter at gelblokken er utviklet, ble blokkfaktoren bestemt. For dette formålet ble formasjonsvann (injeksjonsvann, som for kondisjonering) pumpet gjennom gelblokken og trykktapet ble registrert så snart verdien var stabilisert. Deretter ble råolje pumpet inntil et stabilt trykktap kunne registreres.

15

Bestemmelse av blokkfaktorer for vann og olje

Etter at RPM-behandlingen var gjennomført ble blokkfaktorene for vann og olje bestemt. Disse verdiene ble oppnådd fra sammenlikningen av de relative trykktapene (eller permeabilitetene) som ble bestemt under kondisjoneringsfasen for sandpakningen for olje (olje ved restvann) og for vann (etter oljeflømming,  $S_{OR}$ ) med de tilsvarende verdiene som ble oppnådd etter behandlingen. Det er viktig å korrigere de målte trykktapene med hensyn til de anvendte strømningsratene, idet under kondisjoneringsfasen strømningsfasene i form av pumperater ofte er tydelig høyere enn etter behandlingen. Typisk ble en pakning kondisjonert med 60 ml/time og etter behandlingen ble det benyttet strømningsrater på 1-2 ml/time.

25

Etter at behandlingen er blitt tilbakespylt, lukkes det i 48 timer. Deretter bestemmes blokkfaktorene for vann og olje.

30

Først ble det, avhengig av størrelsen av den dannete blokken, spylt med en strømningsrate på 1-2 ml/time formasjonsvann gjennom sandpakningen. Den virkelige påtrykte strømningsraten avhenger av størrelsen av trykkfallet langs pakningen, idet pumpen og overtrykksventilen er begrenset til 100 bar. Formasjonsvann ble pumpet inntil trykkfallet var stabilisert. For dette er vanligvis to porevolumer påkrevd.

35

Dette ble deretter gjennomført med den samme strømningsraten med råolje, likeledes inntil trykkfallet var stabilisert.

5 Blokkfaktoren for vann ble oppnådd som kvotient av trykkfallet etter behandlingen med trykkfallet for vann etter kondisjoneringen med olje ( $S_{OR}$ ).

Blokkfaktoren for olje er kvotienten av trykkfallet for olje etter behandlingen med trykkfallet for olje når pakningen blir kondisjonert med olje ( $S_{WI}$ ).

#### 10 **Eksempel 18**

Sekvensiell behandling med polymer D som langtidstest

Den benyttete sandpakningen ble kondisjonert i en 4,5 m lang 3/8" edelstålkapillar med innerdiameter på 1/4". Den absolutte permeabiliteten for pakningen utgjorde 3,5 D.

15 Pakningen ble kondisjonert inntil  $S_{orw}$  ved 70 °C.

Behandlingen består av tre atskilte trinn (slugs), som alle ble gjennomført ved 70 °C og i syntetisk sjøvann:

20 16 ml av en 3000 ppm. oppløsning av polymer D ble injisert med en pumperate på 20 ml/time.

2 ml acetatbuffer (0,03 M natriumacetat, 0,04 M eddiksyre) ble injisert med en rate på 20 ml/time.

25

16 ml zirkoniumlaktatoppløsning fortynnet 1:93 vekt/vekt ble injisert med en pumperate på 1 ml/time.

30 Sandpakningen ble deretter lukket i 5 timer. Deretter ble 18 ml syntetisk sjøvann pumpet i omvendt retning med en pumperate på 1 ml/time gjennom pakningen. Deretter ble pakningen lukket i 50 timer.

Tilbakespylingen startet med syntetisk sjøvann med en rate på 1 ml/time ved 70 °C. Etter fire dager ble temperaturen hevet til 100 °C.

35

Følgende blokkfaktorer for vann ( $RF_w$ ) ble målt over et tidsrom på 150 dager:

Tid (d)	Blokkfaktor ( $RF_w$ )
10	260
50	296
100	270
150	245

### 5 Eksempel 19

Sekvensiell behandling med polymer C som høytemperaturtest

Den benyttete sandpakningen ble kondisjonert i en 4,5 m lang 3/8" edelstålkapillar med innerdiameter på 1/4". Den absolutte permeabiliteten for pakningen utgjorde 9 D.

- 10 Pakningen ble kondisjonert inntil  $S_{orw}$  ved 62 °C.

Behandlingen består av tre atskilte trinn (slugs), som alle ble gjennomført ved 62 °C og er blandet i syntetisk sjøvann:

- 15 16 ml av en 3000 ppm. oppløsning av polymer C ble injisert med en pumperate på 20 ml/time.

2 ml acetatbuffer (0,03 M natriumacetat, 0,04 M eddiksyre) ble injisert med en rate på 20 ml/time.

20

16 ml zirkoniumlaktatoppløsning fortynnet 1:93 vekt/vekt ble injisert med en pumperate på 1 ml/time.

Sandpakningen ble deretter lukket i 5 timer. Deretter ble 18 ml syntetisk sjøvann

- 25 pumpet i omvendt retning med en pumperate på 1 ml/time tilbake gjennom pakningen. Deretter ble pakningen lukket i 50 timer.

Tilbakespylingen startet med syntetisk sjøvann med en rate på 1 ml/time ved 70 °C. Etter fire dager ble temperaturen hevet til 95 °C.

30

Følgende blokkfaktorer for vann ( $RF_w$ ) ble målt over et tidsrom på 150 dager:

Tid (d)	Blokkfaktor ( $RF_w$ )
2	270
29	270

Pakningens temperatur ble endelig forhøyet videre til 123 °C. Dermed ble så følgende  
5 blokkfaktorer målt:

Tid (d)	Blokkfaktor ( $RF_w$ )
1	225
3	100
5	30

Fasit: Mens polymer C ved en anvendelsestemperatur på 95 °C i 29 dager viser en  
konstant høy blokkfaktor, så reduseres blokkfaktoren ved en temperatur på 123 °C i  
10 løpet av 5 dager fra 270 til 30.

### Eksempel 20

Sekvensiell behandling med polymer D som høytemperaturtest

15 Den benyttete sandpakningen ble kondisjonert i en 4,5 m lang 3/8" edelstålkapillar med  
innerdiameter på 1/4". Den absolutte permeabiliteten for pakningen utgjorde 9 D.  
Pakningen ble kondisjonert inntil  $S_{orw}$  ved 62 °C.

Behandlingen består av tre atskilte trinn (slugs), som alle ble gjennomført ved  
20 62 °C og som er oppsatt i syntetisk formasjonsvann:

16 ml av en 3000 ppm. oppløsning av polymer D ble injisert med en pumpe rate på 20  
ml/time.

25 2 ml acetatbuffer (0,03 M natriumacetat, 0,04 M eddiksyre) ble injisert med en rate på  
20 ml/time.

16 ml zirkoniumlaktatoppløsning (Halliburton CL23) fortynnet 1:93 vekt/vekt, ble  
injisert med en pumpe rate på 1 ml/time.

Sandpakningen ble deretter lukket i 5 timer. Deretter ble 18 ml syntetisk sjøvann tilbakepumpet i omvendt retning med en pumperate på 1 ml/time gjennom pakningen. Deretter ble pakningen innelukket i 50 timer.

5

Tilbakespylingen startet med syntetisk formasjonsvann med en rate på 1 ml/time ved 62 °C. Etter 6 dager ble en vannblokkfaktor på 22 funnet og temperaturen hevet til 123 °C.

10 Følgende blokkfaktorer for vann ( $RF_w$ ) ble målt over et tidsrom på 27 dager:

Tid (d)	Blokkfaktor ( $RF_w$ )
1	35
3	37
5	38
10	27
15	25
20	13
25	9
27	7

### Eksempel 21

Saminjeksjon av polymer E som høytemperaturtest

15

Den benyttete sandpakningen ble kondisjonert i et 4,5 m lang 3/8" edelstålkapillar med innerdiameter på 1/4". Den absolutte permeabiliteten for pakningen utgjorde 9 D. Pakningen ble kondisjonert inntil  $S_{orw}$  ved 70 °C.

20 Behandlingen foregikk som en simultaninjeksjon av polymeroppløsning og bufret oppløsning av tverrbindingsmiddel fra to forskjellige pumper, som sammen munnet ut i innløpet til sandpakningen. Begge oppløsningene ble blandet ved 70 °C i syntetisk sjøvann.

25 Pumpe 1:

26,5 ml av en 4500 ppm. polymer-E-oppløsning med en rate på 26,5 ml/time

Pumpe 2:

- 3,5 ml av en zirkoniumlaktatoppløsning, fortynnet til 1:93 vekt/vekt, bufret med 0,03 M natriumacetat og 0,04 M eddiksyre, injisert med en rate på 3,5 ml/time. Sandpakningen ble så innelukket i 45 timer. Deretter ble det i 3 dager kontinuerlig tilbakespylt syntetisk sjøvann ved 70 °C med en rate på 3 ml/time gjennom pakningen.

Følgende vannblokkfaktorer ( $RF_w$ ) ble målt

Tid (d)	Blokkfaktor ( $RF_w$ )
1	26
5	34

- 10 Deretter ble sandpakningens temperatur forhøyet til 123 °C og over tiden ble følgende blokkfaktorer målt:

Tid (d)	Blokkfaktor ( $RF_w$ )
3	62
7	54
11	50
15	47
17	43
23	28
28	23
33	19
37	16

- 15 Fasit: Polymer E lar seg uten problemer saminjisere ved 70 °C med tverrbindingsmiddelet, uten for tidlig å danne en gelblokk. Først under inneslutningstiden dannes gelblokken. Sammenliknet med polymer C kan det fastslås en ytterligere forhøyet temperaturstabilitet.

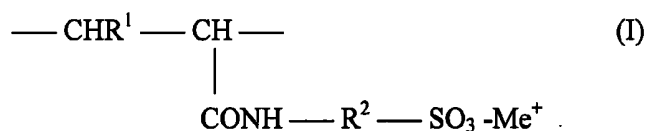
P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for reduksjon eller fullstendig eliminering av vanninnstrømming i et råolje- eller naturgassproduksjonsborehull, k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e t i dette borehullet innføres en vandig oppløsning av en kopolymer, hvorved kopolymeren inneholder

A) 40-98 vektprosent strukturenheter med formelen

10



15

hvor

R<sup>1</sup> betyr hydrogen eller metyl,

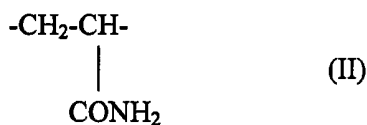
R<sup>2</sup> betyr C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkylen, og

Me<sup>+</sup> betyr et ammonium- eller et alkalimetallion,

20

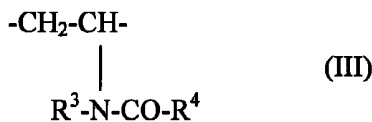
B) 0,1 til 58 vektprosent strukturenheter med formelen

25



C) 0,1 til 10 vektprosent strukturenheter med formelen

30



hvor

R<sup>3</sup> og R<sup>4</sup> uavhengig av hverandre betyr hydrogen, metyl eller etyl, eller R<sup>3</sup> og R<sup>4</sup>

35 sammen danner en propylengruppe, som under innbefatning av en rest

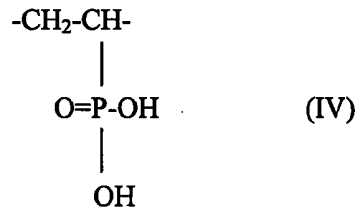
29



5 danner en pyrrolidonrest, eller under innbefatning av en pentametylengruppe danner en caprolactamrest, og

D) 0,1 til 10 vektprosent strukturenheter med formelen

10



15

og samtidig med kopolymeren eller deretter, innfører i formasjonen, henholdsvis forekomsten, et tverrbindingsmiddel for kopolymeren, omfattende minst én zirkonium-, krom-, titan- eller aluminiumforbindelse, og deretter settes borehullet i drift for utvinning av råolje og/eller naturgass.

20

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at strukturenhetene med formel I er avledet fra 2-akrylamid-2-metylpropansulfonsyre.

25 3.

Fremgangsmåte ifølge 1 og/eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymeren inneholder 50 til 98 vektprosent av strukturenheter med formel I.

4.

30 Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at strukturenhetene B foreligger i en mengde fra 2 til 45 vektprosent.

5.

35 Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at i strukturenhetene C) betyr R<sup>3</sup> og R<sup>4</sup> hydrogen.

6.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 5, karakterisert ved at kopolymeren inneholder 0,5 til 5 vektprosent strukturenheter C).

5 7.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 6, karakterisert ved at kopolymeren inneholder 0,5 til 5 vektprosent strukturenheter D).

8.

10 Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 7, karakterisert ved at molekylvekten for kopolymerene ligger mellom 50 000 og  $2 \cdot 10^7$  g/mol.

9.

15 Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 8, karakterisert ved at strukturenheterne A), B), C) og D) adderes til 100 vektprosent.

10.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 9, karakterisert ved at den behandlede formasjonen forflømmes.

20

11.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 10, karakterisert ved at mellom innføringen av kopolymeren og innføringen av tverrbindingsmiddelet, innføres vann, vann hvori salter kan være oppløst, en bufferoppløsning eller en  
25 fortykket, vandig polymeroppløsning, hvori ytterligere salter kan være oppløst, som avstandsgiver i borehullet.

12.

30 Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 11, karakterisert ved at innføringen av en avstandsgiver foregår etter innføringen av tverrbindingsmiddelet.

13.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 12, karakterisert ved at etter innføringen av oppløsningene av kopolymeren og tverrbindingsmiddelet foregår  
35 en 2 timers til 10 dagers, spesielt 3 til 50 timers fase med inneslutning før sonden igjen omstilles til produksjon.

14.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 13, karakterisert ved at innføring av kopolymeroppløsningen av tverrbindingsmiddelet gjentas i et hvilket som helst mengdeforhold, før eller etter at sonden igjen er tilbakekoblet til produksjon.

5

15.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 14, karakterisert ved at deler eller også den samlede polymer-vann-blandingen injiseres, forbehandlet med tverrbindingsmiddel.

10

16.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 3, karakterisert ved at tverrbindingen av polymeren oppheves ved virkningen av egnede stoffer på gelbarrieren.

15

17.

Fremgangsmåte ifølge krav 16, karakterisert ved at de egnede stoffene er flussyre eller dens forløpere, sterke chelatdannere, EDTA, persulfater, perborater og hydrogenperoksid.

20

18.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 17, karakterisert ved at det som tverrbindingsmiddel anvendes forbindelser av zirkonium og/eller titan.

25

19.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 18, karakterisert ved at konsentrasjonen av tverrbindingsmiddelet i den vandige oppløsningen utgjør fra 0,001 til 0,5 vektprosent, relativt til zirkonium- og/eller titankonsentrasjonen.

30

20.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 19, karakterisert ved at kopolymer- samt tverrbindingsmiddelopløsningen bufres i området fra pH 4 til pH 6, spesielt 4,5 til 5,5.

35

21.

Kopolymer, k a r a k t e r i s e r t v e d den inneholder strukturenheter A), B), C) og D) som definert i ett eller flere av kravene 1 til 20.

5 22.

Sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder en kopolymer ifølge krav 21, samt minst én titan-, krom-, zirkonium- eller aluminiumforbindelse.