



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 154643

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ E 21 B 43/20, 43/22

(83)

(21) Patentsøknad nr. 801663

(22) Inngivelsesdag 03.06.80

(24) Løpedag 03.06.80

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreforingsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 03.12.80

(44) Utlegningsdag 11.08.86

(72) Oppfinner CHARLES M. BLAIR, JR.,
Buena Park, CA,
USA.

(71)(73) Søker/Patenthaver MAGNA CORPORATION,
11808 South Bloomfield Avenue,
Santa Fe Springs, CA 90670,
USA.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor
Dr.ing. K. O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet begjært 04.06.79, USA,
nr. 04547B.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE VED UTVINNING AV
PETROLEUM FRA ET UNDERJORDISK
RESERVOAR.

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for utvinning av jordolje med vann fra en
underjordisk formasjon ved injisering av en forhånds-
bestemt mengde av et polyalkylenoksydadukt av
et substituert fenolaldehyd-kondensat og et alkyl-
enoksyd inneholdende mindre enn 5 carbonatomer.

Fremstilling av polyalkylenoksydaduktet er vist.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i krav 1's ingress for å forbedre utvinning av petroleum og bitumen fra underjordiske strata og petroleum-bærende fjell eller sand. Mere spesielt vedrører den en ny og forbedret vannflømmeprosess hvori det utnyttes et tynnfilmsprede-

5 middel omfattende et harpikslignende polyalkylenoksydaddukt hvilket fremmer utdrivning av petroleum og bitumen fra substratet.

Det har lenge vært kjent at de naturlige krefter som virker for å bringe en strøm av olje fra substratet inn i borehull som er ført gjennom fjellet eller substratet er relativt ueffektive for oljeproduksjon. Etter avslutning av slik "primær"-produksjon så kan så meget som 60 - 95 % av den opprinnelige olje være tilbake i reservoæret.

10

På grunn av dette anvendes såkalte "sekundære" og "tertiære" gjenvinningsprosesser for slik gjenværende olje. Slike prosesser innbefatter dampinjeksjon for å tilveiebringe ytterligere reservoærenergi for etterfølgende oljeproduksjon og mange andre gjenvinningsmetoder er foreslått hvor forskjellige fluida injiseres i den oljebærende formasjon for å fjerne og gjenvinne ytterligere olje fra behandlede brønner eller tilstøtende brønner som kommuniserer med reservoæret. Slike fortrengningsmetoder omtales generelt som "flømning" og det har vært anvendt damp, vann, saltlake, gass, alkaliske oppløsninger, sure oppløsninger, vandige oppløsninger av overflateaktive midler, høyviskøse vandige oppløsninger av polymerer med høy molekylvekt, oljeoppløsninger av overflateaktive midler, micellulære oppløsninger, emulsjoner, flyt-

15

20

25

30

35

ende karbondioksyd og kombinasjoner av slike metoder. I visse tilfeller kan et fluidum injiseres i et visst tidsrom og deretter etterfulgt av et annet og muligens mindre kostbart fluidum, såsom vann eller saltvann. Alle disse fremgangsmåter har til hensikt å gjenvinne petroleum som er inne-

lukket i små porer i reservoarstenen.

Fjerning av petroleum fra dens stenkilde er antatt å være en kompleks prosess omfattende en strøm av to eller flere faser gjennom en permeabel fast fase. Mange variable påvir-

154643

2

ker resultatet. F.eks. porestørrelsen i stenen, væskenes viskositet, temperatur, trykk, fuktbarhetsegenskapene for stenen, sammensetningen av oljefasen og mange andre egenskaper vil tilsynelatende ta del i petroleumproduksjonsdynamikken.

5

Meget av oljen som forblir tilbake i stenformasjonen under den primære produksjon synes å bli holdt tilbake ved adhesjonskrefter mellom olje og sten. Selv om det ikke fullt ut er forstått så synes det som om at reservoar fjell "fortrinnsvis" fuktes av vann, hvilket betyr at kontaktvinkelen mellom vann og fjell, målt gjennom vannfasen, er mindre enn kontaktvinkelen mellom råoljen og stenen, målt på samme måte. Det er antatt at polare bestanddeler som finnes i mesteparten av råpetroleumoljer, såsom asfalter og andre komplekse forbindelser absorberes på den polare stenoverflate og danner tykke, viskøse, hydrofobe filmer, som forårsaker at stenen blir fuktbar eller delvis fuktbar av oljen, hvilket forhindrer en nær tilnærming eller fukting av eventuelle vandige faser og forhindrer fortregning og strømming av oljen. Selv i nærvær av naturlig forekommende vann eller injiserte vandige fluida så oppstår det kun en begrenset vannfukting av formasjonen med derav følgende fortregning av oljen.

20

Micellære oppløsningsflømmesystemer som er blandbare med petroleum, alt av dets oppløste bestanddeler og vann, ble først vist og foreslått for oljeggjenvinning i US-patent nr. 2.356.205. Disse systemer er i stand til å oppløse og fjerne slik fanget olje som de kan komme i kontakt med, men dette har ennå ikke vist seg praktisk mulig på grunn av de høye omkostninger for kjemikaliene, oppløsningsmidlene og hydrotrope midler som inngår.

25

30

Vandige flømme fluida inneholdende syrer, baser eller oppløste overflateaktive midler har vært anvendt for å forbedre oljeggjenvinningen ved å senke olje-vann overflatespenningen tilstrekkelig til å minske mottrykket fra dynamisk overflate og grenseflatespenning (Jamin) effekter eller til å forårsake emulgering av olje i det vandige fluidum, men kun med

35

begrenset forbedring over de resultater som erholdes ved vanlig vannflømming.

- Ingen av disse fremgangsmåter har klart hatt til hensikt å oppnå en mer fullstendig vannfuktningsgrad av formasjonene ad kjemisk vei. I realiteten vil anvendelse av vann- eller saltvannoppløslige overflateaktive midler, såsom detergenter for å nedsette olje-vannoverflatespenningen generelt være ineffektive med hensyn til å nedsette fukting av olje eller alternativt forøke fukting av meget polare overflater med vann. Klassisk fukteteori viser ganske generelt at adhesjonsarbeidet for fortregning av olje med vann på en stenoverflate nedsettes ved å senke olje/vanngrensespenningen og følgelig nedsettes vannets tendens til å fortrenge olje.
- Indirekte kan vandig natriumhydroksyd nedsette oljens fuktbarhet med hensyn til olje ved en omsetning med råoljebestanddelene og derved nedsette deres oljefuktende virkning. Imidlertid vil denne fremgangsmåte vanligvis kreve 0,5 - 3 % natriumhydroksydoppløsning og enkelte ganger så meget som 15 % natriumhydroksydoppløsning for å nedsette petroleumens oljefuktende egenskap. Det er kostbart å anvende slike høye konsentrasjoner og i tillegg fremmes reaksjoner med injeksjonsvannet eller tilstedeværende naturlig saltvann under dannelse av pluggende presipitater av uorganiske forbindelser såsom kalsiumkarbonat, strontiumkarbonat og magnesiumhydroksyd og derved stoppe eller i vesentlig grad hemme injeksjonsprosessen.
- I fig. 1A er vist et vertikalt sylindrisk snitt gjennom reservoarfeltet 1, dets vedheftende lag av olje (eller bitumen) 2, og en tilstøtende naturlig forekommende eller tilsett vannfase 3. På dette trinn, som er øyeblikket før forandring av eventuelle grenseflatebetingelser i reservoaret som følge av innføring av polyalkylenoksydaddukt, hvilket er forbindelsen som allerede er innarbeidet i vannfasen men som ennå ikke har kommet i kontakt med eller migrert inn i oljefasen.

154643

4

Etter innføring av det harpikslignende polalkylenoksyd-
addukt kan dette migrere til stenoverflaten og utbre seg
og fortrenge det tykke absorberte oljefuktende lag. Samtidig
5 vil det absorberes ved olje-vanngrenseflaten hvor det utbrer
seg på samme måte med fortrenkning av en eventuelt emulgert
film dannet ved absorpsjon av emulgeringsmidler fra oljen og
således tilveiebringe systemet som er vist i fig. 1B.

10 Fig. 1C viser slutt-trinnet for vannfuktning av reservoar-
stenen med fortrenkning av det vedheftende oljelag, som nå
inneholder fortrengt emulgeringsmiddel og det harpikslignen-
de polyalkylenoksydaddukt i form av en dråpe suspendert i
15 vannfasen.

Det er en hovedhensikt med oppfinnelsen å tilveiebringe en
forbedret fremgangsmåte som er særpreget ved det som er an-
gitt i krav 1's karakteriserende del.

20 Det er funnet at råoljens evne til å fukte og hefte til sten-
overflater i nærvær av vann kan vesentlig nedsettes ved å
injisere visse klasser organiske blandinger, ikke tidligere
beskrevet for slikt formål, inn i petroleums- eller bitumen-
25 reservoir og ved en passende anvendelse av disse forbindelser
før eller i forbindelse med vann eller andre vandige fluida
så oppnås en betydelig forøkning av utvinning av petroleum.

30 Det er antatt at blandingen som anvendes i henhold til fore-
liggende fremgangsmåte, i det etterfølgende betegnes som
"tynnfilmspredemiddel (agent)" eller "TFSA" trolig virker
ved at det absorberes fortrinnsvis ved petroleum-stengrense-
35 flaten hvor det sprer seg ut og fortrenger den tykke, halv-
faste film av tidligere absorbert, naturlig forekommende

oljefuktemiddel fra petroleumen og trenger denne tilbake i oppløsning eller dispersjon i oljefasen og etterlater i stedet en meget tynn, mobil, monomolekylær, semipolar absorbert film. Oljens tendens til å vedhefte eller fukte stenen blir derved redusert. Når vandige fluida pumpes inn i reservoaret kan oljen lettere fortrenses. Ytterligere da TFSA danner slike tynne lag på mineraloverflater så tillates en nær tilnærming mellom mineralet og de vandige flømningsfluidas overflater, som i virkeligheten er tilstrekkelig nær til å til- late de kraftige, i liten avstand virkende molekyler til- trekningskrefter mellom polare molekyler vil ta del i og virke til en fuktning av stenen av det vandige fluidum. Når denne oljefortrengning og vannfukteprosess skrider fremad vil den temporære film av TFSA fortrenses når den vandige fase fortrenser petroleumfasen på stenen og bli dispergert i oljen eller flømmevannet og ført fremover mot ubehandlede deler av formasjonen. Kontakt av fortrenst petroleum med petroleummassene som hefter til stenen nedstrøms tillater igjen at TFSA blir absorbert mellom oljen og stenen og vil igjen tilveiebringe ytterligere oljefortrengning av de vandige flømmefluida.

Ved siden av at de absorberes på stenoverflatene vil asfalter og andre komplekse bestanddeler av råpetroleumoljen sterkt absorberes ved grenseflatene mellom olje og vann eller saltvann og danne stabiliserte viskøse emulsjoner som danner tykke, viskøse lag som forhindrer strømningskreftene og således forhindre oljefortrengning i den flømmede stensone.

Uansett en eventuell teori eller foreslått mekanisme for virkningen av TFSA-blandingen og den anvendte fremgangsmåte så har utnyttelse av disse produkter for fjerning av olje fra sandlegemer klart blitt underbygget av de forsøk som blir beskrevet senere. Imidlertid, som følge av dens mulige vitenskaplige interesse og sammenheng med fremgangsmåten så er de trinn som er visualisert som finnende sted ved vannfuktning av reservoarsten som initielt er fuktet med en film av olje eller bitumen når denne bringes i kontakt med

154643

6

TFSA, vist i fig. 1.

- 5 I senere angitte ligninger betyr T_1 , T_2 og T_3 henholdsvis de spesifikke overflate energier for faststoff, olje og vann.
- 10 TFSA-forbindelsen kan innføres som en meget finfordelt dispersjon, en micellær oppløsning eller en emulsjon i flømevannet, fra hvilket forbindelsen kan migrere og diffundere inn i oljefasen eller utbre seg etter absorpsjon på stenoverflater tilstøtende de oljefuktede overflater. Selv
- 15 om TFSA-forbindelsene, som omtalt i det etterfølgende, ikke er "oppløselige" i den konvensjonelle makroskopiske betydning i vann eller i hydrokarboner med lav oppløselighetsparameter, så er de oppløselige i mikroskopisk grad tilstrekkelig til å
- 20 tillate en viss diffusjon gjennom vannfasen til oljen, spesielt ved de høye temperaturer som hersker i underjordiske reservoarer. Ytterligere kontakt med små dispergererte partikler eller miceller inneholdende TFSA med oljefasen, som følge av strøm av vannfasen gjennom stenen vil fremme overføring til oljefasen hvilket vil fremme aktiv spredning av
- 25 TFSA ved vann-oljegrenseflatene. Ytterligere kan TFSA introduseres som en forsats eller "slugg" oppløst i et organisk oppløsningsmiddel for materiale som skal fremføres av den etterfølgende strøm av injisert vann.
- 30 Under henvisning til fig. 1B så er vist vann og stenoverflatene i en tilstand hvor de vil vedhefte når de kommer i nær kontakt. Ved den dynamiske prosess ved vanninjeksjon vil væskefasen av vann og olje i stenen beveges noe og fortrenses tilstrekkelig til at det oppnås den nødvendige vann-
- 35 stenkontakt fra tid til tid.

For lettere å visualisere energiforandringene som innbefattes i denne prosess så antas det at det viste tverrsnitt har en flate på 1 cm^2 og at oljedråpen i fig. 1C har et over-

flateareal på ca. 1 cm^2 . Den siste antagelse ville være riktig for en opprinnelig vedheftende film med en tykkelse på 0,1 cm, hvilket er et relativt tykt snitt for de fleste reservoarstener og således representerer en konservativt høy verdi for det nye olje-vanngrenseflatearealet dannet under fortrenghningen og for det samtidige energibehov for denne generering.

Energiforandringene som innbefattes kan beregnes på kjent måte i det som er nevnt. T_1 , T_2 og T_3 betyr henholdsvis de spesifikke overflateenergier for fast stoff, olje og vann. De er numerisk lik overflatespenningene. SP_{own} er grenseflatespredningstrykket for det naturlige oljefuktemiddel i oljen og SP_{TFSA} er spredningstrykket for TFSA ved olje-sten og olje-vann grenseflatene.

Den totale energiforandring for prosessen er vist i ligning 1 som følger:

$$\Delta E = T_3 - T_2 - 2SP_{\text{own}} + SP_{\text{TFSA}}$$

For å fremkomme til denne ligning er det antatt at grenseflatespenningene mellom de rene faser er numerisk lik forskjellen i grenseflatespenningene for de inngående faser, i henhold til Antonoff's regel. Selv om det er kjent at denne antagelse ikke er eksakt fordi dispergeringskrefter ofte fører til litt andre verdier for grenseflateenergien (eller spenningen) enn den som forutsettes av Antonoff's regel så er de små feil som innføres ved denne antagelse nesten fullstendig eliminert ved å innføre energidifferensen involvert ved denne prosessen.

For å oppnå et numerisk anslag av energiforandringen ΔE i ligning 1 er det nødvendig med tilnærmede verdier for overflateenergien som inngår. Overflateenergi for faste stoffer er ikke lett tilgjengelige. Imidlertid T_1 som er overflateenergien for stenoverflaten inngår ikke i ligning 1 og påvirker således ikke energiforandringen som oppstår ved fortrenghning av oljen.

154643

8

T_2 overflateenergiene for petroleumoljer ligger generelt i området 30 erg eller mindre pr. cm^2 ved 25°C . T_3 som er overflatespenningen for vann er ca. 72. Ved innføring av disse og andre passende verdier i ligning 1 så oppnås følgende:

5
$$\Delta E = 72 - 30 - 2(25) + 30 = 22 \text{ erg /cm}^2$$

10 Dette indikerer en meget gunstig fri energiforandring for oljefortrengningsprosessen. I aktuell praksis vil det være forventet en enda mere gunstig fri energiforandring fordi det ovenfor var antatt at et usedvanlig stort volum olje ble fortrenget pr. flateenhet av stenen. Porestørrelser for naturlig oljesandavsetninger skulle indikere meget mindre volumer som også er ventet å koalisere, hvilket fører til en maksimal energiforandringsverdi når man ser bort fra arealet av olje-vanngrenseflaten for

$$-\Delta E_{\text{maks}} = 2(T_3 - T_2 - SP_{\text{owm}})$$

20 Under anvendelse av de tidligere anslåtte energiverdier så oppnås den følgende ligning:

$$-\Delta E_{\text{maks}} = 34 \text{ erg /cm}^2$$

25 Summarisk så oppnås det en fordelaktig total termodynamisk effekt i området 22 - 34 erg / cm^2 stenoverflate under fortrenkning av typiske oljer.

30 Imidlertid for å bestemme hvorvidt betingelsene som er vist i fig. 1B kan forløpe til den vist i fig. 1C må forandringen i den frie energi for dette trinn undersøkes. Hvis den ikke er negativ vil fortrenkningsprosessen stoppe ved tilstanden vist i fig. 1B hvor oljen vedhefter til stenen.

Ligning 2

35
$$\begin{aligned} -\Delta E_{\text{BC}} &= T_1 - 2 T_2 + T_3 - 2SP_{\text{TFSA}} - T_1 + T_2 + SP_{\text{TFSA}} \\ &= T_3 - T_2 - SP_{\text{TFSA}} \end{aligned}$$

Innføring av de tidligere anvendte typiske overflateenergier i ligning 2 i den følgende ligning:

$$-\Delta E_{BC} = 12 \text{ erg /cm}^2$$

- 5 Hvis det endelige olje-vanngrenseflateareal ignoreres vil dette bli 24 erg /cm². Disse resultater indikerer at termodynamikken generelt vil være sterkt i favør av fortrenningsprosessen i preferanse til midtstadiet som er vist i fig.1B.
- 10 De fleste petroleumreservoarer har en temperatur over 25°C, avhengig av dybde, formasjonens natur og muligens i en viss grad kjøleeffekten som følge av tidligere behandling. Overflate og grenseflateenergiene avtar med stigende temperatur, slik at den aktuelle frie energinedgang som kan forventes i 15 virkelige reservoarer vil være noe mindre enn de som er indikert ovenfor for en temperatur på 25°C, men da delnedgangen i overflate- og grenseflateenergiene med temperaturen er like vil den frie energinedgang forbli positiv.
- 20 Sammensetningene som er funnet å være en effektiv TFSA ved utøvelse av foreliggende opppfinnelse har de følgende egenskaper:
1. Oppløselighet i vann og isooktan ved 25°C er mindre enn ca 1 volum-%,
 - 25 2. Oppløselighetsparameter ved 25°C ligger i området 6,9 - 8,5 med et foretrukket området på 7,0 - 7,9 og
 3. Utsprer seg på grenseflaten mellom destillert vann og raffinert mineralolje til å gi filmer 30 som har en beregnet tykkelse som ikke overstiger 20 Å (0,0020 µm) med et spredningstrykk på ca. 16 dyn/cm (0,016 Newton/m).
- 35 Produkter som tilfredsstiller disse krav er generelt organiske polymerer eller halvpolymerer med en midlere molekylvekt i området 800 - 30 000 og som har en struktur som tillater orientering på polare overflater med meget eller mest av alle elementene i molekylet i et tynt plan. For effek-

5 tivt å kunne bli absorbert ved olje-vann eller olje-sten-
grenseflater må de generelt inneholde bestanddeler som gir
dem en meget fordelt hydrofil og hydrofob karakter og dog
uten slike konsentrasjoner av enten hydrofile eller hydro-
fobe grupper til å gi vannoppløslighet eller oljeoppløslig-
het i den vanlige makroskopiske betydning. Blandingene
synes ikke å være påvirket av micelledannende forbindelser
på samme måte som detergenter, såper eller overflateaktive
midler slik som de tidligere anvendt i vandige flømmemidler.
10 De synes også å avvike fra tidligere anvendte overflate-
aktive midler idet deres innvirkning på olje-vanngrense-
flatespenningene som en funksjon av konsentrasjonen er be-
grenset. Selv om de sprer seg effektivt ved slike grense-
flater og danner tynne filmer med et spredningstrykk på opp-
15 til 35 - 40 dyn/cm så vil ytterligere større mengder av
TFSA har relativt liten effekt på grenseflatespenningen. I
motsetning til de tidligere anvendte overflateaktive midler
vil de foreliggende midler ha liten eller ingen tendens til
å stabilisere enten olje-i-vann eller vann-i-olje emulsjoner
20 når de anvendes i normalt anvendte mengder.

Ved foreliggende fremgangsmåte anvendes således et polyalky-
lenoksydaddukt, og det anvendte addukt er særpreget ved det
25 som er angitt i krav 1's karakteriserende del.

Ytterligere trekk ved fremgangsmåten fremgår fra kravene
3 - 6.

30 Enkelte ganger er de hydrofobe grupper store og inneholder flere atomer enn

- polare grupper i molekylet og inneholder minst to karbon-
atomer i hver slik gruppe og opp til så meget som 36 karbon-
atomer, selv om det aktuelle størrelsesforhold i stor grad
er avhengig av den hydrofile gruppes struktur. Vanligvis
5 vil de hydrofobe grupper inneholde 14 - 22 karbonatomer og
vil utvise en lineær eller arklignende konformasjon som til-
later en relativt flat orientering på overflatene.
- 10 Polare grupper bortsett fra hydrogenbindende er ikke ute-
lukket fra disse blandinger og kan i realiteten med hensikt
inngå i visse strukturer for å forbedre absorpsjon og tendens
til spredning på grenseflater. F.eks. kan kvartærnære am-
moniumgrupper som ikke er i stand til å danne hydrogenbin-
15 dinger forbedre spredning og grenseflateabsorpsjon i visse
anvendelser som følge av deres høyioniserte form hvilket bi-
bringer kationisk karakter til molekyler hvori de finnes og
som følge av coulombsk avstøtende effekter kan forbedre
spredning i en film.
- 20 Generelt vil blandingen inneholde minst 2 hver av de nødven-
dige hydrofile (polare) og hydrofobe grupper pr. molekyl og
vanligvis vil inneholde mange flere av hver. De effektive
produkter må imidlertid besitte de egenskaper som er be-
25 skrevet ovenfor.
- Produktene som er funnet nyttige ved foreliggende fremgangs-
måte ligner produkter som er funnet effektive for å bryte
petroleumemulsjoner, men for de fleste anvendelser ved olje-
utvinning vil produktene ha en tendens til å bli noe mere
30 eller mindre hydrofobe enn de emulgatorer som anvendes for
vann-i-olje emulsjoner fremstilt fra formasjonen som skal
behandles. Imidlertid velges det aktuelle produkt for et
visst system best ved laboratorieforsøk, som vil bli beskre-
35 vet i det etterfølgende fremfor dets kjemiske likhet med de
emulgatorer eller andre overflateaktive midler som kunne ha
vært anvendt i systemet.

154643

12

Mens, som påpekt ovenfor, et effektivt TFSA kan avledes fra et vidt antall kjemiske reaktanter og kan inneholde mange forskjellige grupper eller enheter, så er det funnet at spesielt nyttige produkter er de som er beskrevet som å være

5 et polyalkylenoksydaddukt av en smeltbar, vannuoppløselig organisk syntetisk harpiks som er oppløselig i et aromatisk hydrokarbonoppløsningsmiddel, hvori nevnte harpiks har fra ca. 4 til ca. 15 fenolgrupper og et alkyl- eller cykloalifatisk substituert fenol-aldehydkondensat av et orto- eller

10 para-substituert fenol og et aldehyd, idet nevnte kondensat deretter ytterligere kondenseres med et alkylenoksyd som inneholder mindre enn ca. 5 karbonatomer i en mengde lik minst ett mol alkylenoksyd pr. fenolenhet i nevnte harpiks. Disse addukter må utvise de fysikalske egenskapsparametere som er

15 angitt ovenfor.

Disse blandinger er omhyggelig beskrevet i US-patent nr. 2.499.365. Disse blandinger omfatter også materialer hvori mindre enn en eller to alkylenoksydenheter kan omsettes med

20 hver reaktive strukturelle gruppe i utgangsharpiksen.

Den mest vanlige harpiks er en alkyl- eller cykloalifatisk substituert fenol-aldehydharpiks fremstilt ved å kondensere en orto- eller para-substituert fenol med et aldehyd, men vanligst med formaldehyd eller en formaldehydkilde, slik som

25 paraformaldehyd eller trioksan, under svakt alkaliske eller sure betingelser for å gi en smeltbar og xylen-oppløselig polymer med lav eller moderat molekylvekt og som typisk vil inneholde 4 til 12 fenolgrupper. Denne

30 harpiks kondenseres deretter, vanligvis med en alkalikatalysator, med et alkylenoksyd eller en blanding av alkylenoksyder med 4 eller færre karbonatomer og eksemplifisert ved etylenoksyd, propylenoksyd, butylenoksyd, glycerylklorhydrin, epiklorhydrin og glycidol.

35 For å være egnet for anvendelse ved foreliggende fremgangsmåte må tilsetning og kondensasjon av oksyd ikke utføres til et punkt hvor det dannes vann-oppløselige produkter. Hvor etylenoksyd kondenseres alene med harpiksen vil den ut-

- gjøre mellom et og fem ganger antallet fenolgrupper i harpiksen. Den aktuelle mengde vil variere med størrelsen av alkyl- eller cykloalkylengruppen knyttet til fenolringen så vel som, tilsynelatende, med sammensetningen og egenskapene for oljen,
- 5 vannfasen og stenformasjonen som vil være aktuelle ved utøvelse av fremgangsmåten.

- Når propylen eller butylenoksyder eller blandinger av en eller flere av disse med etylenoksyd kondenseres med fenol-
- 10 harpiksmellomproduktet kan generelt i en større mengde slike oksyder omsettes uten å føre til ekstremt polare, vannoppløslige produkter. I motsetning til dette kan mengden av epiklorhydrin eller glycerolklorhydrin som kondenseres uten dannelsen av midler som ikke tilfredsstiller oppløslig-
- 15 hets og grenseflatespredningsbetingelsene, som definert ovenfor, være noe lavere.

- På en oppløsningsmiddelfri vektbasis vil mengden av alkyleneoksydet eller blandinger av oksyder som kondenseres med har-
- 20 piksen ligge i området fra ca. 1 del oksyd til ca. 10 deler harpiks og opp til 1 - 5 og 3 - 1. Det ferdige produkt bør inneholde minst 1 mol alkyleneoksyd pr. fenolgruppe i harpiksen.

- 25 Alle sluttforbindelsene som er nyttige ved foreliggende oppfinnelse må tilfredsstille de tidligere angitte egenskaper:

1.

- Oppløslighet i vann og isooktan ved ca. 25°C er mindre enn
- 30 ca. 1 volum-%.

- Oppløslighetsforsøk kan utføres ved å innføre en prøve på 1 ml (eller vekten av det faste produkt beregnet til å ha et volum på 1 ml) i en målesylinder av den type som kan luk-
- 35 kes med en slepet propp. 100 ml vann innføres i målesylinderen og denne lukkes og nedsettes i et vannbad ved 25°C inntil termisk likevekt er nådd, hvorefter målesylinderen

154643

14

fjernes og rystes kraftig i 1 min. Sylindren returneres til badet i ytterligere 5 t., hvorefter rysteprosedyren gjentas. Deretter settes sylindren tilbake i badet og får henstå rolig i 1 h. Innholdet i sylindren undersøkes om-
5 hyggelig og enhver tåkethet eller opasitet av væskefasen eller tilstedeværelse av sediment eller uoppløst materiale i sylindren indikerer at produktet tilfredsstiller behovene med hensyn til oppløslighet i vann.

10 Isooktanoppløslighet bestemmes på tilsvarende måte bortsett fra at det nevnte hydrokarbon anvendes i stedet for vann.

2.

Oppløslighetsparameteren (S.P.) ved ca. 25 °C ligger i området
15 6,9 - 8,5.

Fremgangsmåte ved bestemmelse av oppløslighetsparameter er vist i Joel H. Hildebrand, "The Solubility of Nonelectrolytes" tredje utgave, sidene 425 etc. Imidlertid kan en forenklet
20 fremgangsmåte som er tilstrekkelig nøyaktig for klassifisering av nyttige TFSA-produkter anvendes. Forbindelser med en

gitt oppløslighetsparameter er generelt uoppløslige i hydro-
25 karbon (ikke-hydrogenbindende) oppløsningsmidler med lavere oppløslighetsparameter. Derfor bør blandinger ifølge oppfinnelsen alle være oppløslig i et hydrokarbonoppløsningsmiddel med en oppløslighetsparameter på ca. 8,5 og uoppløslige eller ufullstendig uoppløslig i et oppløsningsmiddel
30 med en oppløslighetsparameter på ca. 6,8. Da oppløslighetsparameteren for blandinger av oppløsningsmidler er en additiv funksjon av volumprosentandelen av bestanddelene i blandingen kan prøveoppløsninger med den ønskede oppløslighetsparameter lett fremstilles ved eksempelvis å blande
35 benzen (S.P. 9,15) og isooktan (S.P. 6,85) eller perfluor-n-heptan (S.P. 5,7).

En blanding på ca. 72 deler benzen med ca. 28 deler isooktan vil gi et oppløsningsmiddel med S.P. på ca. 8,5 ved romtemperatur (ca. 25°C). Perfluor-n-heptan har en S.P. på 5,7 ved 25°C slik at en blanding av 68 deler av dette oppløsningsmiddel med 32 deler benzen gir et oppløsningsmiddel med en S.P. på 6,8 eller isooktan med S.P. 6,85 kan anvendes.

Når 5 ml av blandingen som er nyttig ved utøvelse av foreliggende fremgangsmåte blandes med 95 ml av 8,5 S.P. oppløsningsmiddel ved romtemperatur bør en klar oppløsning erholdes. Når 5 ml av blandingen blandes med 6,85 S.P. oppløsningsmiddelet bør det erholdes en tåket blanding eller en som viser faseseparasjon. Oppløsningsmiddelblandinger med S.P. 7,0 og 7,9 kan fremstilles som beskrevet ovenfor og anvendes ved en tilsvarende prøvemethode.

Ved tolking av oppløslighetsparameteren eller andre prøver bør det tas hensyn til at ved fremstilling av polymerblandningene som er nyttige ved foreliggende oppfinnelse består det erholdte sluttprodukt ikke av et enkelt materiale eller forbindelse men en kogenerisk blanding av produkter erholdt som en rekke produkter av molekylvekter fordelt rundt en midlere molekylvekt og kan til og med inneholde små mengder av utgangsforbindingene som anvendes ved fremstillingen.

Som et resultat av dette vil ved utførelse av oppløslighets- og oppløslighetsparameterforsøk en meget svak tilstedeværelse av tåkethet eller mangel på absolutt klarhet ikke tolkes som et bestått eller ikke-bestått resultat. Hensikten med forsøket er å sikre at hoveddelen av den kogeneriske blanding, eksempelvis 75 % eller mere tilfredsstiller kravene. Når resultatet er tvilsomt kan oppløslighetsforsøkene utføres i sentrifugerør for å tillate en rask etterfølgende faseseparasjon ved sentrifugering hvorefter separert ikke-oppløsningsmiddelfasen kan fjernes og eventuelt oppløsningsmiddel i dette kan avdampes og den aktuelle vekt eller volumet av den separate fase kan bestemmes.

3.

Produktet bør spres på grenseflaten mellom destillert vann og raffinert mineralolje til å danne filmer med en tykkelse som ikke er større enn 20 Å ($0,0020 \mu\text{m}$) ved et filmtrykk på ca. 16 dyn/cm.

- Egnede fremgangsmåter for bestemmelse av filmtrykk er vist i N. K. Adam, "Physics and Chemistry of Surfaces", tredje utgave, Oxford University Press, London, 1941, sidene 20 etc. og C. M. Blair, Jr., "Interfacial Films Affecting The Stability Of Petroleum Emulsions", Chemistry and Industry, 1960, sidene 538 etc. Filmtykkelsen kan beregnes utfra den forutsetning at alt av blandingen forblir i området ved grenseflaten mellom olje og vann på hvilket produktet eller en oppløsning av dette i et flyktig oppløsningsmiddel er påført.

- Da spredningstrykket er numerisk likt med forandringen i grenseflatespenningen som følge av filmens spredning kan denne lett bestemmes ved å utføre grenseflatespenningsmålinger før og etter tilsetning av en kjent mengde TFSA til grenseflaten ved kjente arealer.

- Alternativt kan man anvende en grenseplatefilmvekt av Langmuirtypen, slik som beskrevet av J.H. Brooks og B.A. Pethica, Transactions of the Faraday Society, 1964, sidene 208 etc. eller ved hjelp av andre metoder som er anerkjent for slike grenseflatetrykkbestemmelser.

- Ved bestemmelse av grenseflatespredningstrykket for TFSA-produktene er det foretrukket å anvende som oljefase en relativt tilgjengelig og reproducerbar olje, såsom klar raffinert mineralolje. Slike oljer er avledet fra petroleum og er behandlet med svovelsyre og andre midler for å fjerne ikke-hydrokarboner og aromatiske bestanddeler. Typisk for slike oljer er "Nujol" som selges av Plough, Inc. Denne olje har en densitet i området 0,85 - 0,89 og har vanligvis en oppløslighetsparameter i området 6,9 - 7,5. Et antall lignende oljer med større eller mindre densitet og viskositet er kommersielt tilgjengelige fra kjemikalieforhandlere og apotek.

Andre i det vesentlige alifatiske eller nafteniske hydrokarboner med liten flyktighet er like velegnede og vil gi tilsvarende verdier for spredningstrykket. Egnede hydrokarbonoljer er tilgjengelige som raffinert "white oils", "tekstils-
5 smøremidler", "paraffinolje" og lignende. Ofte kan disse inneholde meget små mengder α -tokoferol (vitamin E) eller andre oksydanter som er oljeoppløslige og vil ikke påvirke spredningsmålingene.

- 10 Forbindelser egnet for utøvelse av foreliggende oppfinnelse fremstilles ved å omsette formaldehyd eller en forbindelse som nedbrytes til formaldehyd under reaksjonsbetingelsene, eksempelvis paraformaldehyd og trioksan og et difunksjonelt, med hensyn til omsetning med formaldehyd, alkylfenol som av
15 økonomiske hensyn kan være en råblanding av alkylfenoler, og hvor reaktantene oppvarmes til $100^{\circ} - 125^{\circ}\text{C}$ i nærvær av en liten mengde sur katalysator, såsom sulfaminsyre eller saltsyre, eller eventuelt i nærvær av en alkalisk katalysator såsom natriumhydroksyd eller natriummetylat og for-
20 trinnsvise under i det vesentlige vannfrie betingelser, bortsett fra vann som dannes under reaksjonen. Det vandige destillat som dannes oppsamles og fjernes fra reaksjonsblandingen. Etter flere timers oppvarming til temperaturer litt over vannets kokepunkt, blir massen viskøs og får avkjøle
25 til $100 - 105^{\circ}\text{C}$. På dette tidspunkt kan en aromatisk hydrokarbonfraksjon såsom xylen tilsettes og oppvarmingen gjenopptas. Ytterligere vandige destillater vil begynne å dannes og oppvarmingen fortsettes i ytterligere et antall timer inntil ca. 1 mol vandig destillat pr. mol formaldehyd har
30 destillert av. Xylen eller et annet hydrokarbon som kan destilleres med vann kan føres tilbake til reaksjonsmassen. Temperaturen ved slutten av reaksjonen når $180 - 250^{\circ}\text{C}$. Produktet får avkjøle til å gi et fenolformaldehyd kondensasjonsprodukt i et aromatisk oppløsningsmiddel.

- Molekylvekten for disse mellom kondensasjonsprodukter kan ikke lett fastlegges med sikkerhet, men det er antatt at i de anvendte harpikser så vil disse inneholde 4 - 15, fortrinnsvis 4 - 6 fenolgrupper pr. harpiksmolekyl. Oppløsligheten av kondensasjonsproduktet i et hydrokarbonoppløsningsmiddel vil indikere at harpiksen er en lineær eller arklignende polymer, hvilket adskiller den fra de mere vanlige fenolformaldehydharpikser av den uoppløslige fornettede type.
- Etter at fenolformaldehydmellomproduktet er fremstilt er det neste trinn oksyalkylering av kondensasjonsproduktene med alkyleneoksyd. Dette oppnås ved å blande fenolformaldehydkondensasjonsmellomproduktet, slik det er eller oppløst i et aromatisk oppløsningsmiddel med en liten mengde av en egnet katalysator, vanligvis kaliumhydroksyd eller natriumetylen i en autoklav. Kondensasjonsproduktet oppvarmes til over 100°C og etylenoksyd, propylenoksyd eller blandinger av to eller tre av disse oksyder, enten som en blanding eller en påhverandre tilsetning av en av oksydene innføres i autoklaven inntil det oppstår et trykk i området 5 - 7 kp/cm².
- Reaksjonsblandingen oppvarmes gradvis inntil en eksoterm reaksjon begynner. Den eksterne varmetilførsel fjernes og alkyleneoksyd eller oksydblanding tilsettes i en slik mengde at temperaturen bibeholdes ved 130 - 160°C ved et trykk i området 2 - 7 kp/cm². Etter at alt alkyleneoksydet er tilsatt holdes temperaturen i ytterligere 10 - 20 min. for å sikre en i det vesentlige fullstendig omsetning av alkyleneoksydet. Det erholdte produkt er alkyleneoksydadduktet av et alkylfenol-formaldehyd kondensasjonsprodukt hvori vektforholdet av oksyd til kondensasjonsproduktet (regnet på oppløsningsmiddel fri basis) ligger i området 1:10 til 10:1, fortrinnsvis i området 1:5 til 3:1 og inneholder minst 1 mol alkyleneoksyd pr. fenolgruppe i harpiksen.

Oppfinnelsen illustreres ytterligere i de følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

P-nonylphenol anvendes som alkylphenolen for å gi en harpiks ifølge fremgangsmåten beskrevet foran under anvendelse av en liten mengde dinonylphenolsulfonsyre som katalysator. Etter fullendelse av den harpiksdannende reaksjon nøytraliseres syren med vandig KOH og et overskudd på ca. 0,2% KOH tilsettes ytterligere. Vann fjernes ved oppvarmning under vakuum i 1 h, hvorefter karet lukkes og en blanding av like vektmengder propylen og etylenoksyd tilsettes derpå i en mengde tilsvarende tre ganger vekten av nonylphenol-formaldehydharpis (regnet på oppløsningsfri basis), og tilsetningen utføres ved et trykk på ca. $2,8 \text{ kp/cm}^2$ i løpet av en periode på 3 timer. Produktet oppfyller de tre kriterier som er angitt foran for å påvise og bestemme utnyttelsen ved foreliggende oppfinnelse.

EKSEMPEL 2

I en 1500 l's rustfri stålautoklav, utstyrt med dampoppvarmings- og kjølespiraler, omrører, tilbaketilbake, og utførselskondensatorer, dampvakuumstråler og innførselsrørledninger ble innført:

Høyt kokende aromatisk oppløsningsmiddel	2 360 kg
Paraformaldehyd	54 kg
Para-tertiær amylphenol	2 087 kg

Etter oppvarmning til 55°C under omrøring ble 31 kg 50%ig vandig natriumhydroksydoppløsning innført. En svak eksoterm reaksjon fant sted. Kondensatoren ble åpnet til en dekanter og dampstrålen ble aktivert og et vakuum på 66 cm kvikksølv ble holdt i karet i 2,5 timer, mens temperaturen ble gradvis hevet til 165°C . På dette tidspunkt var harpiksdannelsen i det vesentlige fullstendig.

Etter ytterligere ble innført 68 kg 50%ig natriumhydroksyd og fullt vakuum anvendt under ytterligere oppvarmning i 1 time. Karet ble deretter lukket, avkjølt til 135°C og deretter ble innført:

Etylenoksyd, 1 383 kg med en tilførselshastighet som holdt temperaturen på ca. $125\text{--}130^{\circ}\text{C}$.

154643

20

Aromatisk oppløsningsmiddel, 1 360 kg, ble deretter tilsatt og satsen ble kjølt og fylt i tønner.

- 5 Valg av det TFSA-produkt for anvendelse innen et gitt felt kan best bestemmes ved laboratorieprøvemetoder som er funnet å være av indikativ verdi for andre forsterkede utvinningssmetoder. Omtale av slike forsøksmetoder finnes bl.a. i "Oil-in-Water Emulsions and Their Flow Properties in Porous Media" (C. D. McAuliffe, Journal of Petroleum Technology), 10 Juni 1973, s. 727, etc.) og i US-patent nr. 3.163.214.

- Av slike prøvemeter er en som er funnet nyttig ved valg av passende TFSA en som innbefatter bestemmelse av oljefortrengningseffektiviteten fra behandlede oljeinnholdende stenkjer- 15 ner i det nedenfor beskrevne utstyr. Et rør av glass eller transparent polymetakrylatester med en indre diameter på ca. 3,5 cm og en lengde på ca. 45 cm og forsynt med tilførselsforbindelser og passende ventiler i hver ende. Røret monteres vertikalt i et stativ i et luftbad forsynt med vifte, 20 varmeelementer og termostat som tillater valg og bibeholdelse av temperaturer i området 25 - 130°C.

- For å velge den mest effektive TFSA for anvendelse i en gitt 25 oljeformasjon fremskaffes prøver av olje, den oljeprodukerende stenformasjon og vannet som skal anvendes ved flømmeoperasjonen. Stenformasjonen ekstraheres med toluen for å fjerne olje, tørkes og males deretter i en kulemølle til et punkt hvor en større prosentandel passerer en 40 mesh-sikt. 30 Fraksjonen mellom 60 mesh og 100 mesh bibeholdes. De ovenfor beskrevne rør fjernes fra luftbadet, åpnes og etter innføring av glassullfilter i den nedre ende pakkes røret med den malte stenformasjon. Det bankes forsiktig på røret fra tid til annen under fyllingen for å sikre en tett pakking og 35 inspiseres visuelt for å sikre fravær av hulrom.

Røret føres deretter tilbake i luftbadet, forbindes med tilførselsrøret og temperaturen justeres til temperaturen i

oljeformasjonen og olje fra slik formasjon tilføres langsomt gjennom bunntilførselsrørledningen fra et kalibrert reservoar i en mengde akkurat tilstrekkelig til å fylle den pakke-

5 ede stenplugg i røret. Dette volum bestemmes fra det kalibrerte reservoar og betegnes som "Porevolum" og er det volum olje som er akkurat tilstrekkelig til å fylle porene eller hulrommene i den pakke-

Deretter lukkes røret og hensettes i luftbadet ved den valgte temperatur for en tidsperiode fra 1 til opptil 5 døgn for

10 å etablere likevekt mellom den malte stenformasjon og oljen med hensynt til absorpsjon av oljebestanddelene på stenen og senking av grenseflatespenningen. Tiden for å tillate oppnåelse av likevekt kan varieres vidt. Ved høyere temperaturer er tiden nødvendig for å oppnå likevekt sannsynlig-

15 vis redusert. Vanligvis for sammenlignende forsøk anvendes tre døgn for å elde olje-stenpluggen. Resultatet av denne fremgangsmåte simulerer meget nær arbeidet med virkelige kjerner av oljeinnholdende sten.

20 Olje- og vannprøvene som skal anvendes for forsøksformål holdes fortrinnsvis under en inert gass så som meget ren nitrogen og utelukkes fra kontakt med luft under alle manipuleringer for å forhindre oksydasjon av oljen og en samtidig innføring av tilsynelatende polare, overflateaktive bestanddeler i denne. På dette tidspunkt vil sten-oljesystemet simulere den opprinnelige oljeformasjon før primærproduksjonen av olje igangsettes og følgelig også lenge før en sekundær vannflømmeoperasjon.

30 Den øvre tilførsel til røret forbindes med prøvevannet som anvendes ved flømming av oljeformasjonen og ved hjelp av en injeksjonssprøyte eller tilsvarende liten positiv fortrenningspumpe pumpes vannet inn i sandlegemet fra toppen for å

35 fortrenge fluida ut av bunnrørforbindelsen til et kalibrert reservoar. Pumpehastigheten justeres slik at det simulerer strømningshastigheten for flømmevannet i en aktuell operasjon, hvilket vanligvis vil ligge i området 1 til 50 cm/døgn. Pumpen holdes ved denne hastighet inntil flere porevolumer

40 vann er pumpet gjennom sanden.

- Volumene av fluida oppsamlet i reservoaret måles og de relative mengder av olje og vann fortrengt fra stenprøven bestemmes og nedtegnes. Av spesiell interesse er volumet av fortrengt olje i forhold til det originale porevolum. Denne informasjon kan betraktes som en indikasjon på prosentandelen av opprinnelig tilstedeværende olje som kan erholdes eller produseres ved naturlig vannfortrengning etter boring av en brønn i en stenformasjon etter den primære produksjon.
- 10 Etter dette trinn pumpes langsomt gjennom pluggen flere porevolum vann inneholdende TFSA-blandingen som skal undersøkes. Volumene av ytterligere olje og fortrengt vann bestemmes. Alternativt kan TFSA-blandingen oppløses i et relativt lite volum av et organisk oppløsningsmiddel eller emulgeres i et
- 15 relativt lite volum vann og deretter pumpes inn i pluggen hvorefter flere porevolum flømmes gjennom. Typisk når en slik initial "slug" av TFSA innføres kan dette inneholdes i et væskevolum tilsvarende 1 til 100% av porevolumet, men mest vanlig vil det være i et "slug" volum på 10 til 50% av
- 20 porevolumet.
- Etter dette endelige fortrengningsstrinn bestemmes produsert olje og vann ved å sammenligne mengden av oljen erholdt ved denne ytterligere injeksjon av vann inneholdende eller som
- 25 er foreløpet med en oppløsning av TFSA med den samme mengde erholdt med det samme volum vann som ikke inneholder TFSA så kan man bestemme effektiviteten av den spesielle TFSA-blanding som anvendes for å fremme gjenvinning av ytterligere olje i forhold til det som erholdes ved ordinær vannflømming alene.
- 30

EKSEMPEL 3

I en 1 500 l's reaktor slik den i eksempel 2 (kar nr. 1) ble innført:

35	Kommersielt blandete xylener	817 kg
	p-nonylfenol	1 089 kg
	p-tertiært butylfenol	726 kg
	Dodecylbenzensulfonsyre	9 kg

154643

23

I et separat mindre rustfritt stålkar (kar nr. 2) utstyrt med en effektiv omrører, oppvarmingsspiraler og et pumpesystem som tillater overføring av innholdet til 1 500 l's reaktoren ble innført:

5	Kommersielt blandete xylener	1270 kg
	Dodecylbenzensulfonsyre	4 kg
	Paraformaldehydflak	386 kg

Under kraftig omrøring ble innholdet i kar nr. 2 og oppvarming til en temperatur på ca. 75°C, vann tilsatt i en mengde på 272 kg. Omrøring og oppvarming til en temperatur på 75°C ble fortsatt for å gi en hvit, kremaktig ensartet oppslemning.

Innholdet i kar nr. 1 ble bragt til ca. 95°C og oppslemningen i kar nr. 2 ble langsomt pumpet inn i kar nr. 1, under omrøring av begge. Temperaturen i kar nr. 1 ble opprettholdt ved ca. 95°C - 105°C enten ved kontroll av hastigheten for oppslemningstilsetning eller hvis nødvendig ved oppvarming.

Etter at oppslemningstilsetningen var fullendt ble temperaturen for innholdet i kar nr. 1 langsomt hevet til ca. 150°C og vann ble destillert av ved hjelp av vannavskiller. Etter at utvikling av vann opphørte ble temperaturen ytterligere hevet langsomt til ca. 205°C og holdt tilstrekkelig lenge til å avdrive ca. 68 kg av de blandede xylenopløsningsmidler.

Etter fjerning av xylenet ble temperaturen senket til ca. 135°C og 22,7 kg flakformet, 91% 's kaliumhydroksyd ble tilsatt til innholdet under omrøring. Kondensatoren ble deretter forbundet til et vakuumsystem og oppvarming ble fortsatt i 1 time, idet et vakuum på 66 cm kvikksølv eller mer ble opprettholdt.

Karet ble derpå lukket og den følgende blanding ble langsomt innført fra et separat kar:

35	Etylenoksyd	3 000 kg
	propylenoksyd	952 kg

En svak eksoterm reaksjon fulgte hvilket tillot opprettholdelse av en temperatur på fra 135 - 155°C under den blandete

154643

24

oksydtilsetning. Etter at tilsetning av oksyder var fullendt fikk temperaturen synke til 125°C og innholdet holdt under vakuum i 1 time for å fjerne alle spor av uomsatte oksyder. Vakuomet ble deretter fjernet, produktet fikk avkjøle seg og ble til slutt fylt i 198 liters ståltønner.

Prøver av produktet etter fjerning av xylenoppløsningsmidlet viste at det var uoppløselig inntil 1% i både destillert vann og isooktan. Når spredt på grenseflaten mellom "Nujol" og destillert vann ved 25°C ga dette produkt et filmtrykk på 20 dyn pr. cm ved en beregnet tykkelse, under forutsetning av at hele det tilsatte produkt forble på grenseflaten, på 12,5 Ångstrøm. Produktet hadde en oppløselighetsparameter på 8,2, bestemt ifølge fremgangsmåten beskrevet foran.

15

EKSEMPEL 4

En kjerne fra et oljeproduserende felt i Ranger, Wilmington, Cal. ble malt og pakket som beskrevet ovenfor. Olje fra det samme felt ble anvendt for å mette den malte sten etter at denne var holdt i to dager ved 50°C. Porevolumet ble funnet å være 121 ml. Tre porevolum vann som anvendes i dette felt for flømming av sonen ble pumpet gjennom volumet og fortrengt olje bestemt. Dette ble kalt "primær" produksjon.

0,1 ml av produktet ifølge eksempel IV ble deretter dispergert ved kraftig omrøring i 0,2 porevolum vann som langsomt ble pumpet inn i stenen og deretter etterfulgt av 3,8 porevolum vann som ikke var tilsatt TFSA-midlet. Pumpingen skjedde med en hastighet slik at injeksjonen ble ferdig i løpet av 30 h. Ytterligere olje produsert ved dette trinn betegnes som "sekundær" produksjon og ble nedtegnet.

Et forsøk som i alle henseende var likt det som ovenfor beskrevet, bortsett fra at det ikke ble anvendt TFSA, ble utført. Forskjellen i oljevolum produsert i det første forsøk minus volumet produsert i det andre (blind) forsøk er et mål på den forøkte produksjon oppnådd ved anvendelse av TFSA-forbindelsen. De numeriske resultater av disse forsøk er vist i den etterfølgende tabell I. De endelige resultat-

er er vist som % forøkning av olje produsert på porevolumet av olje som opprinnelig var tilstede i stenkolonnen.

5 Resultatene av ytterligere forsøk under anvendelse av en annen TFSA blanding fremstilt som i eksempel 2, i et annet olje, vann og fjellsystem er også gjengitt i tabell 1.

10 Hvor TFSA blandingen ble innført i system i form av en emulsjon eller i oppløsning i et organisk oppløsningsmiddel, ble blind (sammenlignings) forsøket alltid utført med den samme mengde emulgeringsmiddel eller oppløsningsmiddel som det anvendt med TFSA blandingen for at virkningene av sistnevnte skulle kunne defineres klart.

15 Alle forsøk ble utført med utstyr og etter fremgangsmåten som ovenfor beskrevet, hvis ikke annet er indikert.

20 Anvendelse av passende valgt TFSA-blanding kan sees å tilveiebringe en signifikant forøkning i mengden av produsert olje i forhold til det som erholdes ved ordinær vannfløming.

154643

26

5

10

15

20

25

30

35

TABELL

Eksempel nummer	Anvendt TFSA	Anvendt mengde, ml	Innføringsmåte	Temperatur °C	Porevolum for primært vann	Porevolum for sekundært vann	Totalt porevolum	%-vis forøkning i produsert olje
-----------------	--------------	--------------------	----------------	---------------	----------------------------	------------------------------	------------------	----------------------------------

Forsøk med olje, vann og sten fra Wilmington, Calif.

blank	intet	-	-	50	121	3	4	24,3	-
5	Eks. 1	0,10	dispersjon	50	121	3	4	26,1	7,4

Forsøk med olje, vann og sten fra East Texas

blank	intet	-	-	70	125	3	3	56,3	-
6	Eks. 2	0,15	xylen-slug	70	125	3	3	74,3	40,0

EKSEMPEL 5

- Et apparat lik det beskrevet i eksempel 2 ble anvendt, bortsett fra at sylindrene som inneholder den malte formasjonssten bare var 34 cm lange. Kjernestenen på 60 til 100 mesh
- 5 ble fremstilt fra en kjerne fra Ranger Zone i Wilmington, Calif.. Det pakkete rør ble mettet med råolje fra Ranger-feltet og ble gjennomfuktet i 3 dager ved 65°C. Porevolumet ble funnet å være 90 ml.
- 10 Etter fukteperioden ble vann anvendt for flømming i Wilmington-feltet, oppvarmet til 65°C, langsomt pumpet gjennom kolonnen inntil to porevolumer (180 ml) vann var blitt injisert inn i kolonnen. Oljen utdrevet fra sandkolonnen ved denne fremgangsmåte ble samlet opp og målt sammen med vannet som
- 15 fulgte med. Oljeproduksjon opp til dette punkt simulerer produksjonens primær-fase.
- På dette tidspunkt ble 20 ml av en 0,025 %'ig dispersjon av produktet i eksempel 3 i flømningsvann langsomt pumpet inn i
- 20 kolonnen som en forbeholdende "slug". Denne oppløsning ble fremstilt ved å tilsette 5 ml av en 1%'ig oppløsning av produktet i eksempel 3 i 96%'ig isopropanol med 15 ml flømningsvann under kraftig omrøring.
- 25 Etter fullendelse av "slug"-oppløsningsinjeksjonen ble flømningsvann inneholdende 250 ppm av produktet i eksempel 3 injisert langsomt inn i kolonnen inntil totalt fem porevolumer (450 ml) vann, inklusive 20 ml "slug", var blitt pumpet inn i kolonnen.
- 30
- Opptegnelse ble gjort over fremstilt oljemengde som en funksjon av injisert vannvolum.
- Et nøyaktig identisk forsøk, i hvilket intet av produktet
- 35 i eksempel 3 ble anvendt, men isopropanol og vanlig flømningsvann erstattet "sluggen". Dette forsøk betegnes "blind".
- Ennå et ytterligere identisk forsøk ble utført, hvor det ikke-ioniske overflateaktive middel "Pluronic L-64" erstat-

154643

28

tet produktet i eksempel 3. "Pluronic L-64" er en blokk-kopolymer av propylen og etylenoksyd inneholdende ca. 45% etylenoksyd. Det er blitt anbefalt for anvendelse ved vannflømming for å forbedre den sekundære gjenvinning av petroleum.

- 5 Se f.eks. C.G. Inks and R.I Lahring, Journal of Petroleum Technology, 20, 1320 (1968).

"Pluronic L-64" er tydelig oppløselig i destillert vann inntil mere enn 1%, og danner klare, skumaktige oppløsninger.

- 10 Derfor består den ikke ettav de kritiske forsøk som er nødvendig for TFSA.

Hvert av disse tre forsøk ble utført in triplo, og resultatene for hvert ble gjengitt som gjennomsnitt og er angitt i tabell II.

15

20

25

30

35

Table 11 2[illegible]

154643

30

Det fremgår at "Pluronic L-64" kan ha en liten positiv virkning på oljeggjenvinning. Imidlertid produktet i eksempel 3 viste en meget vesentlig virkning ved oljeggjenvinning og denne virkning øker med mengden injisert vann.

5

Som indikert ovenfor kan TFSA blandingen innføres i vannflømmeprosessen på mange forskjellige måter. Den enkleste er kanskje kontinuerlig innføring med rask dispersjon, slik som kan oppnåes ved hjelp av en sentrifugalpumpe, inn i flømmingsvannet. Den nødvendige mengde vil variere med formasjonen som behandles, oljen og vannets karakter og den spesifikke TFSA-forbindelse som anvendes, men generelt vil mengden ligge i området 5 - 300 ppm av det injiserte flømmingsvann. Enkelte ganger hvor det forefinnes spesielt viskøse eller varmebestandige oljer med høyt asfalteninnhold eller hvor det møtes lavere reservoarstemperatur kan noe høyere konsentrasjoner anvendes, eksempelvis 500 - 2 000 ppm.

Et spesielt nyttig og effektivt middel for innføring av TFSA-blandingen i vannstrømmen er i form av en emulsjon. Komposisjonene kan generelt emulgeres ved hjelp av et av de mange kommersielt tilgjengelige emulgeringsmidler, enten kationiske, anioniske eller ikke-ioniske eller blandinger derav. Blandingene kan også innarbeides i micellære eller transparente emulsjoner med ekstremt liten partikkelstørrelse for injeksjon i vannstrømmen. Det tidligere omtalte US-patent nr. 2.356.205 viser mange micellære emulsjoner inn i hvilke TFSA-blandingene kan innarbeides ved relativt små forandringer i formuleringen.

30

I stedet for å innføre blandingen kontinuerlig i flømmvannet kan man ofte og med større effekt og lavere omkostninger innføre en høy konsentrasjon av forbindelsen i kun en del av behandlingstiden. Vanligvis utføres dette som en sats eller "slug" behandling tidlig i flømningsoperasjonens historie og som fortsettes i en tidsperiode som dekker 1 - 20% av den antatte totale injeksjonstid for vannet. Det kan forekomme at to eller flere satsbehandlinger kan anvendes.

35

Når "slug" eller satser anvendes vil konsentrasjonen av TFSA-komposisjonen som injiseres være høyere enn det som er tilfellet ved kontinuerlig injeksjon og konsentrasjonen vil meget generelt stå i et visst forhold mellom totalvolumet av vannet som skal injiseres og volumet av den innførte sats.

- 5 Generelt er det imidlertid funnet at resultater tilsvarende de som oppnås ved kontinuerlig behandling kan oppnås med mindre TFSA hvis det anvendes en tidlig eller "front end" sats.
- 10 I stedet for å innføre en vandig sats kan man injisere en oppløsning av TFSA i et egnet organisk oppløsningsmiddel. Slike oppløsningsmidler innbefatter hydrokarboner med oppløselighetsparametere like eller større enn de for det valgte TFSA, eksempelvis kan anvendes benzen, xylen, toluen, 15 visse aromatiske petroleumsfraksjoner, terpentin, tetralin og lignende. Alternativt kan anvendes mange polare eller halvpolare oppløsningsmidler. Tilfredsstillende oppløsningsmidler for de fleste TFSA-blandinger innbefatter heksanol, kresol, butanol, diisobutylketon, og blandinger av 20 slike oppløsningsmidler med hydrokarboner. Det er foretrukket å anvende oppløsningsmidler med relativt lav vannoppløselighet. Disse oppløsningsmidler er også generelt lettere tilgjengelig og billigere oppløsningsmidler å anvende. I visse anvendelser kan det være meget ønskelig å 25 innarbeide viskositetsforøkende midler i den organiske oppløsning av satsen for å sikre en bedre fordeling av fluidumet i formasjonen som flømmes og for å unngå overdreven penetrering i mere permeable eller "tyv" strata.
- 30 Effektive fortyknings- eller viskositetsforøkende midler innbefatter polybutylen, polyisopren, polyakrylsyreestere og andre høymolekylære polymerer som er oppløselige i organiske oppløsningsmidler.
- 35 Forbedringene i oljeggjenvinningen som det er mulig å oppnå ved anvendelse av TFSA-blandingene er ikke begrenset til vanlige vannflømmemetoder. Positiv forsterkning av resultatene er også oppnådd i forbindelse med såkalt "kjemisk" eller

"overflateaktive" vannflømmer, innbefattende polymerer eller "pusher floods", hvor vannoppløselige polymerer med høy molekylvekt er oppløst i vannet for å gi en høyere viskositet og forbedret fordeling, micellære flømmer, så som de
5 tidligere beskrevet, alkaliske flømmer, silikatflømmer, detergentflømmer, emulsjonsflømmer, aminflømmer og andre hvori oppløselige tilsetningsmidler er tilført flømmevannet.

I alle disse anvendelser vil konsentrasjonsområdet og anvendelseshastigheten for det valgte TFSA være omtrent som
10 for en enkel vannflømning. I de fleste av disse anvendelser vil anvendelse av "front end slug" behandling være ønskelig, muligens bortsett fra tilfeller for polymer- eller "pusher floods" hvor injeksjon av minst noe av polymeren før den
15 valgte TFSA kan være indikert av reservoarets karakteristika.

Generelt er det meget ønskelig å påbegynne anvendelser av TFSA-blandingen så snart som mulig etter at vannflømning, trykkvedlikehold eller andre vanninjeksjonsprogrammer påbegynnes. En tidlig kontakt mellom reservoaroljen og TFSA
20 fremmer oljeproduksjon ved naturlig så vel som kunstig vannpåvirkning.

Imidlertid da de fleste sekundære vannflømmeoperasjoner etterlater en større andel av oljen i de produserende strata er det ofte økonomisk mulig å utføre en andre vannflømmeoperasjon (tertiær gjenvinning) under anvendelse av foreliggende oppfinnelse for å gjenvinne ytterligere olje.
25

Andre varianter og kombinasjoner av den forsterkede gjenvinningsprosedyre som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse vil være åpenbar for en fagmann.
30

Det er eksempelvis kjent at det finnes store avsetninger av viskøs olje i de Forenede Stater, Venezuela og andre steder
35 i store grunne, kjølige sandformasjoner hvor det eksisterer liten reservoarenergi til å gi en strøm av olje til bore-

hullene. Slike formasjoner synes å ligge til rette for flømming med varmt vann som ytterligere kan gjøres mere effektiv ved tilsetning av passende valgt TFSA-blanding i henhold til oppfinnelsen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved utvinning av petroleum fra et under-
5 jordisk reservoar, ved å injisere i reservoaret en forut-
bestemt mengde av et polyalkylenoksydaddukt av en smeltbar,
vannuoppløselig organisk, syntetisk harpiks som er oppløse-
lig i et aromatisk hydrokarbonoppløsningsmiddel, hvor nevnte
10 harpiks har 4 til 15 fenolgrupper og er et alkyl-
eller cykloalifatisk substituert fenolaldehydkondensat av en
orto- eller parasubstituert fenol og et aldehyd, idet denne
kondensatharpiks derpå ytterligere er kondensert med et alky-
lenoksyd som inneholder mindre enn 5 karbonatomer i en
15 mengde lik minst en alkyleneoksydgruppe pr. fenolgruppe i har-
piksen, og eventuelt innføre i reservoaret et injeksjons-
medium for å presse petroleum gjennom og ut av nevnte reser-
voar, k a r a k t e r i s e r t v e d at kondensasjons-
produktet som anvendes ved 25°C: (a) er mindre enn 1 volum-%
20 oppløselig i vann og i isooktan; (b) har en oppløselighets-
parameter innen området 6,9-8,5; og (c) sprer seg på grense-
flaten mellom destillert vann og raffinert mineralolje for å
gi en film med en tykkelse ikke større enn 20 Ångstrøm ved
et filmtrykk på 16 dyn pr. cm, og vektforholdet oksyd til
25 kondensasjonsprodukt i en oppløsningsmiddelfri tilstand er
mellom 1 til 10 og 10 til 1.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det anvendes mellom 1 og 5 etylenoksydgrupper i poly-
30 alkyleneoksydadduktet pr. fenolgruppe i harpiksen.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det som harpiks anvendes et alkylfenol-formal-
35 dehydkondensat.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at kondensatharpiksen ytterligere er kondensert med
alkyleneoksyd i oppløsningsmiddelfrie omgivelser.

154643

35

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det anvendes et alkyleneoksyd valgt fra gruppen av
etylenoksyd, propylenoksyd eller butylenoksyd.

5 6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det anvendes oksyd og kondensasjonsprodukt i et
vektforhold på mellom 1:5 og 3:1.

10

15

20

25

30

35

154643

Fig. 1A

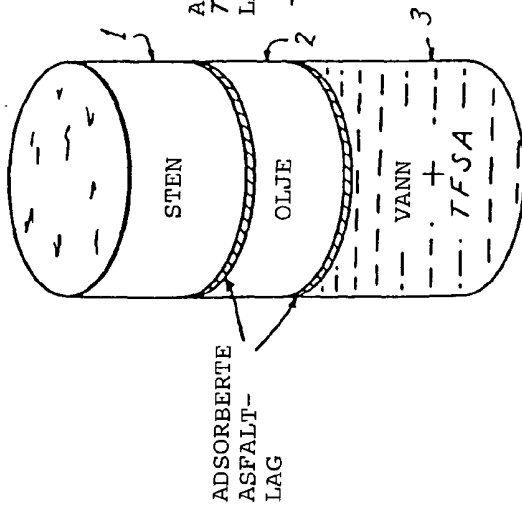


Fig. 1B

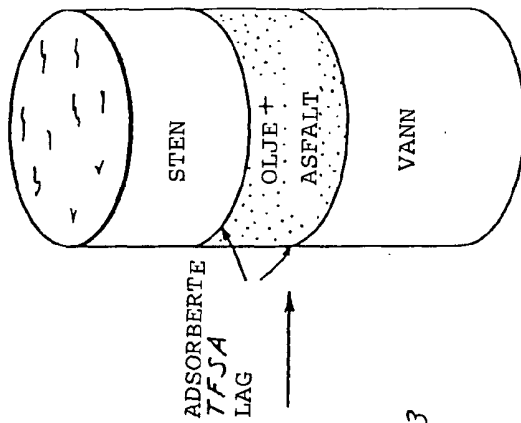


Fig. 1C

