



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314202**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

E 21 B 33/138

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19983071	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1998.07.02	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1998.07.02	(30) Prioritet	1997.07.03, US, 887870
(41) Alm. tilgj.	1999.01.04		
(45) Meddelt dato	2003.02.10		
(71) Patenthaver	Halliburton Energy Services Inc, P O Box 1431, Duncan, OK 73536-0431, US		
(72) Oppfinner	Gary P Funkhouser, Duncan, OK 73533, US		
	Keith A Frost, Duncan, OK 73533, US		
(74) Fullmektig	Zacco Norway AS, 0106 Oslo		

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for tetting eller plugging av en underjordisk sone**

(56) Anførte publikasjoner GB A 2226066, DE 1239679, US 5358051, US 5048607

(57) Sammendrag

Forbedrede fremgangsmåter og sammensetninger for utførelse av brønnkompleterings- eller hjelpeprosedyrer i underjordiske soner som har temperaturer under ca. 21°C eller over ca. 77°C. Fremgangsmåtene omfatter hovedsakelig trinnene med innføring i sonen av en vandig oppløsning av en polymeriserbar monomer, en polymerisasjonsinitiator og en lavtemperatur-polymerisasjonsaktivator eller en høytemperatur-polymerisasjonsinhibitor. Deretter gis den polymeriserbare monomeren anledning til å polymerisere i sonen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører generelt brønnkompletterings- og hjelpeprosedyrer inkludert reduisering av den uønskede strømmen av vann fra underjordiske soner, mer spesielt fremgangsmåte for tetting eller plugging av en underjordisk sone ved bruk av forbedrede polymersammensetninger.

5 Hittil har det blitt benyttet tetningssammensetninger i underjordiske brønnkompletterings- og hjelpeoperasjoner. F.eks. har det blitt benyttet tetningssammensetninger i brønnkompletteringsoperasjoner hvorved fôringsrør og forlengelsesrør forsegles i brønnhull. Ved utførelse av slike operasjoner blir en tetningssammensetning pumpet inn
10 i ringrommet mellom brønnhullets vegger og de utvendige overflatene til en fôringsrørstreng eller fôringsrør anordnet deri. Tetningssammensetningen gis anledning til å gældannes eller herde i ringrommet og derved danne en ringformet tetningsmasse deri. Ved hjelpeoperasjoner som utføres i brønner blir tetningssammensetninger benyttet for å tette hull eller sprekker i fôringsrør og forlengelsesrør og i tetningsmassene som holder
15 fôringsrørene og forlengelsesrørene i brønnhull.

Olje- og gassbrønner produserer ofte vann i tillegg til de ønskede hydrokarbonene. Dersom forholdet for produsert vann til produserte hydrokarboner fra en brønn er relativt lavt, kan det produserte vannet separeres fra hydrokarbonene og deponeres på en måte
20 som ikke gjør operasjonen av brønnen uøkonomisk. Dersom imidlertid ukontrollerte store mengder vann produseres i tillegg til hydrokarboner fra en brønn, gjør kostnadene for pumping, håndtering, lagring og deponering av det produserte vannet den fortsatte drift av brønnen ofte uøkonomisk.

25 Hittil har det blitt utviklet og benyttet polymere sammensetninger som danner polymeriserte og tverrbundede impermeable masser i brønnkompletterings- og hjelpeoperasjoner. F.eks. har polymere sammensetninger hittil blitt benyttet for å redusere eller stoppe strømmen av vann fra en underjordisk sone som gjennomtrenges av en brønn. Slike sammensetninger innføres i en underjordisk vannproduserende sone og påvirkes
30 til å polymerisere og tverrbindes deri hvorved en stabil gel som reduserer eller stopper vannstrømmen fra sonen dannes deri. US-patenter nr. 3,334,689 og 3,490,533, begge til McLaughlin, beskriver polymeriserbare monomeroppløsninger inneholdende en polymerisasjonskatalysator for injeksjon i underjordiske soner. Oppløsningene polymeriseres og tverrbindes i sonene til dannelsen av stabile geler som reduserer sonenes vannpermeabiliteter og minsker eller stopper strømmen av vann derfra.
35

I GB 2 226 066 beskrives sammensetningen av polymeroppløsninger for plugging av formasjoner i dype brønner. Pluggingen ved *in situ* geldannelse ved forhøyet temperatur oppnås ved å injisere polymeroppløsninger bestående av vinyl- eller akrylbaserte monomerer i konsentrasjoner på 1-60 vol.-% kombinert med polymerisasjonsinitiatorer i konsentrasjoner på 0,2-3 vekt-% og polymeriseringsinhibitorer i konsentrasjoner på 0,03-0,8 vol.-% for å forsinke polymeriseringsprosessen inn i formasjoner.

DE 1 239 679 beskriver en fremgangsmåte for inhibering av polymerisasjonen av akrylamidoppløsninger ved tilsetning av N-nitrosfenylhydroksylamin som oppløsningsstabilisator henholdsvis polymeriseringsinhibitor.

US 5,358,051 beskriver en fremgangsmåte for *in situ* geldannelse i en underjordisk formasjon for å stoppe eller redusere vanninnstrømning fra en vannførende formasjon inn i et borehull. Det brukes polymeriserbare monomerer, til dels med tverrbindingsevne og blant annet 2,2'-azobis(2-metyl-N-(2-hydroksyetyl)propionamid) som azopolymerisasjonsinitiator. En polymeriseringsinhibitor brukes ikke i fremgangsmåten beskrevet i dette US-patentet.

US 5,048,607 omhandler en fremgangsmåte for å stenge av en permeabel vannførende formasjon under høyt trykk ved å injisere en emulsjon bestående av vann med oppløst monomer, et tverrbindingsmiddel, en polymerisasjonsinitiator og en reaksjonsinhibitor inn i formasjonen.

US-patenter nr. 5,335,726 og 5,358,051 beskriver fremgangsmåter for dannelse av polymere geler i underjordiske soner for å redusere eller stenge vannstrømmen derfra hvorved en monomer polymeriseres i formasjonen i nærvær av et tverrbindingsmiddel ved hjelp av en initiator valgt fra visse azoforbindelser. Anvendelsen av hydroksyomettede karbonylmonomerer er også beskrevet.

De vandige oppløsningene av monomer eller monomer og tverrbindingsmiddel og en polymerisasjonsinitiator har hittil blitt pumpet som oppløsninger av lav viskositet inn i underjordiske soner i hvilke kompletterings- eller hjelpeprosedyrer skal utføres. Oppløsningene av lav viskositet polymeriserer etter anbringelse hvilket resulterer i dannelsen av tettende geler i sonene.

Polymerisasjonen av monomeren som benyttes initieres ikke av de hittil anvendte polymerisasjonsinitiatorene og/eller forløper ikke ved en vesentlig hastighet inntil

oksygenindusert polymerisasjonsinhibering er overkommet. Dvs. en polymer oppløsninger inneholder oppløst oksygen som inhiberer polymerisasjonen av monomeren i oppløsningen inntil alt oksygenet er forbrukt. Tiden som skal til for initiatoren til å reagere med oksygenet som er tilstede i oppløsningen er kjent som "induksjonsperioden". Induksjonsperioden muliggjør anbringelse av den polymere oppløsningen i sonen som skal tettes eller plugges før polymerisasjon av oppløsningen hindrer at den strømmer inn i sonen.

Mens forskjellige polymerisasjonsinitiatorer slik som persulfater, peroksyder og azoforbindelser hittil har blitt benyttet, foretrekkes generelt azoforbindelser av den grunn at det er mindre sannsynlig at de forårsaker for tidlig geldannelse. Persulfater og peroksyder utsettes for for tidlig oksydasjon-reduksjon-aktivering når de kommer i kontakt med visse reduksjonsmidler slik som metallioner som vanligvis påtreffes i brønnrørelementer og lignende.

Ved utførelse av en kompletterings- eller hjelpeoperasjon ved anvendelse av en polymer sammensetning i en underjordisk sone som foreligger ved en høy temperatur, dvs. en temperatur over 77°C (170°F), vil azopolymerisasjonsinitiatorer relativt hurtig dekomponeres og utvikle frie radikaler som reagerer med oksygen ved en hastighet slik at oksygenet forbrukes i løpet av for kort tid. Dvs., oksygenet i den polymere sammensetningen oppbrukes for raskt hvorved den polymere sammensetningen ofte ikke kan bli pumpet inn i den ønskede underjordiske sonen før geldannelsen av den polymere sammensetningen finner sted.

Det er således behov for bruk av forbedrede polymere sammensetninger i en fremgangsmåte for utførelse av brønnkompletterings- og hjelpeoperasjoner hvorved de polymere sammensetningenes induksjonsperioder kan forlenges når sammensetningene benyttes i høytemperaturanvendelser.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte som anvender en forbedret polymersammensetning, for utførelse av brønnkompletterings- eller hjelpeprosedyrer ved lave eller høye temperaturer som tilfredsstiller de behov som er beskrevet i det ovenstående og overkommer manglene ved den tidligere teknikk.

De forbedrede polymere sammensetninger som anvendes i foreliggende oppfinnelse ved høytemperatur-brønnbetingelser omfatter hovedsakelig vann, en polymeriserbar monomer, en azopolymerisasjonsinitiator og en polymerisasjonsinhibitor som virker i fravær

av oksygen til å forlenge sammensetningens induksjonsperiode. Polymerisasjonsinhibitoren velges fortrinnsvis fra gruppen av fenotiazin og N-nitrosofenylhydroksylamin og dets salter.

- 5 Foreliggende forbedrede fremgangsmåte for tetning av en underjordisk høytemperatursone omfatter trinnene med innføring i den underjordiske sonen av en vandig oppløsning av en polymeriserbar monomer, en polymerisasjonsinitiator og en polymerisasjonsinhibitor som virker i fravær av oksygen, hvoretter den polymeriserbare monomeren får polymerisere i sonen.

10

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det derfor tilveiebrakt en fremgangsmåte for tetting eller plugging av en underjordisk sone som har en temperatur over 77°C (170°F), og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at den innbefatter trinnene:

- innføring i nevnte sone av en vandig oppløsning av en polymeriserbar monomer, en
 15 azopolymerisasjonsinitiator og en polymerisasjonsinhibitor som i fravær av oksygen virker til å forlenge oppløsningens induksjonsperiode; og
 den polymeriserbare monomeren får anledning til å polymerisere i nevnte sone hvorved det dannes en tettende eller pluggende gel deri.

- 20 Foretrukne og fordelaktige trekk ved denne fremgangsmåten fremgår fra de medfølgende krav 2-10.

- Utførelsen av brønnkompletterings- eller hjelpeoperasjoner i høytemperaturbrønner under anvendelse av polymere sammensetninger er vanskelig. F.eks., den ukontrollerte
 25 og uønskede strøm av vann fra underjordiske høytemperatursoner møtes ofte i dype brønner på land. Temperaturene som er involvert er ofte fra 77°C til 121°C, hvilket hittil har gjort behandlinger for redusering eller stopping av strømmen av vann vanskelig eller umulig. Dvs., når en polymer sammensetning inneholdende en azoforbindelse-initiator anvendes i en slik høytemperatursone, så vil azoforbindelse-initiatoren hurtig
 30 dekomponere og danne frie radikaler som reagerer med oksygen i høy hastighet. Dette vil igjen forårsake at oksygenet hurtig forbrukes hvorved geldannelse finner sted for hurtig og den polymere sammensetningen kan ikke pumpes i lang nok tid til å anbringe den i den ønskede underjordiske sonen. Dette problemet løses av foreliggende oppfinnelse som tilveiebringer en forbedret fremgangsmåte for utførelse av brønnkompletterings- og hjelpeoperasjoner ved høye temperaturer slik som stopping av uønskede
 35 underjordiske vannstrømmer hvorved pumpetiden for den polymere sammensetningen forlenges ved å inkludere en polymerisasjonsinhibitor i sammensetningen.

De forbedrede polymere sammensetningene for utførelse av brønnkompletterings- og hjelpeoperasjoner ved temperaturer over 77°C innbefatter som nevnt hovedsakelig vann, en polymeriserbar monomer, en azopolymerisasjonsinitiator og en polymerisasjonsinhibitor som virker i fravær av oksygen til å forlenge sammensetningens induksjonsperiode.

Vannet som benyttes for dannelse av de polymere sammensetningene kan være fra en hvilken som helst kilde forutsatt at det ikke inneholder et overskudd av forbindelser som på skadelig måte påvirker andre komponenter i sammensetningene. F.eks. kan vannet være ferskvann, sjøvann, saltoppløsning eller vann inneholdende forskjellige konsentrasjoner av et eller flere salter. Vannet er generelt tilstede i en polymer sammensetning ifølge oppfinnelse i en mengde i området fra 70 til 95 vekt-% av sammensetningen.

Det kan benyttes en rekke forskjellige vannoppløselige polymeriserbare monomerer i de polymere sammensetningene. Eksempler på slike monomerer inkluderer akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid, metakrylamid, 2-metakrylamido-2-metylpropansulfonsyre, 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre, N,N-dimetylakrylamid, vinylsulfonsyre, N,N-dimetylaminoetylmetakrylat, 2-trietylammونیumetylmetakrylatklorid, N,N-dimetylaminopropylmetakrylamid, metakrylamid, metakrylamidopropyltrimetylammونیumklorid, N-vinylpyrrolidon, vinylfosfonsyre og metakryloyloksyetyltrimetylammونیumsulfat og blandinger derav.

Ytterligere flere foretrukne monomerer inkluderer hydroksyetylakrylat, hydroksymetylakrylat, hydroksyetylmetakrylat, N-hydroksymetylakrylamid, N-hydroksymetylmetakrylamid, polyetylen- og polypropylenglykolakrylat og -metakrylat og blandinger derav. Av disse er hydroksyetylakrylat mest foretrukket.

Den polymeriserbare monomeren eller monomerene kombineres med de polymere sammensetningene i en generell mengde fra 5 til 20 vekt-% av sammensetningene. Den polymeriserbare monomeren eller monomerene er fortrinnsvis tilstede i en mengde fra 10 til 15 vekt-% av sammensetningene, mest foretrukket i en mengde på ca. 15%.

De ovennevnte monomerene benyttes ofte i kombinasjon med tverrbindende multifunksjonelle vinylmonomerer slik som glyceroldimetakrylat og -diakrylat, etoksylert og propoksylert trimetakrylat og -triakrylat, etoksylert og propoksylert trimetylolpropantrimetakrylat og -triakrylat, etoksylert og propyloksylert pentaerytritol-di-, -tri- og -

tetra-metakrylat og -akrylat, metylen-bis-akrylamid og -metakrylamid, polyetylen- og polypropylenglykoldimetakrylat og -diakrylat, allylmetakrylat og akrylat og blandinger derav. Ved anvendelse av de tverrbindende monomerene blir de innbefattet i de polymere sammensetningene i en mengde fra 0,005 til 0,5 vekt-% av sammensetningene.

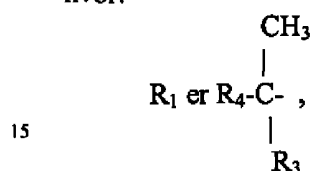
5

Azopolymerisasjonsinitiatorene som er egnet for bruk ifølge foreliggende oppfinnelse er definert ved følgende formel:

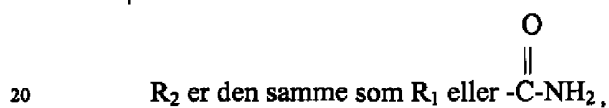


10

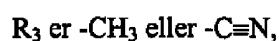
hvor:



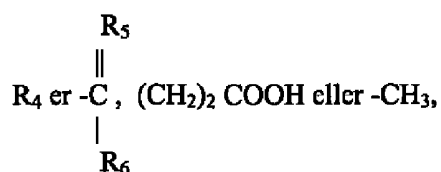
15



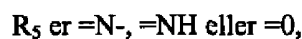
20



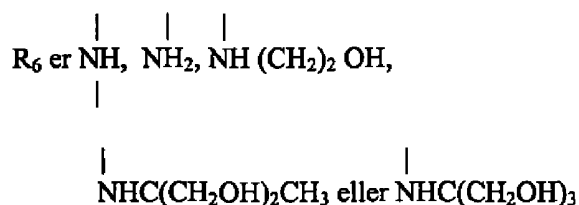
25



30



35



og

40

O
||
når R₂ er -C-NH₂, R₃ er -C≡N og

5 R₄ er -CH₃.

Azopolymerisasjoninitiatorer som omfattes av den ovenfor angitte formel blir tempera-
turaktivert ved forskjellige temperaturer og aktiveres ikke av oksydasjons-reduksjons-
mekanismer. Betegnelsen "aktiveringstemperatur" er benyttet i foreliggende sammen-
10 heng til å bety den temperatur ved hvilken halvparten av den molare mengden av en
forbindelse omdannes til frie radikaler i løpet av en periode på 10 timer.

Som fagfolk innen teknikken vil forstå, kan det velges en spesiell azopolymerisasjons-
initiator for bruk i polymersammensetningen i foreliggende fremgangsmåte, som har en
15 aktiveringstemperatur lik eller noe lavere enn temperaturen til den underjordiske sonen
som skal tettes. Videre, siden azoforbindelsene ikke aktiveres av oksydasjons-reduk-
sjonsmekanismer, vil de reduserende metallene som vanligvis forekommer i pumpe-
utstyr og rørgods i brønner ikke forårsake for tidlig geldannelse av den polymere sam-
mensetningen.

20 Eksempler på foretrukne azoforbindelser for bruk ifølge foreliggende oppfinnelse i høy-
temperaturanvendelser er 1-[(1-cyano-1-metyletyl)azo]formamid, azodikarbonamid og
2,2'-azobis[2-metyl-N-(2-hydroksyetyl)propionamid]. Den mest foretrukne høytempe-
ratur-azopolymerisasjonsinitiatoren er 2,2'-azobis[2-metyl-N-(2-hydroksyetyl)propion-
25 amid]. Aktiveringstemperaturene for slike initiatorer er henholdsvis 103,9°C, 87,2°C og
86,1°C.

Mengden av azoinitiator som benyttes er en mengde fra 0,005 til 0,15 vekt-% av den
polymere sammensetningen.

30 Eksempler på polymerisasjonsinhibitorer som kan anvendes ifølge foreliggende opp-
finnelse i polymere sammensetninger som benyttes i høytemperaturanvendelser er
fenotiazin og N-nitrosofenylhydroksylamin og dets salter. Inhibitorer fungerer i fravær
av oksygen slik at de øker induksjonsperioden og derfor pumpetiden for de polymere
35 sammensetningene. Den mest foretrukne inhibitor av denne typen er ammoniumsaltet
av N-nitrosofenylhydroksylamin. Polymerisasjonsinhibitoren som benyttes inkluderes i

benyttede polymere sammensetningene i en mengde fra 0,001 til 0,1 vekt-% av sammensetningene.

Ved utførelse av foreliggende fremgangsmåter for tetting eller plugging av en underjordisk sone som har en høy temperatur over 77°C, blir en polymer sammensetning ifølge oppfinnelsen innført i sonen, dvs. en vandig oppløsning av en polymeriserbar monomer, en azopolymerisasjonsinitiator og en polymerisasjonsinhibitor som virker i fravær av oksygen på en slik måte at sammensetningens induksjonsperiode forlenges. Deretter gis den polymeriserbare monomeren i sammensetningen anledning til å polymerisere i sonen og derved danne en tettende eller pluggende gel deri.

For ytterligere å illustrere benyttede polymere sammensetninger og foreliggende fremgangsmåte gis følgende eksempler.

15 **EKSEMPEL**

Fire polymere testsammensetninger ble hver tilberedt ved oppløsning av 5,4 g kaliumklorid og 0,72 g av en borat-pH-buffer (benyttet for å gjøre monomerhydrolyse ved høye temperaturer langsommere) i 259 ml vann. 41 ml hydroksyetylakrylatmonomer og 0,18 g av tverrbindende N,N'-metylenbisakrylamid-monomer ble deretter tilsatt og oppløst i hver sammensetning. Sammensetningen ble delt i fire testporsjoner. En høytemperatur-polymerisasjonsinhibitor omfattet 3 vekt-% ammonium-N-nitrosofenylhydroksylamin oppløst i vann ble deretter tilsatt til tre av de fire testsammensetningene i varierende mengder og 0,072 g av 2,2'-azobis[2-metyl-N-(2-hydroksyetyl)propionamid]-polymerisasjonsinitiator ble tilsatt til hver sammensetning.

Testsammensetningene ble testet med henblikk på geldannelsestider ved en temperatur på 93,3°C ifølge den generelle prosedyre som er beskrevet i eksempel 1 ved anvendelse av en 300 ml høytrykkglassflaske inneholdende en klinkekule og som hadde et mottrykk på 344,8 KPa manomertrykk holdt derpå. Resultatene fra disse testene er angitt i nedenstående tabell.

TABELL**Geldannelsestidtester**

Polymerisasjons- inhibitorkonsentrasjon, ml/liter	Geldannelsestid, timer
0	2,25
50	3,5
75	4,0
100	5,25

5

Fra ovenstående tabell fremgår de i oppfinnelsen benyttede polymere sammensetninger har forlengede geldannelsestider ved høy temperatur i fravær av oksygen.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for tetting eller plugging av en underjordisk sone som har en temperatur over 77°C (170°F), k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter trinnene:

innføring i nevnte sone av en vandig oppløsning av en polymeriserbar monomer, en azopolymerisasjonsinitiator og en polymerisasjonsinhibitor som i fravær av oksygen virker til å forlenge oppløsningens induksjonsperiode; og

10 den polymeriserbare monomeren får anledning til å polymerisere i nevnte sone hvorved det dannes en tettende eller pluggende gel deri.

2.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsinhibitoren velges fra gruppen av fenotiazin og N-nitrosofenylhydroksylamin og dets salter og er tilstede i den vandige oppløsningen i en mengde fra 0,001 til 0,1 vekt-% av oppløsningen.

3.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den polymeriserbare monomeren velges fra gruppen av akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid, metakrylamid, 2-metakrylamido-2-metylpropansulfonsyre, 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre, N,N-dimetylakrylamid, vinylsulfonsyre, N,N-dimetylaminoetylmetakrylat, 2-trietylammoniumetylmetakrylatklorid, N,N-dimetylaminoethylmetakrylamid, 25 metakrylamidopropyltrimetylammoniumklorid, N-vinylpyrrolidon, vinylfosfonsyre, metakryloyloksyetyltrimetylammoniumsulfat og blandinger derav.

4.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den polymeriserbare monomeren er tilstede i den vandige oppløsningen i en mengde fra 5 til 20 vekt-% av oppløsningen.

5.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den polymeriserbare monomeren velges fra gruppen av N-hydroksymetylakrylamid, hydroksyetylakrylat, hydroksyetylmetakrylamid, N-hydroksymetylmetakrylamid og blandinger derav.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den polymeriserbare monomeren er tilstede i den vandige oppløsningen i en mengde i området fra 5 til 20 vekt-% av oppløsningen.

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige oppløsningen ytterligere omfatter en tverrbindende multifunksjonell vinyl-
monomer valgt fra gruppen av glyceroldimetakrylat og -diakrylat, etoksylert og propoksyler
glyceroldimetakrylat og -diakrylat, etoksylert og propoksyler glycerol-
trimetakrylat og -triakrylat, etoksylert og propoksyler trimetylolpropantrimetakrylat og
-triakrylat, etoksylert og propoksyler pentaerytritol-di-, -tri- og -tetra-metakrylat og
-akrylat, metylen-bis-akrylamid og metakrylamid, polyetylen og propylenglycerol-
dimetakrylat og -diakrylat, allylmetakrylat og akrylat og blandinger derav.

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den tverrbindende monomeren er tilstede i den vandige oppløsningen i en mengde fra 0,005
til 0,5 vekt-% av oppløsningen.

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at azopolymerisasjonsinitiatoren velges fra gruppen av 1-[(1-cyano-1-metyletyl)azo]for-
mamid, azodikarbonamid og 2,2'-azobis[2-metyl-N-(2-hydroksyetyl)propionamid].

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at azopolymerisasjonsinitiatoren er tilstede i den vandige oppløsningen i en mengde fra
0,005 til 0,15 vekt-% av oppløsningen.