



NORGE

(12) UTLEGNINGSSKRIFT

(19) NO

(11) 179532

(13) B

(51) Int Cl⁶ E 21 B 43/27

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	912091	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	30.05.91	(85) Videreføringssdag	
(24) Løpedag	30.05.91	(30) Prioritet	31.05.90, US, 531280
(41) Alm. tilgj.	02.12.91		
(44) Utlegningsdato	15.07.96		
(71) Søker	Mobil Oil Corp, 3225 Gallows Road, Fairfax, VA 22037-0001, US		
(72) Oppfinner	John Hen, Skillman, NJ, US		
(74) Fullmektig	Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO		

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for inhibering av avleiringer og avleiringshindrende blanding**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag Det beskrives en fremgangsmåte for inhibering av avleiringer på overflatene av en brønn som samtidig produserer olje og avleiringsdannende saltløsninger omfattende å injisere i brønnreservoaret en sur (vandig) løsning ved en første pH-verdi hvori det er oppløst en avleiringsinhibitor, flerverdige metallioner og en varmfølsom, pH-økende substans som spaltes ved forhøyede temperaturer under frigjøring av en alkalisk forbindelse slik at løsningen selv oppvarmes ved hjelp av den høyere, omgivende reservoartemperaturen til en temperatur ved hvilken den alkaliske forbindelsen frigjøres fra den varmfølsomme substansen for således å heve løsningens pH til et punkt ved hvilket et lite løselig, flerverdig metallsalt av avleiringsinhibitoren fase-separeres fra løsningen på de porøse overflatene av reservoarformasjonen, for å tilveiebringe en langsom frigjøring av inhibitor i de produserte saltløsningene når brønnen er i sin produksjonsfase.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for inhibering av avleiringer spesielt fra saltløsninger i oljebrønner. Oppfinnelsen angår også en avleiringshindrende blanding.

5 Ved produksjon av råolje fra underjordiske brønner, dannes det ofte mineralavleiringer som for eksempel bariumsulfat, strontiumsulfat, kalsiumsulfat og kalsiumkarbonat i borehullet og utstyrsoverflate hvor olje og vannholdige, oppløste salter produseres samtidig. Dannelsen av avleiring kan senke
10 oljeproduksjonshastigheten og i ekstreme tilfeller stanse produksjonen fullstendig. Et hjelpemiddel som ofte anvendes er å injisere eller "klemme" en løsning av en avleiringsinhibitor som for eksempel et polyfosfonat eller en polyakrylsyre i reservoarformasjonen og tillate den absorberte
15 inhibitor å desorbere under fluidproduksjonen. I praksis finnes det imidlertid ofte at desorbsjonsprosessen er ganske rask så snart produksjon er gjenopptatt hvilket nødvendiggjør stadig produksjonsstans for tilleggsbehandlinger. Dette har den effekt at brønnens produktivitet reduseres vesentlig.

20 Forskjellige forbedringer i absorpsjonen og desorbsjonen av avleiringsinhibitorer er foreslått.

US patent 3.827.977 beskriver in-situ-avleiringen i den
25 porøse bergformasjonen nær et borehull av et flerverdig metallsalt av en polyakrylsyre- eller delvis hydrolysert polyakrylamidinhibitor ved innføring i den porøse formasjonen av en sterkt sur, vandig løsning av et salt av inhibitoren og det flerverdige metallet. Syren nøytraliseres delvis av
30 reservoarvæsken hvilket forårsaker at det flerverdige saltet av inhibitoren fase-separeres på de porøse overflatene.

US patent 4.357.248 beskriver inhiberingen av avleiringsdannelse i en produksjonsbrønn ved å injisere en selvreagerende, alkalisk, vandig løsning av en pH-senkende
35 reaktant, en avleiringsinhibitor og en forbindelse inneholdene flerverdige kationer, hvilken løsning deretter

utfeller en svakt løselig avleiringsinhibitor inne i reservoaret.

5 US patent 4.602.683 beskriver inhiberingen av avsetning av avleiringer under operasjonen av en oljebrønn ved å injisere en inhibitorløsning i en saltproduserende formasjon under overflaten ved en høyere, første pH-verdi, og deretter å utsette løsningen for et fluid eller en substans som reduserer den høyere, første pH-verdien til en lavere, andre 10 pH-verdi som forårsaker utfelling av avleiringen i formasjonen.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for inhibering av avleiring på overflatene av 15 en brønn som samtidig produserer olje og avleiringsdannende saltløsninger, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at det i brønnreservoaret injiseres en sur (vandig) løsning ved en første pH-verdi hvori er oppløst en avleiringsinhibitor, flerverdige metallioner og en varmfølsom, pH-økende substans 20 som dekomponerer ved forhøyede temperaturer under frigjøring av en alkalisk forbindelse slik at løsningen selv oppvarmes av den høyere, omgivende reservoartemperaturen til en temperatur ved hvilken den alkaliske forbindelsen frigjøres fra den varmfølsomme substansen og således hever løsningens 25 pH-verdi til et punkt ved hvilket et tungt løselig, flerverdig metallsalt av avleiringsinhibitoren fase-separeres fra løsningen på reservoarformasjonens porøse overflater, og derved gir en langsom frigjøring av inhibitor i de produserte saltløsningene når brønnen er i sin produksjonsfase.

30 Videre er det ifølge oppfinnelsen tilveiebragt en avleiringshindrende blanding, som er kjennetegnet ved at den omfatter en sur, vandig løsning hvori er oppløst en avleiringsinhibitor, flerverdige metallioner og en varmfølsom, pH-økende 35 substans som dekomponerer ved forhøyede temperaturer under frigjøring av en alkalisk forbindelse.

Til forskjell fra det som er tilfelle med noen av metodene ifølge teknikkens stand som er beskrevet i det ovenstående, sørger foreliggende fremgangsmåte for en effektiv plassering av en tungt løselig avleiringsinhibitor i brønnreservoaret som langsomt kan frigjøre inhibitor i de produserte saltløsningene, uten behov for effektiv blanding med slike saltløsninger, hvilket er vanskelig å tilfredsstille i noen sandstensformasjoner, eller behovet for å bruke mer enn en løsning for injeksjon av inhibitoren. Fremgangsmåten øker retensjonen av avleiringsinhibitor meget, mens ødeleggelse av reservoarformasjonen som kunne være forårsaket av for stor utfelling av flerverdig metallsalt av inhibitor på de porøse reservoaroverflatene holdes på et minimum.

De avleiringsinhibitorene som kommer i betrakning ifølge oppfinnelsen inneholder en rekke reaktive grupper, for eksempel karboksylat og/eller fosfonat, som kan reagere med de flerverdige metallionene i de produserte saltløsningene for å hindre eller minske avsetningen av avleiring på reservoar, borehull og utstyrsoverflater. Inhibitoren kan for eksempel være et polykarboksylat, for eksempel et polymert polykarboksylat som for eksempel en homopolymer eller kopolymer (bestående av to eller flere komonomerer) av en alfa, beta-etylenisk umettet syremonomer som for eksempel akrylsyre, metakrylsyre, en disyre som for eksempel maleinsyre (eller maleinsyreanhydrid) itakonsyre, fumarsyre, mesokonsyre, sitrakonsyre og lignende, monoestere av disyrer med alkanoler, for eksempel med 1-8 karbonatomer, og blandinger derav. Når inhibitoren er en kopolymer, kan den andre monomerbestanddelen være en hvilken som helst alfa, beta-etylenisk umettet monomer med enten en ikke-polar gruppe som for eksempel styren eller olefiniske monomerer, eller en polar, funksjonell gruppe som for eksempel vinylacetat, vinylklorid, vinylalkohol, alkylakrylater, vinylpyridin, vinylpyrrolidon, akrylamid eller akrylamidderivater, og så videre eller med en ionisk, funksjonell gruppe som for eksempel styrenulfonsyre, 2-akrylamido-2-metylpropansulfon-

syre (AMPS), vinylsulfonsyre eller vinylfosfonsyre. Visse av de forannevnte kopolymerer kan fremstilles ved etterbehandling av en homopolymer eller en ulik kopolymer, for eksempel kopolymerer av akrylsyre og akrylamid ved delvis hydrolysering av et polyakrylamid. De påtenkte, polymere polykarboksylatinhibitorene omfatter også de forannevnte homopolymerer og kopolymerer som er kjemisk modifisert til å inkludere andre funksjonelle grupper som medvirker til deres ytelse, for eksempel de fosfinopolyakrylsyrene som er beskrevet i US patent 4.105.551 og som selges under varemerket "Belsperse 161" eller "Belasol S-29" av Ciba Geigy. Molekylvektområdet for den polymere polykarboksylatinhibitoren som anvendes i foreliggende oppfinnelse kan for eksempel være fra 500 til 10000.

Egnede som avleiringsinhibitorer som anvendes i foreliggende oppfinnelse er også de monomere og polymere fosfonatene, for eksempel aminometylenfosfonater som for eksempel aminotri(metylenfosfonsyre), etylendiamintetra(metylenfosfonsyre), heksametylendiamintetra(metylenfosfonsyre) og dietyltri-aminpenta(metylenfosfonsyre), 1-hydroksyetyliden-1,1-difosfonsyre og homopolymerer og kopolymerer av vinylfosfonat.

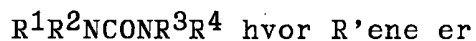
En annen klasse inhibitorer som kan anvendes ved utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er organiske fosfatestere som for eksempel fosfatestere av polyoler og deres salter inneholdene en eller flere 2-hydroksyetylgrupper, og hydroksylaminfosfatestere oppnådd ved omsetning av polyfosforsyre eller fosforpentoksid med hydroksylaminer som for eksempel dietanolamin eller trietanolamin. Noen eksempler på denne klasse av inhibitorer er beskrevet i Jack C. Cowan og Donald J. Weintritt, Water-Formed Scale Deposits, (Houston: Gulf Publishing Co., 1976), 284 og 285.

Inhibitoren kan foreligge i den injiserte løsningen i en mengde på for eksempel i området fra 0,25 til 15 vekt-%,

fortrinnsvis 0,5 til 5 vekt-%, basert på totalvekten av løsningen.

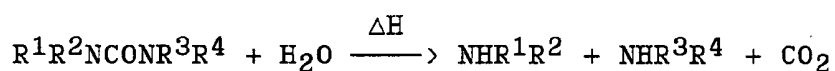
De flerverdige metallionene er de som er istand til å danne tungt løselige salter av avleiringsinhibitoren ved en pH-verdi som er høyere enn pH-verdien i den opprinnelig injiserte løsningen. Noen flerverdige metallioner som kan anvendes er for eksempel jordalkalimetallioner, spesielt kalsium og magnesium, aluminium (+3), krom (+3), jern (+3), titan (+3), zirkonium (+4), sink (+2) og kobber (+2). De foretrukne, flerverdige metallionene er kalsium og magnesium. Ionene anvendes i form av et vannløselig salt, fortrinnsvis inneholdene et anion som ikke medvirker til avleiringsdannelse, for eksempel klorid eller nitrat. Mengden av oppløste, flerverdige metallioner som anvendes i løsningen er for eksempel i området fra 0,05 til 5,0, fortrinnsvis 0,20 til 2,50, ekvivalenter pr ekvivalent inhibitor.

Den varmfølsomme pH-økende forbindelsen kan for eksempel være urea eller et ureaderivat, med formelen:



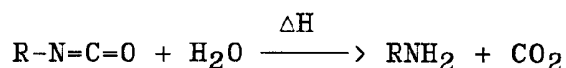
like eller forskjellige og for eksempel kan være hydrogen, en alkylgruppe inneholdene 1 til 8 karbonatomer eller en aromatisk gruppe, for eksempel fenyl eller tolyl. Forbindelser som kan anvendes er for eksempel urea, 1-metylurea, 1,1-dimetylurea, 1,3-dimetylurea, 1,1,3-trimetylurea, 1-etylurea, 1,1-dietylurea, 1-fenylurea, 1-metyl-3-fenylurea og 1-etyl-1-fenylurea.

Når urea eller et hvilket som helst av de påtenkte ureaderivatene oppvarmes til en forhøyet temperatur, for eksempel minst 40°C, slik de forekommer i reservoarene i produserende brønner, frigjøres ammoniakk og/eller amin overensstemmende med følgende ligning.



Den frigjorte ammoniakken eller det frigjorte aminet er en basisk substans som virker til å øke pH i den injiserte løsningen til et nivå ved hvilket et tungt løselig, fler-
 5 verdig metallsalt av inhibitoren fase-separeres og langsomt frigjør inhibitor i reservoaret under produksjonen og således minsker avsetning av avleiringer. Det frigjorte CO₂ kan oppløses eller oppløses ikke i saltløsningen avhengig av reservoar-betingelsene. I ethvert tilfelle frigjøres amin og
 10 CO₂ i et molforhold på 2 til 1.

En annen gruppe av varmfølsomme, pH-økende forbindelser som kan anvendes, er organiske azider inneholdene gruppen -N=N=N. For eksempel har acylazider med formelen RCON=N=N, ved oppvarming til over 80°C, en tendens til å omleires til
 15 isocyanatet R-N=C=O med frigjøring av nitrogen (N₂). Isocyanatet reagerer så med vann for å gi aminet og CO₂ overensstemmende med følgende ligning:



Siden et mol CO₂ frigjøres med hvert mol amin, er acylazidet anvendbare i det spesielle tilfellet når det produserte vannet er fullstendig mettet med nativt CO₂ ved reservoar-
 25 betingelsene, og det CO₂ som frigjøres ved reaksjonen går over i oljefasen. Under disse betingelsene har aminet den effekt at det øker pH i den inhibitorløsning som tilveiebringer fase-separasjon og etterfølgende langsom frigjøring av det flerverdige metallsaltet av inhibitoren, som beskrevet foran i forbindelse med bruk av urea eller et ureaderivat som
 30 den varmfølsomme substansen.

Azider som kan anvendes er for eksempel acetylazid, propionylazid, malonylazid, succinylazid, phtaloylazid og andre
 35 acyldiazider.

Andre varmfølsomme, basefrigjørende materialer som kan anvendes er for eksempel cyansyre, og aminer som på forhånd er sorbert i aktivert karbon eller en lignende sorbsjonsmatriks.

5

Den varmfølsomme, pH-økende substansen foreligger i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere pH i reservoaret tilstrekkelig til å oppnå faseparasjonen på de porøse overflatene av reservoaret av alt av eller en signifikant del av inhibitoren som dens tungt løselige, flerverdige metallsalt, slik at en adekvat mengde inhibitor mates inn i brønnformasjonen under produksjonsfasen av brønnen for signifikant å inhibere avsetning av avleiring. I mange tilfeller vil den varmfølsomme, pH-økende substansen anvendes i den opprinnelige inhibitorløsningen som skal injiseres i en mengde fra 0,01 til 5 vekt-%, fortrinnsvis fra 0,2 til 2 vekt-%, basert på vekten av løsningen, og tilstrekkelig tungt løselig, flerverdig salt av inhibitor avsettes på overflatene av brønnformasjonen til å vedlikeholde konsentrasjonen av inhibitor i den produserte saltløsningen i området fra 0,05 til 50 ppm, fortrinnsvis fra 0,5 til 10 ppm.

25

For å hindre faseparasjon eller utfelling av det flerverdige saltet av inhibitoren i den løsning som skal injiseres, må denne løsningen som konstantert ha en opprinnelig pH-verdi i det sure området, for eksempel fra 0,1 til 6,0, fortrinnsvis fra 2,5 til 4,5. En slik surhet kan oppnås minst delvis ved bruk av en sur inhibitor. Dersom inhibitoren imidlertid ikke er tilstrekkelig for formålet, kan ytterligere surhet i den opprinnelige løsningen oppnås ved tilsetning av en sterk syre, for eksempel saltsyre eller salpetersyre, eller en kombinasjon av sterke og svake syrer. Svovelsyre anvendes generelt ikke for dette formål, siden sulfationer kan medvirke signifikant til avsetning av avleiring.

35

I det vesentlige en hvilken som helst kilde for vann kan anvendes som vandig løsningsmiddel ved fremstillingen av den opprinnelige inhibitorløsningen som skal injiseres, for eksempel sjøvann eller overflateferskvann eller ferskvann fra brønner. Naturen av det opprinnelige vandige løsningsmidlet som anvendes kan imidlertid påvirke mengden og muligens naturen av de bestanddeler som tilsettes til inhibitorløsningen for å oppnå de optimale egenskapene for løsningen ved utførelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Inhibitorløsningen injiseres eller presses inn i reservoarformasjonen ved bruk av teknikker som er vel kjente innen teknikkens stand. Generelt vil det oppnås fordeler med prosessen dersom temperaturen inne i reservoarformasjonen for eksempel er i området fra 40 til 200, fortrinnsvis fra 50 til 150°C.

Oppfinnelsen skal ytterligere illustreres ved hjelp av følgende eksempler. I eksempler 1 til 3 var avleiringsinhibitoren en fosfino-polyakrylsyre (PPA), fremstilt som vist i US patent 4.105.551 og solgt av Ciba Geigy under varemerket "Belsperse 161" og med en gjennomsnittlig molekylvekt på 3000-4000, en spesifikk vekt på 1,26, en pH-verdi av rent preparat på mindre enn 3,5, en pH-verdi i 1 % vandig løsning på 2 til 3 og et fosforinnhold (som P) på 0,86 %. De flerverdige metallionene var kalsium tilsatt som kalsiumklorid og den varmefølsomme, pH-økende substansen var urea. I alle eksemplene hadde det sjøvann som ble anvendt som det vandige løsningsmiddelmedium, følgende sammesetning:

TABELL 1

<u>Bestanddeler</u>	<u>Konsentrasjon, gram/liter</u>
MgCl ₂ ·6H ₂ O	11,70
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,47
KCl	0,70
Na ₂ SO ₄	3,92
NaCl	25,10
av-ionisert H ₂ O til 1 liter	

EKSEMPEL 1

5 Dette eksempel illustrerer virkningen av pH når det gjelder å forårsake faseseparasjon ved 100°C av en løsning av PPA og kalsiumioner.

10 En løsning ble fremstilt fra 3,52 vekt-% PPA og 0,33 vekt-% kalsiumioner i sjøvann. pH for fem prøver av denne løsningen ble justert til fem forskjellige nivåer og hver prøve ble holdt ved 100°C i 22 timer i løpet av hvilken tid prøvene ble observert med hensyn på uklarhetsdannelse og faseseparasjon. Resultatene fremgår av tabell 2. Ingen forandring fra den opprinnelige pH-verdien for noen av prøvene forekom som resultat av varmebehandlingen.

TABELL 2

<u>Prøve</u>	<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>1D</u>	<u>1E</u>
20 pH	3.08	3.50	3.75	4.00	4.50
minutter til begynnende uklarhet	ingen	ingen	ingen	1.0	1.0
separert sjikt etter 22 timer	intet	intet	intet	meget lite	lite

25 Som angitt i tabell 2 forekom ingen faseseparasjon ved pH-verdier opp til 3,75 i løpet av en periode på 22 timer. Nesten umiddelbar uklarhetsdannelse (etter 1 minutt) og endelig faseseparasjon av et klart og lite bunnsjikt ble imidlertid observert ved pH-verdier på 4,00 og 4,50, idet verdiene ved 4,50 var litt større enn ved 4,00. Resultatene indikerer således at begynnelsen av faseseparasjonen (begynnende uklarhetsdannelse) tydelig er en funksjon av pH ved 100°C.

EKSEMPEL 2

5 Dette eksempel illustrerer effekten av en varmfølsom, pH-
økende substans som for eksempel urea, når det gjelder å
oppnå fordelene med foreliggende oppfinnelse.

10 Urea i en mengde på 0,80 vekt-% basert på vekten av løs-
ningen, ble tilsatt til løsningen fra eksempel 1, og fire
prøver av den modifiserte løsningen ble justert til for-
skjellige pH-verdier fra 3,67 til 2,75. Disse prøver pluss en
15 prøve for sammenligningsformål, til hvilken det ikke var
tilsatt urea og som var justert til en pH-verdi på 5,00, ble
holdt ved 100°C i 24 timer. Effekten av urea når det gjelder
pH-økning og faseseparasjon av inhibitoren, angitt ved tiden
15 for startuklarhet og prosent av faseseparert inhibitor,
fremgår av tabell 3, hvor verdiene for start-pH ble målt ved
25°C før varmebehandling, og verdiene for slutt-pH ble målt
ved 25°C etter varmebehandlingen.

20 **TABELL 3**

<u>Prøve</u>	<u>2A</u>	<u>2B</u>	<u>2C</u>	<u>2D</u>	<u>2E</u>
25 % urea	0	0.8	0.8	0.8	0.8
start-pH	5.00	3.67	3.55	3.28	2.75
slutt-pH	5.00	5.42	5.10	4.80	4.55
tid til begynnende uklarhet	1 min.	1.2 t.	1.8 t.	3.8 t	5.2 t
30 % inhibitor faseseparert	26	41	38	35	36

35 Tabell 3 viser at i motsetning til prøve 2A som ikke
inneholder urea og i hvilken faseseparasjon inntrådte nesten
umiddelbart ved en pH-verdi på 5,0, oppgis det prøver 2B til
2E tider for begynnende uklarhet på 1,2 til 5,2 timer ved

start-pH-verdier på mellom 3,67 og 2,75, hvilket indikerer en meget bedre kontroll med start tid for fase-separering.

Denne kontrollen var dessuten fulgt av en stigning i pH til verdier mellom 5,42 og 4,55 forårsaket av spaltingen av urea som i sin tur forårsaket fase-separasjon av betydelige mengder av inhibitoren fra startløsningen, det vil si fra 35 til 41 %, for etterfølgende langsom avgivelse til reservoaret under produksjonsfasen.

EKSEMPEL 3

Dette eksempel illustrerer effekten av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på avsetning av inhibitor i den porøse strukturen til berea sandstenskjerner, hvilket stimulerer strukturen av visse reservoarformasjoner, og den etterfølgende, langsomme frigjøringen eller desorpsjonen av inhibitor fra slike kjerner.

Kjerneflømmingsundersøkelser ble utført for tre av de inhibitorløsninger som er vist i eksempel 2, nemlig prøver 2A, 2B og 2D, og en ytterligere kontrolløsning inneholdene 3,52 PPA i sjøvann uten tilsetning av kalsium eller urea. Berea sandstenskjerner med permeabilitet for nitrogen på 200 millidarcie og dimensjoner på 2,5 cm diameter og en lengde på 7,6 cm, ble forhåndsmettet med en saltløsning 1 (som simulerer en brønnprodusert saltløsning) ved 95°C i en Hassler strømningscelle. En 0,4 porevolum skvett av inhibitorløsning i sjøvann injiseres ved 20 ml/time, fulgt av 3,0 ml etterskylling med sjøvann. Kjernen ble lukket inn over natten for å tillate likevektsretensjon av inhibitoren før tilbakestrømming med saltløsning 1 inntil det ikke ble målt noen tilbakeføring av inhibitor eller inntil det inntrådte signifikant tettning.

Sammensetningen av saltløsning 1 fremgår av tabell 4.

TABELL 4

<u>Bestanddeler</u>	<u>Konsentrasjon, gram/liter</u>
5 MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.77
CaCl ₂ ·2H ₂ O	2.00
KCl	0,66
BaCl ₂ ·2H ₂ O	0.24
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0.53
10 NaCl	49.19
av-ionisert H ₂ O til 1 liter	

Kjerneflømming med løsning prøve 2A inneholdene 0,33 vekt-% tilsatte kalsiumioner og ikke tilsatt urea, og med en start-
 15 pH på 5,0, tettnet etter innelukking over natten. Mange forsøk på tilbakestrømning med saltløsning 1 sviktet og kjerneflømmingen ble avsluttet. Tettning inntrådte sannsynligvis tidlig i innlukningsperioden slik det indikeres ved
 20 det faktum at løsningen bare krevde 1 minutt ved 100°C for å danne uklarhet (se eksempel 2), på grunn av uløseligheten av kalsiumsaltet av PPA ved den relativt høye pH-verdien på 5,0.

Forsøk med de gjenværende prøvene resulterte ikke i tiltettning under innlukningsperioden over natten. Resultatene
 25 av alle forsøkene fremgår av tabell 5, hvor "PV ved null inhibitor" indikerer antallet porevolumer av saltløsning 1 som går gjennom kjernen før det ble fastslått at ingen frigjøring av inhibitor forekom.

30 TABELL 5

<u>Prøve</u>	<u>% kalsium</u>	<u>start % urea</u>	<u>pH</u>	<u>PV ved null inhibitor</u>
2A	0.33	0.0	5.0	kjernetiltettet
35 bare inhibitor	0.00	0.0	4.1	50
2B	0.33	0.8	3.67	426
2D	0.33	0.8	3.28	905

Resultatene viser at inhibitorløsninger inneholdene både flerverdige ioner som for eksempel kalsium og en varmfølsom, pH-økende substans som for eksempel urea, muliggjør en meget høyere retensjon av inhibitor i en porøs struktur og en etterfølgende frigjøring av inhibitor under passasje av et
5 meget større volum av produserte saltløsninger, enn bruken av en inhibitorløsning som ikke inneholder disse additivene. Dessuten forårsaker de løsninger som inneholder begge additiver ikke den raske tiltettingen som oppstår ved bruken
10 av en ekvivalent løsning inneholdene de flerverdige ionene men ingen varmfølsom, pH-økende substans.

EKSEMPEL 4

15 Dette eksempel illustrerer effekten av en varmfølsom, pH-økende substans som for eksempel urea på den forsinkede faseparasjonen av et lite løselig kalsiumsalt av et fosfonat som avleiringsinhibitor ved 100°C.

20 Det ble fremstilt en løsning av 3,52 vekt-% dietyltriampenta(metylenfosfonsyre) (DETPMP tilgjengelig fra Monsanto som en 50 vekt-% løsning under varemerket "Dequest 2060") og 0,41 vekt-% kalsiumioner tilsatt som kalsiumkloridhydrat i sjøvann. pH for de tre prøvene av denne løsningen ble justert
25 til tre forskjellige nivåer og hver prøve ble holdt i 22 timer ved 100°C i løpet av hvilken tid prøvene ble observert på uklarhetsdannelse og faseparasjon. Resultatene for disse prøvene som er betegnet som 4A, 4B og 4C, fremgår av tabell 6. Ingen forandring fra start-pH-verdien for noen av prøvene
30 inntrådte som et resultat av varmebehandlingen.

TABELL 6

Prøve	<u>4A</u>	<u>4B</u>	<u>4C</u>	<u>4D</u>	<u>4E</u>
5 % urea	0	0	0	1.2	0.5
start-pH	3.18	2.16	2.57	2.79	2.59
slutt-pH	3.18	2.16	2.57	4.54	3.06
10 min. til begynnende uklarhet	0	ingen	ingen	5	15
faseseparasjon etter 22 timer	moderat	ingen	ingen	moderat	moderat

Som angitt i tabell 6 forekom det ingen faseseparasjon ved pH 2,16 til 2,57 i løpet av en periode på 24 timer. Umiddelbar uklarhetsdannelse og faseseparasjon av en moderat mengde av et kompakt bunnsjikt ble imidlertid observert ved pH 3,18.

Urea i mengder på 1,2 og 0,5 vekt-% basert på vekten av løsningen ble tilsatt til to løsninger med start-pH-verdier på henholdsvis 2,79 og 2,59. Ved å følge samme fremgangsmåte som foran oppnås de resultater for disse prøver som er betegnet som 4D og 4E som er vist i tabell 6. Resultatene viser at den begynnende uklarhetsdannelsen kan forsinkes til henholdsvis 5 og 15 minutter. Ved ytterligere reduksjon av start-pH og ureakonsentrasjon er det ventet at faseseparasjon kan forsinkes enda mer.

EKSEMPEL 5

Dette eksempel illustrerer at urea kan anvendes for å tilveiebringe en tidsforsinket faseseparasjon av et dårlig løselig magnesiumsalt av fosfino-poyakrylsyre (PPA) ved 100°C.

En løsning ble fremstilt av 3,52 vekt-% PPA og 1,0 vekt-% av magnesiumioner tilsatt som magnesiumkloridheksahydrat og

sjøvann ved en pH-verdi på 3,06. Løsningen ble holdt i 18 timer ved 100°C og observert når det gjelder uklarhetsdannelse og faseseparasjon. Ingen faseseparasjon og ingen forandring fra start-pH-verdien inntrådte som et resultat av varmebehandlingen.

Urea i en mengde på 0,83 vekt-% basert på vekten av løsningen ble tilsatt til en ny prøve av den ovenstående løsningen. Når prøven ble holdt i et bad på 100°C inntrådte faseseparasjon en gang mellom 3,25 timer til 18,25 timer. Analyse av den separerte, klare fasen indikerer at den inneholdt 24 % av den opprinnelig tilsatte PPA.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for inhibering av avleiring på overflatene av en brønn som samtidig produserer olje og avleiringsdannende saltløsninger, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i brønnreservoaret injiseres en sur (vandig) løsning ved en første pH-verdi hvori er oppløst en avleiringsinhibitor, flerverdige metallioner og en varmfølsom, pH-økende substans
10 som dekomponerer ved forhøyede temperaturer under frigjøring av en alkalisk forbindelse slik at løsningen selv oppvarmes av den høyere, omgivende reservoartemperaturen til en temperatur ved hvilken den alkaliske forbindelsen frigjøres fra den varmfølsomme substansen og således hever løsningens
15 pH-verdi til et punkt ved hvilket et tungt løselig, flerverdig metallsalt av avleiringsinhibitoren fasesepareres fra løsningen på reservoarformasjonens porøse overflater, og derved gir en langsom frigjøring av inhibitor i de produserte saltløsningene når brønnen er i sin produksjonsfase.

20
2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at inhibitoren er et polymert polykarboksylat eller et fosfonat.

25
3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polykarboksylatet er en polyakrylsyre.

30
4.

Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyakrylsyren er en fosfino-polyakrylsyre.

5.
35

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at fosfonatet er et aminometylenfosfonat.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, karakterisert ved at fosfonatet er et polymert fosfonat.

7.

5 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at de flerverdige metallionene er jordalkali-, aluminium (+3)-, krom (+3)-, jern (+3)-, titan (+3)-, zirkonium (+4)-, sink (+2)- eller kobber (+2)-ioner.

10

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, karakterisert ved at de flerverdige metallionene er kalsium- eller magnesium-ioner.

15

9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den varmfølsomme substansen er urea eller et urea derivat med formelen

20



hvor R'ene er like eller forskjellige og hver er hydrogen, en alkylgruppe inneholdene 1 til 8 karbonatomer eller en aromatisk gruppe.

25

10.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den varmfølsomme substansen er urea.

30

11.

Avleiringshindrende blanding, karakterisert ved at den omfatter en sur, vandig løsning hvori er oppløst en avleiringsinhibitor, flerverdige metallioner og en varmfølsom, pH-økende substans som dekomponerer ved forhøyede temperaturer under frigjøring av en alkalisk forbindelse.

35

12.

Blanding ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at inhibitoren er et polymert polykarboksylat eller et fosfonat.

5

13.

Blanding ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at polykarboksylatet er en polyakrylsyre.

10

14.

Blanding ifølge krav 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyakrylsyren er en fosfino-polyakrylsyre.

15.

15

Blanding ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at fosfonatet er et aminometylenfosfonat.

16.

20

Blanding ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at fosfonatet er et polymert fosfonat.

17.

25

Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 11 til 16, k a r a k t e r i s e r t v e d at de flerverdige metallionene er jordalkali-, aluminium (+3)-, krom (+3)-, jern (+3)-, titan (+3)-, zirkonium (+4)-, sink (+2)- eller kobber (+2)-ioner.

18.

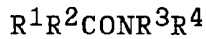
30

Blanding ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at de flerverdige metallionene er kalsium- eller magnesium-ioner.

19.

35

Blanding ifølge et hvilket som helst av kravene 11-18, k a r a k t e r i s e r t v e d at den varmfølsomme substansen er urea eller et ureaderivat med formelen



hvor R'ene er like eller forskjellige og hver er hydrogen, en alkylgruppe inneholdene 1 til 8 karbonatomer eller en aromatisk gruppe.

5

20.

Blanding ifølge krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den varmfølsomme substansen er urea.

10

21.

Blanding ifølge et hvilket som helst av kravene 11-20, k a r a k t e r i s e r t v e d at inhibitoren er tilstede i en mengde på i det vesentlige 0,25 til 15 vekt-% basert på vekten av løsningen, metallionene er tilstede i en mengde på i det vesentlige 0,05 til 5,0 ekvivalenter pr ekvivalent inhibitor og den varmfølsomme substansen er tilstede i en mengde på i det vesentlige 0,01 til 5,0 vekt-% basert på vekten av løsningen.

20

25

30

35