



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

- 
- (21) Patentansøgning nr.: 0396/84 (51) Int.Cl.6 E 21 B 43/22  
 (22) Indleveringsdag: 27 jan 1984 E 21 B 43/25  
 (41) Alm. tilgængelig: 29 jul 1984  
 (45) Patentets meddelelse bkg. den: 15 sep 1997  
 (86) International ansøgning nr.: -  
 (30) Prioritet: 28 jan 1983 US 461707 09 jan 1984 US 568363
- (73) Patenthaver: \*PHILLIPS PETROLEUM COMPANY; Fifth and Keeler; Bartlesville; Oklahoma, US  
 (72) Opfinder: Gleen Allan \*Stahl; US, Henry Lien \*Hsieh; US, Ira John \*Westerman; US, Ahmad \*Moradi-Araghi; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Fremgangsmåde til forøget olieudvinding

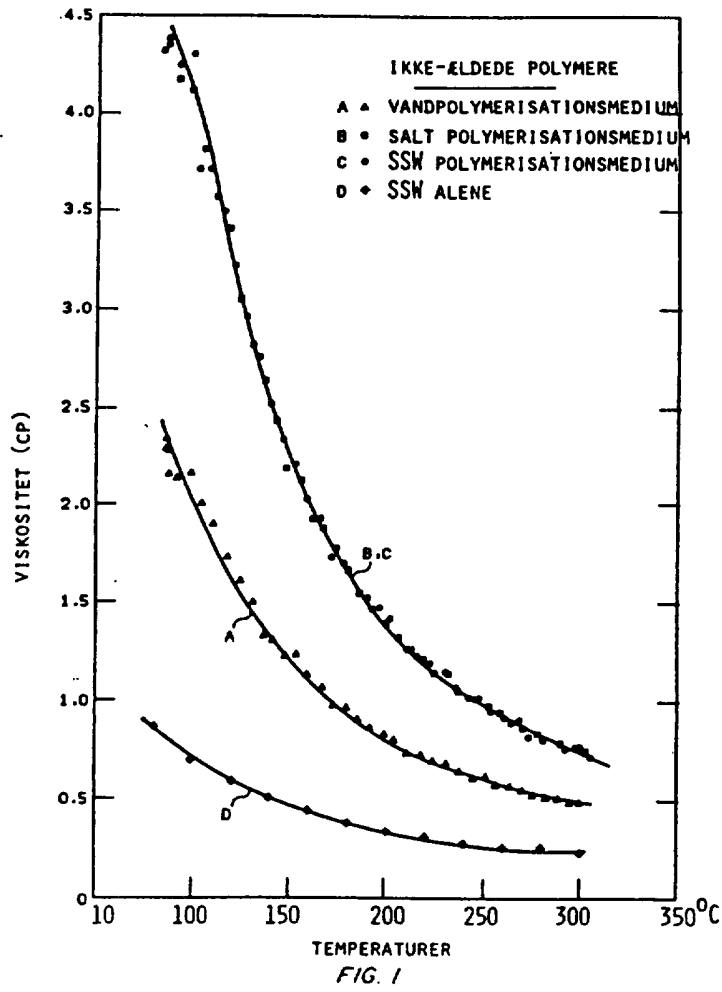
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag: 396-84

Vandopløselige polymere omfaggende et N-vinyl-lactam har vist sig at være anvendelige ved fremgangsmåder, ved hvilke polymeren indføres i en underjordisk brøndboring.

Polymere, der kan anvendes til udvinding af naturlige resourcer, fremstilles ved at polymerisere et N-vinylactam ved hjælp af fri-radikal-initiering, hvor polymerisationen sker i et vandigt opløsningspolymerisationsmedium, fortrinsvis indeholdende en blanding af opløste elektrolytter, eller i et polymerisationsmedium, der hovedsagelig består af en tertiær alkanol. Copolymere af sådanne N-vinylactamer med umættede amider og terpolymere fremstillet ved at polymerisere et N-vinylactam og et umættet amid med en udvalgt termonomerforbindelser, er også anvendelige, når de fremstilles ved hjælp af disse fremgangsmåder. Opfindelsen omfatter også bredt anvendelse af en vandopløselig polymer, der omfatter mindst ét hydrofilt vinylholdigt sulfonat eller ét hydrofilt N-vinylactam under vanskelige betingelser.

fortsættes



Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til forøget olieudvinding eller til boring, oparbejdning eller færdiggørelse af brønde eller borehuller til udvinding af naturlige ressourcer i et vanskeligt miljø, omfattende indføring af en vandig polymeropløsning såsom en borevæske, en oparbejdningssvæske, en færdiggørelsesvæske, en oversvømmelsesvæske eller en permeabilitetskorrigerende væske i en underjordisk formation, idet polymeren bringes i kontakt med et vanskeligt miljø defineret ved en temperatur på 77-204°C og en koncentration af multivalente kationer, herunder calcium og magnesium, på 500-220.000 dpm efter vægt, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at polymeren er dannet ud fra en monomersammensætning omfattende to eller flere af N-vinylpyrrolidon (NVP), acrylamid (AA) og 2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsyre eller -sulfonatsalt (AMPS), hvilken polymer er valgt blandt

- (a) NVP/AA/AMPS-terpolymerer,
- (b) NVP/AA-copolymerer,
- (c) NVP/AMPS-copolymerer og
- (d) AA/AMPS-copolymerer.

Særligt hensigtsmæssige udførelsesformer for fremgangsmåden er angivet i krav 2-7.

Der er udviklet mange syntetiske polymerer, der anvendes til fremgangsmåder ved udvinding af naturlige ressourcer. Almindeligvis er det en ønskelig egenskab, at sådanne polymerer giver en væske øget viskositet, når der tilsættes en forholdsvis lille mængde af polymeren, og fortrinsvis til en minimal pris. Der findes et stigende behov for sådanne polymerer, der kan modstå ugunstige omgivelser, eller vanskeligt miljø, herunder f.eks. høje temperaturer, højt saltindhold og højt indhold af multivalente metalkationer, almindeligvis kendt som "hårdhedsioner", samt de høje surheds-, temperatur- og forskydningskraftbetingelser, der opstår ved fremgangsmåder såsom syrefrakturering.

Olie, der akkumuleres i en underjordisk olieførende formation, udvindes eller produceres derfra gennem borehuller eller brønde, kaldet produktionsbrønde, der bories ned i den underjordiske formation. Der efterlades en stor mængde af sådan olie i de underjordiske formationer, hvis den produceres alene ved primær tømning, dvs. hvor der kun anvendes formationsenergi til at udvinde olien. Når begyndelsesformationsenergien er utilstrækkelig eller er blevet udtømt, anvendes supplerende operationer, der ofte omtales som sekundære, tertiære, forøgede eller post-primære udvin-

dingsoperationer. Udtrykket "forøget" vil her blive anvendt på alle sådanne operationer. Ved den mest vellykkede og mest anvendte af disse operationer injiceres en væske i formationen ved, at den pumpes gennem en eller flere injektionsbrønde, der bores i formationen, olien fortrænges inde i og bevæges gennem formationen og produceres ud fra en eller flere produktionsbrønde, der bores i formationen. Ved en særlig udvindingsoperation af denne art anvendes i reglen naturligt vand eller naturligt saltvand som indsprøjtningstvæske, og operationen omtales som vandoversvømmning. Indsprøjtningstvæsket omtales ofte som oversvømmningstvæske eller oversvømmningstvæske til forskel fra det vand, der findes i formationen. Væsker, der senere insprøjtes kan omtales som uddrivningstvæsker. Selv om vand er det mest almindelige, kan indsprøjtningstvæsker og uddrivningstvæsker omfatte væsker på gasform såsom vanddamp, carbondioxid og lignende.

Vanddampstimulering er især ønskelig, når dere arbejdes under et ugunstigt miljøes betingelser. Ved en operation, hvor der til oversvømmning anvendes vanddamp, indsprøjtes tværbundne eller ikke-tværbundne polymere viskositetsmidler i en vandig opløsning af overfladeaktivt middel og vanddamp i underjordiske formationer for at udvirke en permeabilitetskorrektion ved at transportere opskummet overfladeaktivt middel ind i zoner med høj permeabilitet for at omdirigere den derpå indsprøjtede vanddamp til forholdsvis olierige, mindre permeable zoner. Det polymere viskositetsmiddel forøger derved stærkt varmestabiliteten af den opskummede opløsning af overfladeaktivt middel og forlænger på denne måde den effektive varighed af permeabilitets-korrektionsoperationen.

Ved en anden vanddampstimuleringsteknik indsprøjtes vanddampen i reservoiret efter en forlænget lukningsperiode på f.eks. 1-2 uger. Vanddampen efterfølges af en varm vandig sammensætning med overfladeaktiv virkning. Brønden sættes igen straks i produktion, og eventuel vanddamp-kanaldannelse gennem det overfladeaktive middel får det til at skumme og blokere strømmen af vanddamp. Vanddampen finder en anden zone med lavere temperatur, hvor varmen vil overføres til olien og formationen, hvorved der fås en mere effektiv dampstimuleringsmetode. Efterhånden som vanddampen kondenserer, og skummet falder sammen, åbnes kanalerne til produktion af olie. Tilstedeværelsen af de her beskrevne polymerer (gelerede eller ikke-gelerede) sammen med vanddampen stabiliserer skummet. De skumfremgangsmåder, hvortil denne opfindelse kan anvendes, findes beskrevet i US patentskrift nr. 3.993.133.

Selv om konventionel vandoversvømmning er effektiv med henblik på at opnå yderligere olie fra olieførende underjordiske formationer, er teknikken behæftet med en række ulemper. Den største af disse ulemper er oversvømmningsvandets tendens til "finger"dannelse gennem en olieførende formation og således omgåelse af væsentlige dele deraf. Ved "finger"dannelse skal forstås udviklingen af ustabile vandstrømsfronter, der bevæger sig hurtigere frem mod produktionsbrønden end resten af oversvømmningsvandet. Når der opstår fingerdannelse, fortrænger vandet desuden normalt ikke så meget olie i de dele af formationerne, der kommer i berøring med det, som det potentielt er i stand til at fortrænge.

Man har konstateret, at vandoversvømmninger fungerer mindre tilfredsstillende i forbindelse med de mere viskose olier end med forholdsvis ikke-viskose olier. Fingerdannelses- og omgåelsestendenser hos vand står i forbindelse med forholdet mellem oliens viskositet og oversvømmningsvandets viskositet og ligeledes med frakturzoner og/eller zoner med høj permeabilitet i formationen. Disse oliers viskositet varierer fra så lidt som  $1\text{-}2\cdot 10^{-3}$  Pa·s (1 eller 2 cps) til 1 Pa·s (1000 cps) eller derover. Vand har i reglen en viskositet på ca. 1 cp ved stuetemperatur.

For at begrænse oversvømmningsvandets mobilitet, så at den ikke bliver større end oliens mobilitet, har man tilsat vandfortykkelsesmidler for at forøge vandets viskositet. Egnede midler til forøgelse af oversvømmningsvandets viskositet er vandopløselige eller vand-dispergerbare polymerer med høj molekylvægt. Disse polymerer kan adsorberes på formationsfladerne og akkumuleres i (eller absorberes) og reducere permeabiliteten gennem klippeporerne. Følgelig får polymererne oversvømmningsvandet (der kan indeholde polymer eller andre midler), der indsprøjtes bagved, til at strømme ind i tidligere ikke-fyldte dele af formationen. Imidlertid er disse polymerer følsomme over for negative påvirkninger, der forekommer i visse underjordiske formationer, såsom høj temperatur og opløste elektrolytter, der får polymererne til at udfældes og/eller tabe deres viskositetsforøgende virkning, hvorved oversvømmningsvandets mobilitet forøges, og i reglen bliver mindre effektive som mobilitetsregulerende midler.

For at øge olieudvindingen maksimal under post-primære olieudvindingsoperationer bør der eksistere i det væsentlige ensartet permeabilitet i lagene. Hvis formationens permeabilitet er heterogen, vil oversvømmningsvæskerne søge områder med høj vandpermeabilitet og danne kanaler og passage for overskud af drivvæske til produktionsbrønden. Efterhånden som de mere vandpermeable lag tømmes for olie, har drivvæsken således en tendens til at følge sådanne kanaler og yderligere forøge

vandproduktion, hvilket afspejles som et forøget vand/olieforhold i produktionsbrønden. Der kan opnås mere ensartede oversvømmningsfronter i formationer med uensartet permeabilitet ved hjælp af permeabilitetskorrektion i formationens mere vandpermeable lag. En metode til at reducere vandpermeabiliteten i disse mere permeable lag er indsprøjtning af tillukningsmaterialer i formationslagene for i det mindste delvis at tillukke de mere vandpermeable zoner og opnå reduceret vandpermeabilitet i disse zoner. Tillukningsmaterialer kan dannes in situ i formationen ved indsprøjtning af et eller flere reaktive stoffer, der reagerer kemisk til dannelse af legemer med nedsat vandpermeabilitet, især polyvalent metal-tværbundne polymere viskositetsmidler, alternativt monomerer eller præpolymerer, der kan polymeriseres ved betingelserne i formationen.

Ved boring af brønde til udvinding af underjordiske aflejringer af naturlige ressourcer såsom gas, geotermisk vanddamp eller olie, især når der bores ved den roterende metode eller perkussionsmetoden, hvor materialet, der danner spåner, skal fjernes fra borehullet, er det nødvendigt at anvende en borevæske, som det er fagmanden bekendt. Emnet forklares mere detaljeret i US patentskrift nr. 3.025.234. Foruden at have de ønskede rheologiske egenskaber såsom viskositet og gelstyrke er det meget vigtigt, at sådanne borevæsker udviser en lav filtrerings- eller vandtabrate, dvs. borevæsken skal hindre for store væskemængder eller "filtrat" i at strømme fra borehullet ind i den omgivende formation. Tabet af vand eller anden væske fra borevæsken hindres ved dannelse af en filterkage, der afsættes fra borevæsken og lukker væggen i borehullet.

For at producere et effektivt boreslam skal lersorter blandet med vand dispergeres i en vis udstrækning, der ikke overstiger et acceptabelt arbejdsinterval. Det vil sige, at de enkelte lerpartikler skal hydratisere og afvise hinanden og forblive i suspension (hvorved der dannes et "slam" eller viskos borevæske) og filtrere ud til dannelse af et forholdsvis mindre permeabelt overtræk på borehulsvæggene. For megen fnugdannelse bevirker imidlertid dannelse af større partikler med det resultat, at ingen af formålene med et "boreslam" opnås. Der er blevet udviklet talrige præparater, sammensætninger og additiver for at få så godt virkende borevæsker til forskellige anvendelsesformål som muligt, jf. US patentskrift nr. 3.816.308, der omhandler sammensætninger, der består af blandinger af carboxylsyrepolymerer og opløselige metalsalte med det formål at forøge "udbyttet" (defineret som antal 159 l-enheder af slam

med  $15 \cdot 10^{-3}$  Pa·s (15 cps)., der kan fremstilles ud fra 1 ton ler) af betonitlerarter med forholdsvis lav kvalitet.

Højtydende bentonitler kan, når det behandles med højmolekylære polyacrylamid- og polyacrylatpolymerer eller copolymerer af vinylacetat og maleinsyreanhydrid, bringes til at producere næsten samme viskositet som den dobbelte mængde ubehandlet bentonit, jf. Park et al., Oil & Gas Journal, May 30, 1960, side 81-84.

For stort væsketab fra borevæsken kan forurene den producerende formation, idet det permanent fortrænger olien og blokerer produktion. Hvis formationen, der gennemtrænges, er af forskydnings-skifertypen, kan sådant skifer absorbere vand fra borevæsken og ved en sammenstyrtnings- eller kvældningsvirkning, der er fælles for bentonitmaterialer, lukke borehullet omkring borestangen, afskære cirkulation af borevæske og gribe borestangen. Lignende resultater kan forekomme blot ved en pludselig forøgelse af borevæskens viskositet, der forårsages af for stort væsketab. De negative konsekvenser af for stort væsketab ved boringen af meget dybe brønde er mere alvorlige på grund af de høje temperaturer og tryk, der opstår ved sådanne boreoperationer. For at forøge borevæskens densitet, så at den udøver tilstrækkeligt hydrostatisk tryk på væggene i borehullet, tilsættes tyngdemidler såsom tunge uopløselige metalsalte til væsken. Borevæsker skal have tilstrækkelig viskositet til at holde tyngdemidlet i suspension, men en forholdsvis lille nedgang i væskeindholdet kan forøge denne viskositet til det punkt, hvor borestammen binder. Tendensen til at miste væske i et borehul forøges stærkt af de høje temperaturer og tryk, der forefindes.

Eftersom de fleste borevæsker er "ikke-Newton"ske væsker, kan den tilsyneladende viskositet ved givne betingelser for forskydnings-hastighed og forskydnings-påvirkning på en ikke-lineær måde ændres med visse parametre. Denne egenskab gør det vanskeligt at få borevæsker, der fungerer inden for acceptable intervaller under hele brøndboringsprocessen.

Når der blandes borevæsker til fremstilling med henblik på boreoperationer, kræves der normalt omrøring ved en vis grad af forskydning i et vist tidsrum for at opnå den ønskede fortykkelsesgrad, men for voldsom omrøring kan bevirke, at den tilsyneladende viskositet aftager. Eftersom den forskydningsgrad, der opnås i de fleste borevæsked-cirkulationssystemer, er lav, er det vigtigt, at en minimal blandings-tid ved en forholdsvis lav forskydningsgrad giver den ønskede fortykkelse, så at der opnås maksimal fortykkelse under arbejdsbetingelser. Målelige variable, der kan karakterisere en borevæskes tilsyneladende viskositet, omfatter den plastiske viskositet, flyde-

grænse og geleringshastighed og -grad. En væskes viskositet aftager i reglen, når temperaturen stiger, men visse polymeradditiver eller affnugningsmidler kan svække eller endog vende denne tendens. Imidlertid er de langkædede polymerer, der er de mest effektive til at opnå denne virkning, de mest sårbare over for sammenbrud på grund af oxidation, forskydning og termiske virkninger, dvs. varigheden af den tid, hvor de udsættes for boreoperationer ved høj temperatur. Ligeledes har mange sådanne polymerer tendens til at udfældes og/eller miste viskositet såvel som effektivitet som additiver mod vandtab, når de udsættes for opløste elektrolytter, især når der forekommer divalente metalkationer såsom  $\text{Ca}^{++}$  og  $\text{Mg}^{++}$ . I borevæsker forværres sårbarheden over for sammenbrud ved slammets densitet, der står i direkte forhold til tyngdemidlerne, der kræves til et givet formationstryk. De ekstremt høje temperaturer, der findes i geotermiske borebrønde, har også en tendens til at bevirke hurtigt sammenbrud af slamadditiver.

Sammenbrud i polymerer, der skal regulere vandtab, eller affnugningsmidler, forårsager en stor stigning i væsketabet ledsaget af en stigning i filterkagens tykkelse. Filterkagens tykkelse bestemmes ved slammets faststofindhold. Borevæsker med høj densitet med store mængder tyngdematerialer giver meget tykke filterkager, når væsketabskontrollen går tabt. Disse tilstande resulterer ofte i differentiell fastlåsnings af borestammen. Det er ønskeligt at udvikle additiver, der muliggør, at borevæsker bibeholder deres rette viskositet og væskeindhold over et bredere område af betingelser.

Borevæsker anvendes ved boringen af forskellige brøndtyper. Bearbejdnings- og afslutningsvæsker er derimod de væsker, der anvendes ved færdiggørelsen og vedligeholdelsen af sådanne brønde. Afslutningsvæsker er sådanne væsker, der anvendes, når boringen er færdig og under afslutningstrinnene eller genafslutningstrinnene i brønden. Færdiggørelsen kan omfatte cementering af foringsrør, perforering af foringsrør, montering af rørledningen og pumpe, etc.

Bearbejdningsvæsker af de væsker, der anvendes ved reparationsarbejde i brønden. Dette kan omfatte fjernelse af rørledninger, udskiftning af en pumpe, fjernelse af sand eller andre aflejringer, logging, genperforering etc.

Med hensyn endvidere til sandkonsolidering er de her beskrevne polymerer særligt værdifulde på grund af deres stabilitet under ugunstige betingelser i omgivelserne. Sandkonsolidering omtales detaljeret i US patentskrift nr. 3.978.928. In situ-gelering af det polymere viskositetsmiddel kan indebære tværbinding ved brug af po-



lyvalente metalioner såsom aluminium eller chrom eller et sekvestreret metalsystem såsom aluminiumcitrat, som det beskrives detaljeres i den foreliggende beskrivelse.

Ved én udførelsesform for opfindelsen kan de her omhandlede polymerer anvendes som fortykkelsesmidler til hydrauliske opbrydningsprocesser af den i f.eks. 5 US-patentskrift nr. 3.727.689 beskrevne type. Anvendelsen af polymere viskositetsmidler, der omfatter N-vinyl-2-pyrrolidon-acrylamid-copolymerer såsom 50/50 væ/væ poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon-co-acrylamid) giver udmærket termisk stabilitet i disse opbrydningsvæsker selv i nærvær af svære saltlag og høj temperatur, dvs. ugunstige omgivelser. Andre monomerforhold kan også anvendes, i reglen fra 70:30 til 30:70 10 vægt% poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon/acrylamid). Polyvalent metaltværbinding af copolymererne kan ske med et redox-par, f.eks. natriumdichromat/natriumbisulfat eller med aluminiumkation sekvestreret med citrat som det videre beskrives i det følgende.

Ved én udførelsesform anvendes opfindelsen til frakturlukning i underjordiske formationer som omtalt i US-patentskrift nr. 3.845.822. Ved frakturlukningsmetoden 15 igangsættes den polyvalente metaltværbinding in situ af de polymere viskositetsmidler ved sekventiel indsprøjtning af (1) en oxiderende sammensætning, der indeholder et reducerbart polyvalent metal såsom chrom +6 eller natriumdichromat og (2) et vandopløseligt svovlholdigt reduktionsmiddel såsom natriumbisulfit (redox-system). De her beskrevne polymerers stabilitet over for ugunstige miljøforhold gør dem særligt egne- 20 de til anvendelse ved frakturlukning.

Bearbejdning omfatter også groft sagt trin, der anvendes ved forberedelse af en eksisterende brønd til sekundær eller tertiær olieudvinding, såsom polymertilsætninger, micellær oversvømning eller vanddampindsprøjtning.

Både bearbejdnings- og afslutningsvæsker anvendes delvis til at regulere 25 brøndtryk, til at hindre sammenstyrtning af foringsrør på grund af overtryk og til at hindre eller reducere korrosion af foringsrør. En borevæske kan være egnet til brug ved færdiggørelse eller bearbejdning i nogle tilfælde, men ikke i alle. Når der anvendes en særlig bearbejdnings- eller færdiggørelsesvæske, er det i reglen en ringe eller uegnet borevæske.

30 Sammensætningerne af bearbejdnings- og færdiggørelsesvæsker kan afvige fra sammensætningerne af boreslam, eftersom bearbejdnings- og færdiggørelsesvæsker har funktioner, der afviger fra borevæskers. En bearbejdnings- eller færdiggørelsesvæske afviger fra en borevæske på flere måder. En bearbejdningsvæske behøver ikke være forligelig med de borede faststoffer. I reglen anvendes en bearbejdnings-

væske i forede huller, og formationen udsættes kun ved perforeringer, og medens en borevæske skal beskytte formationen mod kvældning eller desintegrering, må en bearbejdningsvæske ikke beskadige formationens permeabilitet. Ideelt bør en bearbejdningsvæske ikke indeholde faststoffer. Hvis der skal anvendes faststoffer, skal de  
5 være syreopløselige. På lignende måde kan sammensætningerne, egenskaberne og funktionerne af bearbejdningsvæsker afvige fra færdiggørelsesvæskers.

Selv om der har været betydelig fremskridt inden for området vedrørende bearbejdnings- og færdiggørelsesvæsker, er der stadig betydelig plads til yderligere forbedringer. Således skal brønde færdiggøres og vedligeholdes i stadig mere ugunstige omgivelser, der f.eks. indebærer høje temperaturer eller stærk saltholdighed  
10 og/eller hårdhed i formationsvandet. Derfor er der behov for nye additiver til bearbejdnings- og færdiggørelsesvæsker, der bibeholder deres egenskaber ved forhøjede temperaturer og høje koncentrationer af opløste elektrolytter.

#### 15 Polymeradditiver

I nogle tilfælde har forskellige polymerer vist sig anvendelige til mere end ét anvendelsesformål således som de ovenfor beskrevne. Blandt de mest krævende anvendelsesformål er imidlertid forøget olieudvinding, hvor polymeradditiver skal danne stabile og viskose vandige opløsninger, medens de udsættes for høje temperaturer  
20 og opløste elektrolytter i op til flere år, hvilket ofte kræver bibeholdelse af en opløsningsviskositet på mindst ca.  $10^{-2}$  Pa·s (10 cps) ved stuetemperatur, og skal reducere bjergartens permeabilitet over for oversvømningsvand ved at adsorberes på bjergarten i formationen. Mange vandopløselige polymerer på markedet er blevet afprøvet med hensyn til anvendelighed ved forøget olieudvinding, men før den foreliggende  
25 opfindelse kendtes der ikke nogen polymer, der fuldtud kunne opfylde de ovenfor omtalte krav.

Polyacrylamid f.eks. giver den ønskede viskositet og reducerer bjergartens permeabilitet i mange tilfælde, men det taber ofte viskositet i vand, der indeholder opløste elektrolytter. Polyvinylpyrrolidon, der ganske vist er stabilt i nærvær af opløste  
30 elektrolytter, herunder multivalente kationer, ved temperaturer, der er høje nok til at bevirke hydrolyse af polyacrylamid i bemærkelsesværdig grad (dvs.  $>93^{\circ}\text{C}$ ), har kun kunnet fås i kvaliteter med lav viskositet. Polyvinylpyrrolidon udviser også uønsket adsorption på bjergarten og derfor en uønsket modstandsfaktor og residualmodstandsfaktor. Desuden er polyvinylpyrrolidon meget dyrere end polyacrylamid og

mange andre polymerer på markedet. Det er således indlysende, at efterhånden som behovet for udvinding og oparbejdning af naturlige ressourcer stiger, vil der være behov for bedre polymeradditiver til sådanne operationer som forøget olieudvinding, jf. f.eks. Davison og Mentzer, "Polymer Flooding in North Sea Oil Reservoirs", paper 5 SPE 9300, forelagt ved Fall Conference of Society of Petroleum Engineers of AIME, Dalls, TX, 21-24. september 1980 og offentliggjort i Society of Petroleum Engineers Journal, juni 1982, side 353-362. Davison og Mentzer afprøvede mere end 140 polymerer (generelt klassificeret som polyacrylamider, polyvinylpyrrolidoner, hydroxyethylcelluloser, cellulosesulfatestere, guargummisorter, xanthaner og scleroglucaner) med 10 hensyn til viskositetsopretholdelse og strømningsdata i porøse medier ved høj temperatur (90°C), højt saltindhold og høje trykbetainger. For polymeroversvømmning i Nordsø-oliereservoirer er kriterierne, at en polymeropløsning skal være 5 gange så viskos som havvand og miste mindre end 20% af viskositeten på 500 dage ved 90°C. Scleroglucanpolymerer giver de bedste data ved disse prøver, idet de giver den ønskede viskositet i polymeropløsninger på ca. 500 dpm og bibeholder det meste af 15 denne viskositet under 500 dages ældning ved 90°C. Polyacrylamider er "særligt uegnede", eftersom de udfældes inden for 60 dage i havvand ved 90°C, tilsyneladende på grund af tilstedeværelsen af calcium- og magnesiumioner. Polyvinylpyrrolidoner er meget stabile, men skal anvendes i høje koncentrationer (20.000 dpm) for at give en 20 passende viskositet. Der er ingen tegn på, at copolymerer af vinylpyrrolidoner og acrylamider er blevet afprøvet ved høje temperaturer. McCormick et al., DOE-BETC/5603-10, side 5, 117, fremstiller sådanne copolymerer, men konkluderer, at de har "lav opløsningsviskositet og synes af ringe værdi i EOR". De blev derfor ikke afprøvet. Der er således et væsentligt behov for polymerer, der kan anvendes til udvinding af naturlige ressourcer i vanskeligt miljø, såsom Nordsøoliereservoirer, og til forskellige operationer ved oparbejdning af naturlige ressourcer i vanskelige omgivelser. 25

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til forøget olieudvinding eller til boring, oparbejdning eller færdiggørelse af brønde eller borehuller ved udvinding af naturlige ressourcer i et vanskeligt miljø som defineret i krav 1 og i de afhængige krav.

30 De polymerer, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er stabile, når de udsættes for vand med betydeligt saltholdighed og/eller hårdhed. Polymererne kan være i det mindste delvist opløst i forskellige væsker, herunder f.eks. en vandig væske, eller i en væske, der indeholder mindst én sammensætning valgt blandt baser, polymere viskositetsmidler, overfladeaktive midler og co-overfladeaktive

midler og kombinationer af to eller flere af disse sammensætninger. Polymererne kan være tværbundet med forskellige tværbindingmidler. Polymererne er fortrinsvis vandopløselige eller vanddispergerbare.

Ifølge opfindelsen anvendes en polymer, der ikke er i stand til at bibringe så  
5 høj en viskositet til vand som et polyacrylamid, under vanskelige forhold, hvor acrylamidpolymerer er uanvendelige på grund af udfældning.

Opfindelsen vil i det følgende blive forklaret i forbindelse med tegningen, på hvilken

fig. 1 og 2 viser hydrolysegraden af de acrylamidenheder, der opnås i copolymerer anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ældet ved forskellige tempera-  
10 raturer,

fig. 3 viser uklarhedspunktet som funktion af koncentrationen af multivalent kation,

fig. 4 viser procent hydrolyse som funktion af ældningsdage,

15 fig. 5 viser fældningstider som funktion af temperatur og koncentration af divalent ion, og

fig. 6 og 7 viser ældningsviskositetsdata for polymerer med monomerforhold af komponenter som vist i trekantdiagrammet.

## 20 Polymerer

Copolymererne og terpolymererne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, viser sig at være velegnede til forskellige anvendelser, herunder forøget olieudvinding (EOR), som additiver til hindring af vandtab i borevæske, additiver til bearbejdnings- og færdiggørelsesvæske, selektiv lukning af "thief"-zoner, forbe-  
25 handling af mineraler, vandfortykkelse, vandbehandling og lignende. Ved en for øjeblikket foretrukket udførelsesform er copolymererne og terpolymererne, der herefter vil blive beskrevet, velegnede på grund af deres fremragende viskositetsstabilitet i vanskelige omgivelser med hensyn til saltholdighed og hårdt vand, til polymerfyldningsformål. Et vanskeligt miljø i denne henseende er et, hvor temperatur, saltholdighed og/eller indhold af hårdhedskationer er høje nok til at fremkalde udfældning, vis-  
30 kositetstab og/eller lignende negative virkninger inden for et nominelt tidsrum i gængse polymerer, der ellers er anvendelige til sådanne anvendelsesformål. Sådanne gængse polymerer omfatter f.eks. polyacrylamider. Fordelene ved polymererne anvendt ifølge den foreliggende opfindelse er indlysende, når de anvendes i vanskelige

omgivelser ved fra 77 til 149°C som specifikt defineret i fig. 5. Brakvand og/eller hårde vandige væsker med en saltholdighed på mindst ca. 10 g pr. kg opløsning og/eller et forhold mellem divalente hårdhedskationer og totale kationer på fra 500 til 220.000 dpm, f.eks. mindst ca. 1 vægt% (10.000 dpm) og især mindst ca. 5 vægt% (50.000 dpm),

5 kombineret med temperaturer på mindst ca. 77°C, anses for vanskelige omgivelser. Eftersom hårdhedskationer såsom  $\text{Ca}^{+2}$  og  $\text{Mg}^{+2}$  især er skadelige for mange sådanne polymerer, når saltholdighed og indholdet af hårdhedskationer er forholdsvis høje, vil man kalde det en vanskelig zone ved forholdsvis lavere temperatur. Et vanskeligt miljø kan f.eks. være et miljø, hvor reservoirtemperaturen kan være så lav som 77°C,

10 og elektrolytkoncentrationen af opløste salte i det til rådighed værende vand, både indsprøjtning vand (der kan være havvand) og formations vand, er mindst ca. 35.000 dpm (med ca. 1750 dpm kombinerede calcium- og magnesiumioner), dvs. ca. 3,5 vægt% eller mere, svarende til en saltholdighed på ca. 35 g pr. kg opløsning. Ved lavere reservoirtemperaturer, f.eks. fra ca. 49 og op til ca. 66°C, ville en forholdsvis

15 højere saltholdighed og/eller indhold af hårdhedskationer medvirke til et sådant vanskeligt miljø ved f.eks. en saltholdighed på mindst 50-100 g pr. kg med et forhold mellem divalente hårdhedskationer og totale kationer på mindst ca. 20 vægt%. Ved temperaturer på mindst 49°C kan der også forekomme et vanskeligt miljø for polyme-

re viskositetsmidler på grund af et stærkt basisk miljø, f.eks. koncentrationer på

20 mindst 5 vægt% af en stærk base, der accellererer hydrolyseprocessen i mange polymerer. Sådanne betingelser findes ved processer, der omfatter f.eks. kaustisk fyldning af olieførende underjordiske formationer.

Et vanskeligt miljø kan bedst betragtes som et, hvori de gængst anvendte fortykkelsesmidler er ustabile. Polyacrylamider er sådanne almindeligt anvendte for-

25 tykkelsesmidler.

Polyacrylamider, der almindelighed anvendes til forøget olieudvinding (EOR), hydrolyserer ved forhøjede temperaturer og vil efterhånden udfældes i nærvær af divalente kationer. Nedenstående er den fremgangsmåde, hvorved grænseværdierne for et vanskeligt miljø fastlægges ved hjælp af dette kriterium. Det vil sige, at grænse-

30 området, under hvilket denne polymer forbliver i opløsning uendeligt, og over hvilket det i løbet af dage eller måneder udfældes af opløsning, hvilket resulterer i tab af polymerviskositet og tillukning af formationen, definerer et vanskeligt miljø.

Et hvilket som helst polyacrylamid i hårde saltvandsopløsninger vil med tiden blive uklart (dvs. begynde at udfælde, hvis temperaturen hæves tilstrækkeligt). Fig. 3

viser uklarhedspunktet som en funktion af koncentrationen af divalent kation for 1000 dpm efter vægt oprindeligt uhydrolyseret i handelen værende polyacrylamid i forskellige saltvandsopløsninger. Disse opløsninger hydrolyseres termisk til forskellige niveauer i 5%'s saltvandsopløsning før tilsætning af divalente kationer (lige store mængder calcium og magnesium i dpm efter vægt), hvorefter der foretages bestemmelse af uklarhedspunkt. Når der ikke forekommer divalente kationer (et forhold, der ikke eksisterer i jordoliereservoarer), forbliver denne polymer i opløsning op til 204°C (grænserne for målingen), uanset hydrolyseniveauet. Tilstedeværelsen af divalente kationer påvirker på den anden side uklarhedspunktet afhængigt af hydrolyse- og hårdhedsniveau. Det vil sige, at jo højere hydrolyseniveauet og koncentrationen af divalente kationer er, jo lavere ligger uklarhedspunktet.

Fig. 4 viser virkningerne af tid og temperatur på hydrolyse af 1000 dpm af den samme uhydrolyserede, i handelen værende polymer. Denne figur viser, at ved en given temperatur forøges hydrolyseniveauet med tiden, men når efterhånden en ligevægt. Når der anvendes en standard-termodynamisk behandling af en ligevægtsreaktion, hvor  $K_{eq}$  er ligevægtskonstanten,  $\Delta S^\circ$  og  $\Delta H^\circ$  er standardentropiændring og standardentalpiændring for reaktionen, R er gaskonstanten, og T er den absolutte temperatur:

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1)$$

Når denne ligning anvendes på  $K_{eq}$  - og T-værdier, der afledes ud fra fig. 4, fås værdier for  $\Delta S^\circ$  og  $\Delta H^\circ$ , der derpå anvendes til at beregnes  $K_{eq}$  og hydrolyseligevægtsniveau for en hvilken som helst ønsket temperatur. En standardanalyse af hydrolysekinetikken giver følgende ligning:

$$\frac{A_0 - A_e}{A_0 + A_e} \ln \frac{A_0^2 - AA_e}{(A - A_e)A_0} = k_f t \quad (2)$$

hvor  $A_0$ ,  $A_e$  og  $A$  er amidkoncentrationer ved hhv. 0-tid, ligevægt og ved t, og  $k_f$  er hastighedskonstanten for den forreste (hydrolyse) reaktion. Ved at indpasse amidkoncentrationer i ligningen (2) beregnes  $k_f$ -værdier for de fem temperaturer, der er repræsenteret i fig. 4. En indpasning af disse resultater i Arrhenius' ligning

$$k_f = C e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

giver værdier for C, den præeksponentielle faktor og  $E_a$ , aktiveringsenergien. Den forreste hastighedskonstant for en hvilken som helst given temperatur kan derefter beregnes. Når man anvender  $k_f$ -værdien for en given temperatur og ligning (2), kan den tid, der kræves for at opnå en givet hydrolysegrad, beregnes. Dette kan ske, så længe det ønskede hydrolyseniveau er lavere end hydrolyseligevægtsniveauet for den pågældende temperatur, dvs. så længe  $A > A_e$  i ligning (2). For  $A = A_e$  giver denne ligning en tid, der nærmer sig uendeligt, og for  $A < A_e$  er tiden udefineret. Med andre ord, hydrolyseniveauet ved en hvilken som helst temperatur kan ikke overstige ligevægtsværdien for denne temperatur.

Fig. 3 kan med passende interpolation anvendes til at definere hydrolyseniveauet, der bevirker igangsætning af udfældning for et hvilket som helst givet temperatur- og hårdhedsniveau. Ligningerne (1), (2) og (3) viser den tid, der tager at nå dette hydrolyseniveau. Hvis ligevægtshydrolyseniveauet er mindre end det niveau, der bevirker ustabilitet, er tiden uendelig. Med andre ord, et fra begyndelsen ikke hydrolyseret polyacrylamid vil være uendeligt stabilt under de valgte betingelser. Dersom ligevægtshydrolyseniveauet er større end det niveau, der bevirker ustabilitet, vil polymeren til sidst udfælde, og beregningen giver den tid, der går, før ustabiliteten sætter ind. Hvis de to hydrolyseniveauer er nøjagtig ens, er stabilitetsgrænsen defineret.

Ved gentagne beregninger ved små temperaturintervaller for mange hydrolyseniveauer fremkommer fig. 5. Denne giver omridsene for lige lang udfældningstid som en funktion af temperatur og hårdhedsniveau. Alle betingelser over og til højre for uendelighedslinien repræsenterer vanskelige miljøer for polyacrylamider i den forstand, at polymeren efterhånden vil udfældes. Bemærk, at 100-dage-linien ligger meget tæt på uendelighedslinien, hvilket viser, at inden for et praktisk tidsinterval for EOR-projekter udgør den faktiske stabilitetstid ikke noget stort problem.

Det skal understreges, at fig. 5 gælder for en uhydrolyseret polymer, og at de repræsenterede stabilitetstider er meget længere end for de allerede delvis hydrolyserede (ca. 30%) polyacrylamider, der almindeligvis anvendes ved EOR. Desuden har polymeren, der anvendes ved denne undersøgelse, en moderat molekylvægt (MW), og de, der almindeligvis anvendes ved EOR med højere MW, vil udfældes ved lavere temperaturer ved de samme hårdheds- og hydrolyseniveauer. Det skal også nævnes,

at polymerkoncentration kan spille en rolle ved udfældning af polymer, og fig. 5 repræsenterer stabilitetsgrænser for 1000 dpm polymer.

Eftersom der er så ringe forskel mellem kurven for 100 dage og uendelighedskurven, er det ikke nødvendigt at foretage en arbitrær angivelse af en tidsgrænse for tidsparameteren, men der kan i stedet anvendes uendelighed. Eftersom næsten alle formationer, hvor der er et ellers vanskeligt miljø, også vil indeholde mindst 400-1000 dpm multivalente kationer, og eftersom uendelighedskurven bliver næsten flad efter ca. 1000 dpm, kan hårdhedsparameteren simpelthen være hvad som helst over 500-1000 dpm efter vægt multivalente kationer. Dette bevirker, at temperaturen bliver den signifikante faktor, idet temperaturen er hvad som helst over 77°C med mere end 1000 dpm multivalente kationer, selv om den naturligvis definerer et vanskeligt miljø som ovenfor (dvs. over og til højre for) uendelighedslinien mere præcist. Almindeligvis ligger temperaturen inden for intervallet 77 til 204°C, f.eks. 77 til 149°C, og koncentrationen af multivalente kationer vil ligge inden for intervallet 500-200.000 og mere sandsynligt 1000-10.000 dpm efter vægt baseret på vægten af vand.

Selv om der findes rapporter om, at adskillige biopolymerer er stabile i havvand i længere perioder ved temperaturer op til et interval fra ca. 66 til næsten 93°C, er den eneste vandopløselige polymer, som vides ved over ca. 93°C at bibeholde sin opløsningsviskositet under disse betingelser, polyvinylpyrrolidon (PVP). Imidlertid er PVP forholdsvis kostbar, og den kræver høje koncentrationer, f.eks. ca. 2 vægt% eller mere, for at der kan opnås passende viskositeter til polymerfyldning.

Copolymererne og terpolymererne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er i reglen vandopløselige og billigere at fremstille end PVP. Disse polymerer kan holdes i opløsning i det vandige polymerisationsmedium, hvori de fremstilles. Når de fremstilles ved strålingspolymerisation i en viskos polymermasse (almindeligvis kendt som en "gel-log"), er polymererne også vandopløselige. Men når polymeren skilles fra et sådant vandigt medium og tørres, forventes den imidlertid almindeligvis at være vanddispergerbar og/eller kvældbar, men kan måske ikke være fuldstændig vandopløselig. På den anden side synes polymerer, der er fraskilt fra et polymerisationsmedium bestående væsentligst af en tertiær alkanol og tørret, i reglen at være vandopløselige, hvilket kan være en fordel, når der ønskes et vandopløseligt polymermateriale som granulat. De viser sig at give en passende opløsningsviskositet med usædvanlig varmestabilitet og modstandsevne over for elektrolytvirkninger, og er



således bedre end PVP til EOR i varme, saltholdige miljøer, især sådanne, der indeholder "hårdheds"- eller multivalente metalkationer såsom  $\text{Ca}^{+2}$  eller  $\text{Mg}^{+2}$ .

5 Terpolymererne og de fleste af copolymererne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, indeholder som comonomer N-vinyl-2-pyrrolidon (NVP eller VP) og/eller acrylamid (AM), hvor betegnelsen acrylamid omfatter N-methylacrylamid og N,N-dimethylacrylamid (DMAM).

10 Den mindste mængde NVP, der kræves, er den mængde, der er nødvendig for at opnå de ønskede polymeregenskaber, f.eks. viskositet og stabilitet, under de forventede miljøbetingelser. Således kan polymerer, der indeholder en mindre mængde, op til ca. 10 vægt%, af vinylactamen være effektive til udvinding og oparbejdning af naturlige ressourcer, f.eks. forøget olieudvinding i reservoirer med temperaturer mellem ca. 49 og 66°C og/eller formationsvand med betydeligt saltindhold og/eller hårdhed. Polymerer med sådanne mængdeforhold kan også være anvendelige under mere negative betingelser, hvis de udsættes derfor i kortere tidsrum.

15 Copolymerernes monomervægtforhold kan variere temmelig meget. Almindeligvis anvendes VP:AM-forhold i intervallet fra 10:90 til 90:10, afhængigt af den påtænkte anvendelse, men fortrinsvis anvendes VP:AM-vægtforhold i intervallet fra 25:75 til 75:25, særlig foretrukket fra 40:60 til 70:30. Det optimale VA:AM-vægtforhold kan variere efter anvendelsesformålet. Ved EOR ligger således det interval, der i øjeblikket foretrækkes, fra 65:35 til 50:50, baseret på langvarige ældningsundersøgelser med copolymererne. En copolymer, der for øjeblikket er særlig foretrukket til specielle anvendelsesformål, indeholder efter varmeældning ved 121°C 60 vægt% VP og 40 vægt% AM, svarende til et molforhold på 1:1. Vægtforhold mellem VP og AM på 20 10:90 til 90:10 svarer til molforhold på 6:94 til 85:15.

25 Efter varmeældning har copolymerer med dette forhold på 60:40 vist sig at bibeholde deres viskositet godt i varme saltholdige miljøer. Når på den anden side copolymererne anvendes uden en sådan for-ældning, er der opnået højere, omend mindre vedvarende viskositeter med copolymerer med VP:AM-vægtforhold i intervallet fra 45:55 til 55:45 eller fortrinsvis ca. 50:50. Eftersom VP:AM-vægtforhold er udtrykt som 100 vægtdele af copolymeren, kan vægtprocentdelene af monomerenhederne i 30 copolymeren aflæses direkte.

I NVP/AM-copolymererne beskrevet ovenfor kan op til 10 vægt% af de totale monomerer erstattes med en tredje monomer valgt blandt hydrofobe forbindelser, vinylpyridiner og hydroxyalkylestere af ethylenisk umættede carboxylsyrer og kombi-

nationer af to eller flere deraf. For nemheds skyld vil den tredje monomer herefter blive omtalt som en termonomer til forskel fra de første og anden monomerenheder, der er beskrevet ovenfor, som omtales som VP og AM for nemheds skyld. De hydrofobe forbindelser, der er egnet som termonomerer, vælges i reglen blandt monovinyl-

5 aromatiske carbonhydrider med 8 til 12 carbonatomer, såsom styren, vinylestere af mættede carboxylsyrer med fra 3 til 6 carbonatomer ialt, såsom vinylacetat, alkylestere af ethylenisk umættede monocarboxylsyrer med 3 til 22 carbonatomer, såsom ethylacrylat, og ethylenisk umættede nitriler med fra 3 til 5 carbonatomer ialt, såsom acrylonitril. Andre egnede hydrofobe monomerer er N-vinylacetamid og 2-

10 vinylquinolin. Egnede hydrofobe monomerer er også acryloylpyrrolidoner, diacetoneacrylamid og N- og N,N-alkylacrylamider, hvor alkylgrupperne indeholder mere end 2 carbonatomer. Ved hydrofob skal forstås, at dersom monomeren var homopolymeriseret, ville den være vandopløselig, selv om den kan være til stede heri i mængder op til 25%, og den totale polymer vil stadig være vandopløselig. Andre egnede forbindelser (hydrofile, men ikke-anioniske) omfatter vinylpyridiner såsom 4-vinylpyridin,

15 acryloylmorpholin, methylvinylether, ethylvinylether, dimethylallylammoniumchlorid, dimethylaminoethylacrylat, N-vinylurinstof, acryloylurinstof, N,N-diethylaminoethylacrylat, N-methylacrylamid, tert.butylaminoethylacrylat, dimethylaminopropylmethacrylamid, methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid og hydroxyalkylestere af ethylenisk umættede monocarboxylsyrer med fra 3 til 22 carbonatomer, såsom

20 hydroxyethylacrylat. Termonomerer, der for øjeblikket foretrækkes, omfatter methylacrylat, butylacrylat, methylmethacrylat, laurylmethacrylat, acrylonitril, diacetoneacrylamid og styren for at forøge terpolymerernes hydrofobe karakter, vinylpyridiner, hydroxypropylmethacrylat og hydroxyethylmethacrylat og hydroxyethylacrylat som

25 vandopløselige monomerer, der forøger terpolymerernes hydrofile karakter uden at indføre termonomerer, der er følsomme over for metalkationer (og fordi der er opnået gode resultater med 4-vinylpyridin og 5-methyl-2-vinylpyridin), samt vinylacetat på grund af dets lave pris og lette tilgængelighed.

Første og anden monomerenhederne kan forekomme i tilnærmelsesvis det

30 vægtforholdsinterval, der er angivet for copolymererne, der udgør den overvejende del af terpolymeren, hvor termonomeren udgør den øvrige mindre del på op til 10 vægt% af de chargede monomerenheder. Således kan terpolymeren bestå af 45 vægt% af hver af den første og anden monomer, med 10 vægt% af termonomeren, 49 vægt% af hver af den første og anden monomer med 2 vægt% termonomeren osv.

Disse eksempler indeholder den første og anden monomerenheder i vægtforhold på 50:50, men som anført ovenfor kan de tre monomerenheder kombineres på en hvilken som helst måde, forudsat at termonomeren ikke udgør mere end 10 vægt%, men fortrinsvis mindst 1 vægt%, og at enhederne af den første og anden monomer ligger inden for rammerne af de vægtforhold, der er omtalt for copolymererne. Ud fra eksemplerne forekommer termonomeren fortrinsvis med fra 2 til 8 vægt% og særlig foretrukket fra 3 til 5 vægt%, baseret på totale monomerer.

Eftersom copolymerisationsreaktionen giver polymer i næsten kvantitativt udbytte, kan de ønskede forhold mellem VP og AM opnås ved at regulere forholdene mellem VP-monomer og AM-monomer, der chargerer til reaktoren, og de hastigheder, hvormed monomererne fødes til reaktoren.

Et andet betydningsfuldt aspekt af opfindelsen vil blive beskrevet i det følgende. Polyacrylamid har historisk været et standardmateriale til fortykkelse af vand til olieudvinding. Ved en koncentration på f.eks. 0,25 vægt% i havvand giver polyacrylamid med en viskositet i den fremkomne opløsning, der er ca. 10-20 gange havvands viskositet ved samme temperatur. Således har havvand ved stuetemperatur en viskositet på ca. 1 sammenlignet med 10-25 for det samme vand, der indeholder 1/4 vægt% polyacrylamid, og denne viskositet forbliver i det væsentlige uændret ved ældning ved stuetemperatur. Ved 121°C har havvand en viskositet på ca. 0,3. Det samme vand med 0,25 vægt% acrylamid har til at begynde med en viskositet på ca. 10, men efter ældning udfældes acrylamidet, hvilket gør det fuldstændig uanvendeligt, idet det opnåede havvand ikke har en viskositet, der er forøget efter udfældningen.

Den følgende beskrivelse af fig. 6 og 7 viser, at ifølge opfindelsen er en betydelig forøgelse af viskositeten i polymerudfyldningsvand mulig, når vandet skal anvendes i reservoirer med vanskelige betingelser.

I fig. 6 og 7 findes viskositetsdata for polymer ældet i 7 dage ved 149°C og derpå viskositeten bestemt ved 121°C. Ældningsprøven ved 149°C udføres på følgende måde. Der fremstilles syntetisk havvand (SSW) ud fra destilleret vand, hvortil der sættes salte som beskrevet nedenfor. Polymeren opløses i SSW, så at der fås en 0,25 vægt% opløsning. Den udsættes derpå for vakuum og om nødvendigt nitrogen skylning for at fjerne oxygen. Derpå tillukkes den under et nitrogenovertryk på 0,69 MPa i en glasforet beholder og ældes i 7 dage ved 149°C.

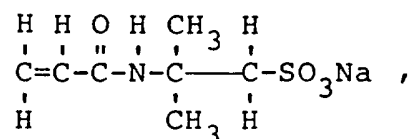
Som det fremgår af fig. 6, har de der afbildede polymersammensætninger ældede viskositeter på 0,7 (dvs. mere end dobbelt så højt som havvand) eller mere,

almindeligvis 1,0 (ca. 3 gange så højt som havvand) eller mere. Man har således ifølge den foreliggende opfindelse for første gang overskredet den fysiologiske barriere, der har eksisteret for anvendelse af polymerer, der ikke giver den 10-20 ganges forøgelse af viskositet, der er forbundet med standardmaterialer såsom acrylamid. Det har overraskende vist sig, at de vandopløselige polymerer, der her er beskrevet, på grund af deres modstandsevne over for udfældning ved ældning ved høje temperaturer, er effektive til trods for deres tilsyneladende dårlige data ved standardviskositetsprøver ved stuetemperatur. Til anvendelse ved høje temperaturer er den eneste afgørende faktor den viskositet, der opnås efter ældning.

De polymerer, der er vist i område B i fig. 6, repræsenterer sammensætninger, der foretrækkes på grund af stabilitet selv ved 121°C. Polymererne i område E er uanvendelige på grund af udfældning ved temperaturer på 77°C i vanskeligt miljø. Områderne D og C repræsenterer polymerer, der er stabile op til mindst hhv. 77 og 93°C. Området, der omfattes af B, kan forøges noget ved at anvende N,N-disubstitueret acrylamid som vist i fig. 7. Området omfattet af A er mindre foretrukket, fordi den viskositet, der fås i havvand, er så lav, at der kræves højere koncentrationer for at få effektive opløsninger. Sådanne sammensætninger er ikke uanvendelige, men kan eventuelt anvendes, men de bedste resultater opnås, når der anvendes polymerer med den højst mulige molekylvægt.

Som anført ovenfor ligger den uældede viskositet ved en arbitrær prøvetemperatur på 121°C for en opløsning, der indeholder 0,25 vægt% uældet polyacrylamid, på ca. 10. For polymerer som vist i fig. 6 med ældede viskositeter på 1, ligger den uældede viskositet på ca. 1,5. Andre polymerer, der er afbildet som omfattet af de polymerer, der kan anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, kan have uældede viskositeter ved 121°C på ca. 2 eller lidt mere (nogle specifikke sammensætninger ligger højere). Opfindelsen kan således i ét aspekt betragtes som anvendelse af en polymer i et vanskeligt miljø, hvilken polymer ved en uældet prøve ved 121°C i en koncentration på 0,25 vægt% giver havvand en viskositet på mindre end en tredjedel (dvs. en viskositet på ikke over 2 eller ikke mere end 3) af den viskositet, der opnås med samme mængde uældet standard-acrylamidpolymer såsom "N-Hance" 1027 fra Hercules.

2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsyren eller -sulfonatsaltet (AMPS) har formlen (vist som natriumsalt)



5 natrium-2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonat (natrium-AMPS).

Dette er kendte monomerer, der kan fremstilles på kendt måde. 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsyren fås fra Lubrizol under betegnelsen AMPS.

Ingen udfældning efter 7 dage ved 149°C er én af måderne, hvorpå stabilitet kan defineres, hvilket er blevet bestemt relateret til langtidsstabilitet ved 121°C for  
 10 NVP/AM-polymerer. Især for de NVP-holdige polymerers vedkommende forbliver viskositeten efter et beskedent begyndelsesfald efter ældning ved fortsat ældning i det væsentlige uændret. På grund af denne forøgede stabilitet ved langvarig ældning er disse NVP-holdige polymerer særligt egnede til yderst vanskelige miljøer som defineret f.eks. ved arealet over 20-dages-linien eller endog 5-dages-linien eller 1-dags-  
 15 linien i fig. 5. Ved NVP-holdige polymerer, som de anvendes i denne sammenhæng med stabilitet under yderst vanskelige forhold, skal forstås polymerer med mindst 20 vægt% kombineret NVP og AM, hvoraf mindst halvdelen er NVP.

Til visse anvendelsesformål mener man, at der er en fordel forbundet med polymersammensætninger med mindst 20 vægt% af hver af forbindelserne AMPS og  
 20 NVP og 0-40 vægt% AM. I andre tilfælde foretrækkes sammensætninger med mindst 10 vægt% af alle tre monomerer (NVP, AM og AMPS).

#### Polymerkarakterisering

I modsætning til copolymererne af 50-90 mol% N-vinyl-2-pyrrolidon i 1-50  
 25 mol% acrylamid med K-værdier på 10-140, som omtalt i US patentskrift nr. 3.500.925, har copolymererne anvendt ifølge den foreliggende opfindelse K-værdier på mere end 140 målt ved koncentrationer på 1 g/dl eller mindre og kan have K-værdier i intervallet fra 150 til mindst 250.

K-værdier er i årevis blevet anvendt til at beskrive viskositeterne af kommer-  
 30 cielt markedsførte cellulosepolymerer samt polyvinylpyrrolidoner og andre polymerer. Anvendelse af K-værdier er blevet godt anerkendt og benyttes til at udtrykke relativ molekylvægt. Eksempelvis er K-værdier for opløsninger af homopolymerer af vinylalkylethere angivet i Kirk-Othmer, Encyclopedie of Chemical Technology, 2. udgave, bind 21, side 419-420.

Polymererne anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan yderligere karakteriseres ved at måle uklarhedspunkttemperaturen. Polymererne afprøves fortrinsvis for uklarhedspunkttemperatur efter varmeældning i et tidsrum, der giver en ligevægts-uklarhedspunkttemperatur, der er repræsentativ for polymerens egenskaber ved f.eks. forøget olieudvinding i reservoirer eller forekomster med ækvivalente temperaturer. Ligevægts-uklarhedspunkterne viser sig at svare til en ligevægts-hydrolysegrad, som den er defineret andetsteds her, i reglen begrænset til ca. 70-80%, hvilket delvis kan forklare de foretrukne copolymerers overlegne egenskaber.

#### 10 Polymerisation

Polymererne anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan fremstilles ved hjælp af opløsnings-, emulsions-, omvendt-emulsions- (vand-i-olie) eller opslæmningspolymerisationsmetoder. Eksempelvis omfatter en fremgangsmåde til fremstillingen af polymererne udførelse af polymerisationen ved en homogen opløsningsproces, hvor polymerisationsmediet er vand indeholdende visse opløste blandede elektrolytter, eller, hvilket for øjeblikket er det mest foretrukne, vand med passende opløste salte, således som de forekommer i havvand, så at der fås simuleret eller syntetisk havvand (SSW). Naturligt havvand og formationssaltopløsninger kan også anvendes i polymerisationsmediene og kan filtreres for at fjerne fast materiale om nødvendigt eller ønskeligt. Saltvandsopløsninger, der indeholder en høj procentdel opløste faststoffer, kan fortyndes med ferskvand, så at der fås en passende koncentration af opløste faststoffer. Alternativt kan salte tilsættes, dersom det anses for nødvendigt for at få det ønskede saltniveau. Ved en anden udførelsesform foretages opslæmningspolymerisation fortrinsvis med et polymerisationsmedium, der hovedsagelig består af en alkohol, fortrinsvis en ren tertiær alkanol, der i reglen har 4 til 8 carbonatomer, mest foretrukket tert.butylalkohol, eftersom det polymere produkt er uopløseligt i alkoholen og således let kan fraskilles.

#### Polymerisationsinitiatorer

30 Polymererne anvendt ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse kan fremstilles ved fremgangsmåder, hvor der anvendes forskellige fri radikal-polymerisationsinitiatorer, der er kendt på området. Foretrukne initiatorer omfatter kemiske polymerisationsinitiatorer, indførelse af elektromagnetisk eller kernestråling til dannelsen af frie radikaler og kombinationer af de to metoder.

### Monomermængder

Andelene af første og anden monomer i copolymerer anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan variere stærkt som tidligere omtalt. Almindeligvis anvendes NVP:AM-vægtforhold på 10:90 til 90:10, beregnet på blandingen af polymeriserede monomerer, men copolymerer med NVP:AM-vægtforhold helt ned til 5:95 og helt op til 99:1 kan fremstilles og benyttes til specielle anvendelser. Almindeligvis anvendes den minimale mængde NVP-monomer, der er nødvendig for at fremstille copolymerer med de ønskede karakteristika. Polymererne af AMPS eller NVP og AM kan, hvis de er til stede, have monomerforhold som vist i fig. 6 og 7, undtagen område E. Desuden kan en hvilken som helst af de copolymerer, der har et monomerforhold som vist, også indeholde en termonomer i en mængde på op til 10 vægt%, baseret på monomerernes samlede vægt, som omtalt ovenfor.

Til anvendelsesområderne i forbindelse med forøget olieudvinding omfatter de foretrukne copolymerer copolymerer af N-vinyl-2-pyrrolidon (NVP) og acrylamid (AM), hvor vægtforholdet NVP:AM fortrinsvis ligger fra 30:70 til 70:30. De højere andele af NVP foretrækkes til forekomster med "vanskeligere" betingelser, f.eks. højere temperatur, saltholdighed og hårdhed af formationsvand. Eksempelvis bør copolymerer, der skal anvendes ved mere end 127°C, fortrinsvis indeholde mindst ca. 60 vægt% NVP, medens copolymerer, der skal anvendes ved omkring 121°C, kan indeholde ca. 50 vægt% NVP eller mere. Til lavere temperaturer kan copolymerer med lavere andele af NVP tolereres, og f.eks. til temperaturer på 104 til 121°C skulle ca. 40 vægt% NVP eller mere være tilstrækkeligt, medens copolymererne til temperaturer ned til 93°C kan indeholde mindst ca. 30 vægt% NVP. Copolymerer med NVP:AM-monomervægtforhold i intervallet fra 65:35 til 55:45, eller ca. 60:40, er særligt foretrukne til anvendelse ved EOR med høj temperatur, eftersom disse copolymerer vil give den højeste viskositet i forhold til havvand efter en kort ligevægtstid i forekomsten med høj temperatur. Til anvendelsesformål, der kræver kortere stabilitetstider, kan der fås højere viskositet med copolymerer med højere acrylamidindhold, selv om disse er mindre stabile end 60:40-sammensætningerne. Medens copolymerer med 60:40 (NVP:AM) for øjeblikket foretrækkes til langtidsformål med høj temperatur, har copolymerer med 50:50 vægt% vist usædvanlig varmestabilitet ved ældningsundersøgelser foretaget i vand og især i SSW ved temperaturer fra 93 til 149°C. Eksempelvis har sådanne 50:50-copolymerer, anvendt som 2 vægt%'s opløsninger i SSW, givet klare opløsninger efter ældning ved 121°C i mere end 918 dage (487 + 431), medens op-

løsningsviskositeterne forbliver omtrent de samme eller noget højere end da de først blev afprøvet. Selv om hovedparten af afprøvninger omfattede 50:50-copolymererne, der for tiden foretrækkes til anvendelse ved temperaturer på ca. 116 til 127°C, viser prøver med ældede 60:40 (NVP:AM)-copolymerer, at de i reglen er overlegne ved 5 temperaturer over ca. 121°C. Yderligere prøver med 50:50-copolymererne foretaget ved 149°C i SSW viser, at opløsningerne kan blive uklare uden at miste megen viskositet efter få dages ældning, men at uklarheden forsvinder ved let afkøling. Uklarheden viser sig typisk først ved en temperatur mellem 127 og 138°C. Baseret på disse iagttagelser viser det sig, at en foretrukken øvre temperaturgrænse for langtidsvarmestabilitet for de foretrukne 50:50-copolymerer ligger mellem 138 og 149°C. Uklarhedspunkter for 60:40-copolymererne ligger mellem 143 og 160°C, hvilket antyder 10 160°C som den højeste foretrukne temperatur, hvor disse sammensætninger kan anvendes. Til visse anvendelsesformål, f.eks. borevæsker, kan nogle af de foretrukne ældede eller ikke-ældede polymerer udsættes for temperaturer helt op til mindst 15 166°C i tidsrum på nogle få dage eller temperaturer helt op til 204°C i tidsrum på nogle få timer.

Selv om for-ældede copolymerer med ca. 60:40 NVP/AM-vægtforhold for tiden foretrækkes til anvendelse ved højtemperatur-EOR, kan copolymererne anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen "konstrueres" og fremstilles i forhold, der 20 resulterer i egenskaber, der er optimale til forskellige andre anvendelsesformål. Copolymerer, der kan anvendes i borebrønde, herunder som additiver til bore-, bearbejdnings- og færdiggørelsesvæsker, kan have et hvilket som helst ønsket vægtforhold, men i reglen vil sådanne vægtforhold ligge fra 30 til 60 vægt% NVP og resten AM. De nøjagtige andele kan vælges, så at der fås egenskaber omfattende høj viskositet og 25 modstandsevne over for høje temperaturer, saltholdighed og hårdhedsioner, der er optimale til det miljø, hvor bore-, bearbejdnings- eller færdiggørelsesvæsken skal anvendes. Som tidligere nævnt varierer kravene til bore-, bearbejdnings- og færdiggørelsesvæsker betydeligt, og f.eks. fortykkes borevæsker normalt med ler, medens bearbejdningsvæsker fortrinsvis er lerfri.

30 Når betingelserne er mindre vanskelige, når f.eks. væskeerne skal udsættes for høje temperaturer, saltholdighed og/eller hårdhedsionkoncentrationer i kortere tidsrum, kan der i almindelighed anvendes en lavere andel NVP i copolymeren, hvorved omkostningerne formindskes og den viskositet, der kan opnås pr. enhed copolymer, forøges.



Omvendt vil der til meget vanskelige miljøer og langvarig brug, f.eks. ved polymerfyldning af en Nordsø-forekomst, kræves en højere andel af NVP af hensyn til effektiviteten uanset den relative pris.

De her omhandlede terpolymerer kan også "skræddersyes" til visse anvendelsesformål ved at justere andelene og typerne af chargede monomerer. For nemheds skyld anvendes udtrykket "termonomer" her til at betegne en monomer eller monomerer ud over de vigtigste monomerer, N-vinyllactam og umættet amid, selv om det må erkendes, at teknisk er N-vinyllactam og umættet amid også termonomerer. En mindre andel termonomer, f.eks. en hydrofob forbindelse, medtages for at ændre polymerens karakteristika, såsom dens tendens til at adsorberes på eller absorberes i en bjergartformation. (Adsorption refererer til befæstning af polymermolekyler på bjergartoverfladen ved fysiske eller kemiske midler, medens absorption refererer til sådanne fænomener i stor målestok som opsugning af polymeropløsningen inde i formationsbjergartens porestruktur.) Andre polymerkarakteristika, der kan ændres ved inkorporering af en sådan termonomer i polymeren, omfatter opløselighed i vand, saltvand og olier samt evne til tværbinding. Terpolymererne som her omhandlet har vist sig at være lige så stabile som copolymererne under betingelser som høj temperatur og/eller saltholdighed og/eller hårdhed som vist i nogle af de følgende eksempler og giver således stabile polymerer med forskellige nyttige egenskaber.

NVP/AM-copolymererne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan indeholde en termonomer i en mængde på ikke mere end 10 vægt% af de totale chargede monomerer. Størstedelen af terpolymeren består hovedsagelig af den første monomer og den anden monomer som omtalt under copolymererne, med deres relative andele og vægtforhold, der kan varieres inden for samme interval som for copolymerernes vedkommende for at tilpasse polymererne til forskellige anvendelsesformål.

I almindelighed indeholder terpolymererne fra 10 til 90 vægt% N-vinyl-2-pyrrolidon (NVP) som en første monomer, sammen med en anden monomer, der er acrylamid (AM), i området fra 90 til 10 vægt%, og termonomeren som omtalt ovenfor forekommer i en mængde fra 0,1 til 10 vægt%, og fortrinsvis indeholder terpolymererne 25 til 75 vægt% NVP, 75 til 25 vægt% AM og 2 til 8 vægt% termonomer. Et termonomerindhold på 3 til 5 vægt% er for øjeblikket det mest foretrukne. Til forøget olieudvinding ved forekomsttemperaturer på over ca. 121°C foretrækkes det i øjeblikket, at andelene af den første monomer og den anden monomer er tilnærmelsesvis eller

næsten lige store, dvs. at vægtforholdet mellem den første og den anden monomer ligger i intervallet fra 45:55 til 65:35.

Ud over variationen i monomerandelene kan molekylvægten af alle de anvendte polymerer varieres efter den mængde initiator, der anvendes, eller ved initie-  
5 ring ved f.eks. gammastråling. Således kan en forholdsvis høj molekylvægt være egnet til EOE, medens der til borevæsker kan anvendes lavere molekylvægt for at begrænse flokkulationsgraden af suspenderet ler.

Ved udførelse af de forskellige fremgangsmåder til udvinding af naturlige ressourcer ifølge opfindelsen er polymeren i reglen i det mindste delvis opløst i en  
10 vandig væske og kan indføres i underjordiske formationer med en væske, der omfatter i det mindste én sammensætning valgt blandt baser, polymere viskositetsmidler, tværbindingsmidler, overfladeaktive midler, co-overfladeaktive midler og kombinationer af to eller flere heraf. Ved de forskellige fremgangsmåder kan polymeren tværbin-  
des med forskellige tværbindingsmidler. Den vandige væske, som polymeren udsæt-  
15 tes for, kan have en betydelig saltholdighed og/eller hårdhed, f.eks. en saltholdighed på mindst ca. 10 g pr. kg opløsning med et forhold mellem divalente hårdhedskationer og totale kationer på mindst ca. 1 vægt%, eller især en andel af divalente hårdhedsioner på mindst ca. 5 vægt%. Polymeren kan udsættes for forskellige vandige væsker ved fremstillingen af polymeren og polymeropløsninger til anvendelse ved frem-  
20 gangsmåden, ved indførelse i brøndboringen og/eller formationen eller i kontakt med underjordisk formationsvand. Polymererne, der anvendes, vil hydrolysere, og når de opvarmes i opløsning til en temperatur såsom mindst 66°C i et passende tidsrum, vil de nå en ligevægtshydrolysegrad og en ligevægts-uklarhedspunkttemperatur. I reglen vil der opnås en ligevægtshydrolysegrad for en given temperatur (hvilket viser lang-  
25 tidsstabilitet ved den temperatur) ved opvarmning ved en højere temperatur i kort tid. Således giver opvarmning ved 149°C i 7 dage ligevægtshydrolysegraden for 121°C. Opvarmning ved ca. 121°C i mindst 7 dage giver ligevægtshydrolysegraden og ligevægts-uklarhedspunkttemperaturen på ca. 82°C. Hydrolyse af polymererne i den ønskede grad kan også opnås ved at bringe dem i kontakt med en base eller syre,  
30 eventuelt under opvarmning, som det forklares mere detaljeret nedenfor.

Polymeren kan i det mindste delvis opløses i en væske, som cirkulerer i en brøndboring og anvendes til visse fremgangsmåder ifølge opfindelsen, f.eks. når polymeren anvendes som borevæske, bearbejdningsvæske eller færdiggørelsesvæske.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan NVP/AM-polymererne anvendes i forbindelse med forskellige andre materialer såsom baser, overfladeaktive midler, co-overfladeaktive midler, polymere viskositetsmidler, tværbindingmidler og lignende, anvendt enkeltvis eller kombineret.

5           Eksempelvis kan baserne være vandopløselige baser valgt blandt alkali- og jordalkalimetahydroxider, ammoniumhydroxid, alkalimetalcarbonater og kemiske puffersalte, som opløses med hydrolyse, hvilket giver alkaliske væsker såsom natriumphosphat, natriumborater og natriumsilicater eller kombinationer af to eller flere deraf.

10           Overfladeaktive midler kan vælges blandt anioniske, kationiske eller ikke-ioniske overfladeaktive midler, og egnede anioniske overfladeaktive midler omfatter jordoliesulfonater, alkalimetalcarboxylater såsom natriumoleat, carboxyalkylerede eller sulfaterede polyethoxylerede alkylphenoler, carboxylerede eller sulfonerede polyethoxylerede alkylphenoler, carboxylerede sulfaterede eller sulfonerede polyethoxylerede alkoholer eller carboxylsyrer, og carboxylerede, sulfaterede eller sulfonerede polyethoxylerede thiolere. Egnede kationiske overfladeaktive midler omfatter langkædede fedtaminer og kvaternære ammoniumsalte af fedtaminer. Egnede ikke-ioniske overfladeaktive midler omfatter polyalkoxylerede forbindelser fremstillet ud fra substrater af langkædede alkoholer, alkylphenoler, carboxylsyrer, aminer og thiolere. Disse overfladeaktive midler kan anvendes kombineret eller blandet.

20           Egnede co-overfladeaktive midler kan være polære organiske forbindelser valgt blandt mættede og umættede alkoholer med 3 til ca. 10 carbonatomer, phenoler, aminer, estere, mercaptaner, aldehyder, ketoner, amider, sulfoxider, organiske nitroforbindelser, organiske nitriler, sulfoner, urinstof og polyethoxylerede alkoholer. Disse co-overfladeaktive midler kan anvendes kombineret eller blandede.

25           Polymererne, copolymererne og terpolymererne, der her omtales, kan anvendes som mobilitetspuffere efter micellær eller mikroemulsions"slug" af den art, der er omtalt i US patentskrift nr. 4.265.308. Ved denne udførelsesform dannes mikroemulsions"slug"en i et vanskeligt miljø efterfulgt af en mobilitetspuffer, der omfatter vand og 0,05-1, fortrinsvis 0,1-0,25 vægt% polymer efterfulgt af drivvand. Eksempelvis indsprøjtes et overfladeaktivt system, i reglen omfattende en jordoliesulfonatsurfactant og en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fortrinsvis C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-alkoholcosurfactant, i en forekomst til dannelse af en mikroemulsion in situ. Derefter indsprøjtes mobilitetspufferen efterfulgt af indsprøjtning af en gængs drivvæske, der omfatter vand, som regel saltvand. Olie udvindes i en produktionsbrønd i god afstand fra indsprøjtningensbrønden, efterhånden

30

som drivvæsken skubber mobilitetspuffer"slug"en, der skubber mikroemulsionen, som blæser olien ud af porene i formationen og til produktionsbrønden. Polymere viskositetsmidler kan f.eks. være biopolysaccharider, celluloseethere, acrylamid-afledte polymerer eller blandinger deraf.

5 Tværbindingsmidler kan vælges blandt forskellige egnede tværbindingsmidler. Eksempler omfatter forskellige aldehyder og trivalente metalkationer såsom  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$  og  $Fe^{+3}$ . Egnede er også multifunktionelle aminer såsom diaminer. Således kan aluminiumcitrat anvendes blandet med polymeren eller i "slug"s skiftevis med polymer"slug"s. Opløselige forbindelser af  $Cr^{+3}$  eller  $Fe^{+3}$  kan anvendes, eller oxiderbare  
10 forbindelser af divalent jern såsom  $FeCl_2$  kan anvendes sammen med et gasformigt oxidationsmiddel såsom luft eller oxygen. Phenoler eller phenoliske materialer såsom ligniter kan anvendes. Formaldehyd, acetaldehyd,  $chrom^{+3}$  og  $aluminium^{+3}$  er særligt anvendelige til polymerer med umættet amid og/eller N-vinylactam.

Til tværbinding med trivalente metaller skal der være en eller anden syre til  
15 stede. Denne kan komme til syre produceret under fremstilling og/eller ældning på grund af hydrolyse, eller syre såsom acrylsyre kan tilsættes under fremstillingen.

Specifikt hvad angår bivalente metal/oxygen-geleringssystemer til korrektion af permeabilitet kan der ved en vandpermeabilitetskorrigerende metode, der omfatter tværbindingen in situ med polyvalent metal af polymere viskositetsmidler såsom po-  
20 lyacrylamid igangsæt ved først indsprøjtning af (1) et oxiderbart bivalent metal såsom i en bivalent jernforbindelse (f.eks.  $FeCl_2$ ) og derpå (2) en gasformig oxidant såsom luft eller oxygen, anvendes viskositetsmidler fremstillet ved hjælp af omsætning af N-vinyl-2-pyrrolidon og en eller flere ethylenisk umættede comonomerer såsom acrylamid, methacrylamid, vinylacetat, acrylsyre, acrylatestere og lignende. Dette system har  
25 særlig værdi i vanskeligt miljø. Denne tværbindingsprocedure er mere udførligt beskrevet i US patentskrift nr. 3.658.129.

Der kan også anvendes redox-systemer såsom natriumdichromat og natriumbisulfid som omtalt i US patentskrift nr. 3.749.172.

En hvilken som helst passende mængde af polymererne kan anvendes ved  
30 udførelsesformene for opfindelsen angående udvinding og oparbejdning af naturlige ressourcer.

Eksempelvis kan der ved indførelse af polymererne i underjordiske brøndboringer og i en underjordisk formation ved fremgangsmåder til forøget olieudvinding anvendes en lille, men effektiv mængde polymer til at frembringe den ønskede vis-

kositet eller andre egenskaber i indsprøjtningens væsken. Baseret på formationens egenskaber og den påtænkte fremgangsmådes art og varighed bør polymerens type og mængde vælges således, at der opnås de ønskede virkninger inden for et passende tidsrum. Som rettesnor ligger den anvendte polymermængde i intervallet fra 5 500 dpm til 10.000 dpm, fortrinsvis fra 1000 til 3000 dpm, baseret på indsprøjtningens væskens vægt. Almindeligvis er det hensigten at vælge en økonomisk mængde og type polymer til opnåelse af den ønskede virkning på den nødvendige tid. Fagfolk kan bestemme den mængde polymer, der skal anvendes, ved hjælp af passende forsøg udført i lyset af det her omtalte.

10 I nogle tilfælde kan fremgangsmåden ifølge opfindelsen frembyde særlige fordele. Eksempelvis udviser disse systemer forøget modstandsevne over for saltholdighed og således forøget viskositetsstabilitet på grund af afvisning af interkæder med ens ladning (herunder polymer-surfactantkomplekset), når sådanne polymerer findes i en elektrolytopløsning med en surfactant. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan 15 anvendes til at forbedre boring af et borehul i en underjordisk formation ved i borehullet at cirkulere en borevæske, der omfatter polymeren, så at borevæskens vandtab ved høj temperatur formindskes, og der opnås bedre viskositet og/eller gelstyrke. Borevæskerne kan omfatte fersk- eller saltvand, lerarter, tyngdemidler og andre bestanddele i borevæsker. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er særligt egnet til bo- 20 ring i formationer med høje temperaturer, stort saltindhold og indhold af hårdhedsioner, fordi borevæskerne har tendens til at bibeholde deres viskositet godt, selv når de er ældet ved forhøjede temperaturer i saltholdigt og/eller hårdt vand. Foruden ved anvendelse som additiv til borevæske kan fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes effektivt ved forskellige forbehandlings- og færdiggørelsesmetodeer, f.eks. til 25 reduktion af tab af en væske, der pumpes i et underjordisk borehul, ved at opretholde en passende viskositet og ved at forbedre væskens evne til at suspendere tyngdemidler.

Når polymererne indføres i en brøndboring ved processer såsom boring, færdiggørelse eller forbehandling af brønde, kan de anvendes i små mængder, der er 30 effektive til opnåelse af den ønskede virkning, såsom reduktion af vandtab ved høj temperatur eller suspension af tyngdemidler. Som almindelig rettesnor ligger den anvendte polymermængde i intervallet fra 0,28 til 14,3, fortrinsvis fra 1,4 til 5,7 g pr. liter. Fagfolk kan bestemme mængden af polymer, der skal anvendes, ved hjælp af passende forsøg i lyset af den foreliggende beskrivelse. Polymererne er anvendelige til

sådanne formål ved temperaturer op til 204°C. Ved én udførelsesform kan polymererne sættes til en forbehandlings/færdiggørelsesvæske for at få en væske, der i det væsentlige er lerfri, med en pH-værdi fra 7 til 10.

#### 5 Målinger af uklarhedspunkt

Når en vandig opløsning af en vandopløselig polymer såsom en af acrylamid afledt polymer opvarmes, bliver den uklar ved højere temperatur. Denne uklarhed forsvinder ved afkøling og kommer igen som resultat af yderligere opvarmning. Den temperatur, hvilken en sådan uklarhed først forekommer, er en egenskab, der har relation til polymerens opløselighed og kendes som uklarhedspunktet. Uklarhedspunktet svarer til den laveste kritiske opløsningstemperatur, der er beskrevet af Billmeyer i Textbook of Polymer Science, 2. udg. (Wiley-Interscience, New York, 1971), side 39-43. Den laveste kritiske opløsningstemperatur er den højeste temperatur, ved hvilken et opløsningsmiddel, såsom vand, i et givet enkeltfaset polymer/opløsnings-  
10 middelsystem, såsom NVP-AM i syntetisk havvand, ikke mere er et godt opløsningsmiddel. Ved denne temperatur sker der i enkeltfasesystemet en faseadskillelse, som vist i fig. 2-8 i Billmeyer. En sådan faseadskillelse markeres ofte ved uklarhed, "tågedannelse" eller udfældning af polymeren. Faseadskillelse og dermed den laveste kritiske opløsningstemperatur eller uklarhedspunkt kan iagttages visuelt eller måles  
15 med forskelligt apparatur, herunder ved turbidimetri. Eftersom kemisk modifikation af polymeren eller opløsningsmiddel ikke nødvendigvis forekommer ved eller i nærheden af den laveste kritiske opløsningstemperatur, bemærkes genopløsning af uklarheden, suspension eller udfældning, når temperaturen falder under den laveste kritiske opløsningstemperatur.

25 I forbindelse med forskningen vedrørende den foreliggende opfindelse er der blevet udviklet et apparat til at måle uklarhedspunkter ved høje temperaturer (op til 163 eller endog 204°C). Medmindre andet er anført, anvendes dette apparat og den beskrevne fremgangsmåde til måling af de her anførte uklarhedspunkter. For at bestemme en given polymers uklarhedspunkt med dette apparat fremstilles en opløsning  
30 af polymeren indeholdende 0,25 til 0,5 g (som angivet) pr. dl polymer i SSW, og en alikvot mængde på 35 ml af denne opløsning anbringes i en 45 ml ampul, som lukkes med blæselampe under vakuum. Ampullen anbringes derpå i et beskyttelseskammer nedsænket i et siliconeoliebad indeholdende Dow Corning 200® Fluid. Et sondekolorimeter, Brinkman Model PC-801®, anvendes som lyskilde og detektor. Lyset fra ko-

lorimeteret ledes gennem en 30" Brinkman-optisk fiberstyreanordning (nr. 2023602-F) og rettes gennem opløsningen. Det transmitterede lys ledes af en anden identisk optisk fiberstyreanordning til detektoren. Prøven opvarmes fra en temperatur, hvor polymeropløsningen er klar, til en temperatur, hvor uklarhed forekommer, og får derpå lov  
5 at køle af. For f.eks. at måle uklarhedspunkter i intervallet fra 121 til 135°C opvarmes siliconeoliebadet, der indeholder ampullen, fra 93 til 138°C og afkøles atter til 93°C i løbet af ca. én time, hvoraf opvarmningscyklen tager ca. 30 minutter. Anvendelse af en trykcelle tillader, at temperaturen går op til 204°C. For at vise begyndende uklarhed måles polymeropløsningens absorptions og noteres (på en strimmelskriver) som  
10 en funktion af temperatur under opvarmnings/afkølingscyklen. (Absorption fås ved at lede transmissionssignalet gennem en logaritmisk forstærker og videre til recorderen). Gennemsnittet af de temperaturer, hvor det første spor af uklarhed forekommer, og det sidste spor af uklarhed forsvinder, ved hjælp af ovennævnte apparat og den beskrevne fremgangsmåde er den numeriske gennemsnitlige uklarhedspunkttemperatur,  
15 herefter kaldet "uklarhedspunkt", som dette udtryk anvendes i beskrivelse og krav, medmindre andet er anført. Denne måling viser sig at være reproducerbar inden for  $\pm 3\%$  med det apparat, der for tiden anvendes.

Man har bemærket, at uklarhedspunkterne for copolymeropløsningerne kan koordineres med ønskelige egenskaber, herunder copolymerernes modstandsevne  
20 over for høje temperaturer. Generelt sagt, jo højere en frisk fremstillet polymers uklarhedspunkt er, jo højere er den temperatur (der kan være helt op til ca. 28°C eller mere, men generelt ikke mere end 2,8°C over uklarhedspunktet), som copolymeren kan forventes at modstå, uden at der opstår et væsentligt tab med hensyn til dens evne til at bibringe prøveopløsningens viskositet. Der kan endvidere anvendes prøver til be-  
25 stemmelse af uklarhedspunkt efter ældning som et tegn på udsigterne for copolymerernes evne til at modstå yderligere ældning under lignende betingelser eller under mindre vanskelige betingelser.

NVP/AM-copolymererne og -terpolymererne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hydrolyserer. Som bekendt ændrer et amids hydrolyse  
30 amidets funktionalitet til en syre (eller dens salte). Når det drejer sig om acrylamid, dannes acrylsyre eller dens salte. Når det drejer sig om polyacrylamid eller dets copolymerer, herunder NVP/AM, ændres polymeren til at indeholde monomerenheder af carboxylsyrer eller disses salte, hvorved der indføres en ionisk karakter i polymeren. Hydrolysegraden har vist sig at forøges til en maksimal ligevægtsværdi på ca. 70-80%

ved 121°C baseret på acrylamidindholdet. Man har bemærket, at uklarhedspunkttemperaturen også ændres inden for samme tidsramme og kommer i ligevægt. Konklusionen er, at uklarhedspunkttemperaturen afspejler den grundlæggende polymernatur, og at stabiliteten af ligevægtsuklarhedspunkttemperaturen (svarende til stabiliteten af  
5 copolymerens hydrolysegrad) sandsynligvis er tegn på en konstant polymerbeskaffenhed.

Anvendeligheden af målinger af uklarhedspunkt som noget, der kan forudsige polymersammensætnings data og/eller stabilitet i miljøer med høj temperatur, er beskrevet i US patentskrift nr. 4.016.932, hvori det anføres, at i surfactantsystemer til  
10 olieudvinding, der omfatter mindst én anionisk og mindst én ikke-ionisk surfactant, opnås der overlegne resultater, når den ikke-ioniske surfactant vælges således, at den har et uklarhedspunkt lidt over dannelsestemperaturen. På lignende måde letter måling af uklarhedspunkterne for de copolymerer, der er egnet til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, før, og/eller efter ældning ved  
15 forhøjede temperaturer udvælgelsen af polymerer, som giver overlegne egenskaber og stabilitet til de her omhandlede anvendelsesområder. For mest nøjagtigt at kunne beregne en polymers egenskaber foretrækkes det, at uklarhedspunkterne måles i vandige opløsninger, der ligner dem, der vil udgøre miljøet ved den foreslåede anvendelse, f.eks. med hensyn til saltholdighed og hårdhed, og ved standardiserede  
20 polymerkoncentrationer. Til brug ved forøget olieudvinding i f.eks. varme, saltholdige formationer foretrækkes polymerer med uklarhedspunkter i saltvandsopløsning med mindst den temperatur, der findes i formationen efter korttidsældning ved forhøjede temperaturer. Eftersom langtidviskositetsstabilitet ved høje temperaturer er nødvendig ved forøget olieudvinding, og eftersom polymerer med forholdsvis høje uklarhedspunkter efter ældning korrelerer godt med polymerer med en sådan stabilitet, foretrækkes polymerer med forholdsvis høje uklarhedspunkter til brug ved fremgangsmåder til forøget olieudvinding. Omvendt udsættes polymerer, der anvendes i borevæsker og lignende, for høje formations- og/eller brøndboringstemperaturer, saltholdighed og hårdhedsioner i kortere tidsrum. Således kan polymerer med uklarhedspunkter, der er forholdsvis lavere med hensyn til formations- og/eller brøndboringstemperatur, anvendes i f.eks. borevæsker. En polymer med et uklarhedspunkt noget lavere end den maksimale formations- og/eller brøndboringstemperatur kan f.eks. fungere fyldestgørende og bibeholde de ønskede egenskaber såsom viskositet i en anvendelsesperiode, der er begrænset til uger, dage eller endog kun timer. Dette er særlig vig-



tigt, når der bores eller vedligeholdes dybe og/eller varme brønde såsom geotermiske brønde.

På basis af de forholdsvis stabile egenskaber hos de polymerer, der er egnet til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen efter korttidsvarmeældning, til  
5 anvendelsesområder, hvor der ønskes maksimal stabilitet i varme saltholdige miljøer, kan polymererne for-ældes eller hydrolyseres før anvendelsen. Dette betyder, at polymererne hydrolyseres i opløsning ved varmeældning ved en passende temperatur, indtil der er opnået en ligevægtshydrolyseværdi. Ældningstemperaturen skal være mindre end polymerens sønderdelingstemperatur. Polymererne kan ældes i et hvilket  
10 som helst til rådighed stående vandigt medium, men medier, der ligner de miljøer, hvori polymererne skal anvendes, menes for øjeblikket at give de bedste resultater. Eftersom ældningstid og -temperatur er uafhængige af hinanden, skal polymererne for at deres egenskaber såsom viskositet bliver helt stabile, ældes i tilstrækkelig lang tid ved den valgte temperatur til at give en ligevægtshydrolysegrad. Polymererne kan  
15 også hydrolyseres i det mindste delvis ved behandling i opløsning med en base, en syre, en polysyre såsom polyacrylsyre, en polyelektrolyt såsom polyvinylpyrrolidon, eller en elektrolyt såsom et alkali- eller jordalkalimetalsalt.

Hydrolysegraden kan afprøves direkte ved hjælp af Dow's farveprøve, som beskrevet i eksempel 1. Den minimale temperatur, der er egnet til denne for-ældning,  
20 er en temperatur, der er høj nok til at give en hydrolysegrad, der tillader, at for-ældningen kan afsluttes inden for en rimelig tid. Som det ses i fig. 1, skulle temperaturer på mindst 66°C, fortrinsvis i intervallet mellem 121 og 204°C, almindeligvis give egnede hydrolysehastigheder for polymererne ifølge opfindelsen. Temperaturer på over 149°C kan anvendes, forudsat at egnet udstyr er til rådighed, og at polymerens søn-  
25 derdelingstemperatur ikke overskrides. Ved fremstillingen og for-ældningen af en given polymer kan forholdet mellem de tider og de temperaturer, der er passende til for-ældning, let bestemmes. Når der anvendes en temperatur på mindst 121°C, ældes polymererne fortrinsvis i mindst ca. 7 dage.

Opfindelsen vil i det følgende blive nærmere beskrevet ved hjælp af eksempler,  
30 hvor alle procentangivelser, medmindre andet er anført, er efter vægt. Det samme gælder angivelser i dele.

### Eksempel 1

#### Hydrolyse af NVP/AM-copolymerer

Ligevægtsklarhedspunkterne og de deraf følgende egenskaber hos de ældede copolymerer menes at have relation til copolymerernes hydrolysegrad. Udvalgte prøver af copolymererne afprøves for hydrolysegrad ved hjælp af Dow-farveprøven, der er beskrevet mere detaljeret af Foshee et al. i Paper SPE6202 (New Orleans 1976). For at bestemme hydrolysen i procent bestemmes koncentrationen af amid, der overlever hydrolysen, ved hjælp af en iodometrisk metode, idet amidgrupperne omdannes til N-bromidamid, efterfulgt af en omsætning med kaliumiodid til dannelse af iod, som derefter kompleksbindes med stivelse. Mængden af dette iod-stivelseskompleks måles derpå spektrofotometrisk. Hydrolysegraden kan også bestemmes ved titrering af ammoniumioner, der fremkommer som resultat af hydrolysen med natriumhydroxid, men Dow-farveprøven har vist sig at være mere bekvem og tilstrækkeligt nøjagtig. I fig. 1 er virkningen af ældning i SSW på hydrolysegraden i en 0,5 vægt%'s opløsning af en 50:50 NVP/AM-copolymer fremstillet i SSW afsat som funktion af tre forskellige ældningstemperaturer. Det fremgår, at hydrolyseprocessen er forholdsvis langsom, når polymeren er ældet ved 93°C, men overstiger 50%-punktet i løbet af ca. 15 dage ved 121°C. Når copolymeren ældes ved 149°C, opnås en 40%'s hydrolyse næsten straks, og 60% overstiges i løbet af 10 dage. Som det imidlertid ses i fig. 2, og som det tidligere er beskrevet her, har disse copolymerer en tendens til at opnå en ligevægtshydrolysegrad med tiden, uanset ældningstemperaturen. Som det ses i fig. 2, opnår prøver af en 0,5 vægt%'s 50:50-copolymer af NVP/AM fremstillet i SSW og ældet i SSW ved temperaturerne 121, 138 og 149°C alle en hydrolyseprocentdel i intervallet fra 65 til 75% efter ca. 15 dages ældning.

Den almene forsøgsmetode, der anvendes til fremstilling af polymererne i de følgende eksempler, indebærer påfyldning af monomerer og vand (enten destilleret vand eller saltvand) på flasker med kapsel sammen med egnede initiatorer. Reaktionsblandingerne afgasses med en inaktiv gas i ca. 20 minutter før lukning, og polymerisationen finder sted ved en anført temperatur, der afhænger af den kemiske initiator, der anvendes. Ved med bestråling igangsatte polymerisationer tilsættes ingen kemisk initiator, og reaktionsblandingen i de med kapsel forsynede flasker bestråles med passende strålingsdoser. Ved afslutningen af reaktionsperioden foreligger hele reaktionsmassen i reglen i form af en gel.

Karakterisering af reaktionsprodukter udføres ved tilsætning af tilstrækkelige mængder syntetisk Nordsøvand til gelen, så at der fremstilles 0,1 vægt%'s og 0,25 vægt%'s polymeropløsninger til viskositetsmålinger. Viskositetsbrøker for 0,1 vægt%'s opløsninger ved 25°C bestemmes i et kapillarviskosimeter. Ikke-ældede viskositeter for 0,25 vægt%'s polymeropløsninger måles ved højtrykskapillarviskosimetri. For at måle en polymeropløsnings ældede viskositet ældes opløsningen i en forseglede bombe ved 149°C i 7 dage som tidligere beskrevet. Den ældede prøves viskositet måles derpå ved højtrykskapillarviskosimetri. Dannelsen af bundfald ved ældningsforsøget viser, at polymeren savner tilstrækkelig termisk stabilitet i det hårde saltholdighedsprøvedmedium til at gøre sig gældende som mobilitetskontrolmiddel i vanskelige omgivelser (dvs. temperatur over 77°C og hårdhedskationer >500 dpm).

Da viskositeten af det syntetiske Nordsøvand ved 121°C viser sig at være af størrelsesordenen  $2,8 \cdot 10^{-8}$  Pa·s eller 0,28 cps, anvendes denne værdi til at vise polymeropløsningernes relative effektivitet til at mobilisere råolie i forhold til det, der kunne forventes ved anvendelse af havvand som oversvømmelsesmedium.

De i det følgende anførte eksempler er repræsentative for det foreliggende lære. Medmindre andet er anført, fremstilles sammensætningerne og afprøves i overensstemmelse med den ovennævnte almene forsøgsprocedure. Reaktionstiderne er i reglen af størrelsesordenen 24 timer, og reaktionsblandinger hverken omrøres eller omtumles i reglen under polymerisationerne. Det totale faststofniveau ligger i reglen i intervallet 5-50%, idet de fleste præparater udføres i intervallet med 20-35% faststoffer ialt.

### Eksempel 2

#### 25 NaAMPS-Polymerer til vanskelige miljøer

Dette eksempel præsenterer i summarisk form repræsentative polymersammensætninger, der er potentielt anvendelige som mobilitetsreguleringsmidler under vanskelige miljøbetingelser. Disse prøver er karakteriseret ved tilstedeværelsen af natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat-(NaAMPS)-enheder. Opløsninger af disse polymerer i syntetisk Nordsøvand (2500 dpm polymer) ved 121°C viser ikke-ældede viskositeter i intervallet  $1,5 \cdot 10^{-3}$ - $7,05 \cdot 10^{-3}$  Pa·s (1,50-7,05 cps). Efter varmeældning af disse opløsninger i syntetisk Nordsøvand ved 204°C i 7 dage varierer

de ældede viskositeter af disse opløsninger i intervallet  $1,28 \cdot 10^{-3}$ - $4,95 \cdot 10^{-3}$  Pa·s (1,28-4,59 cps). Havvands viskositet ved 121°C er ca.  $2,8 \cdot 10^{-4}$  Pa·s (0,28 cps).

**Tabel I**

5 Polymerer til vanskeligt miljø indeholdende natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfat-(NaAMPS)-enheder

Prøve nr.	NaAMPS <sup>a</sup> vægt%	NVP <sup>b</sup> vægt%	AM <sup>c</sup> vægt%	Vægt% DMAM <sup>d</sup>	Log. Visk. tal (dl/g) <sup>g</sup>	Visk. Pa·s·10 <sup>3</sup> (cp)		
						121°C	2500 dpm	Ej-æld. Ældet VR <sup>e</sup>
1	70 <sup>e</sup>	0	0	30	8,90	3,80	2,50	8,9
2	55 <sup>e</sup>	30	15	0	9,01	2,19	1,85	6,6
3	55 <sup>f</sup>	30	15	0	8,38	2,08	1,40	5,0
4	70 <sup>f</sup>	0	0	30	7,85	2,07	1,37	4,9
5	65 <sup>f</sup>	35	0	0	6,28	1,50	1,35	4,8
6	25 <sup>f</sup>	50	25	0	8,19	1,56	1,28	4,6

<sup>a</sup> NaAMPS er natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat

10 <sup>b</sup> NVP er N-vinyl-2-pyrrolidon

<sup>c</sup> AM er acrylamid

<sup>d</sup> DMAM er N,N-dimethylacrylamid

<sup>e</sup> VR er viskositetsforhold og beregnes ved at dividere polymeropløsningens ældede viskositet med 0,28 (havvands viskositet ved 121°C).

15 <sup>g</sup> Raffineret kvalitet 2-acrylamido-2-methylpropansulfonsyre neutraliseres til fremstilling af natriumsaltet (NaAMPS), der anvendes til syntetisering af polymererne.

<sup>f</sup> Der anvendes en i handelen værende kvalitet AMPS-materialer ved disse polymerisationer.

20 <sup>g</sup> I dette og følgende eksempler bestemmes viskositeten, medmindre andet er anført, på 0,1 vægt%'s opløsninger i syntetisk Nordsøvand ved 25°C.

Under henvisning til prøverne 1 og 4 er det klart, at 30/70 DMAM/NaAMPS-copolymeren (prøve nr. 1) fremstillet med AMPS-materiale af en raffineret kvalitet udviser en højere ældet viskositet end copolymeren fremstillet ud fra i handelen værende AMPS-materiale (prøve 4).

Den samme konklusion gælder polymerprøverne med 3 komponenter, nr. 2 (ud fra AMPS af raffineret kvalitet) og 3, der indeholder 30 vægt% NVP, 15 vægt% acrylamid og 55 vægt% NaAMPS. Prøve nr. 6 (NVP/AM/NaAMPS-polymer 50:25:25) er et andet eksempel på et polymer-system, der udviser et bemærkelsesværdigt ældet viskositetstal. I hver 3-komponent-polymer (dvs. prøverne 2, 3 og 6) er vægtforholdet mellem NVP og AM 2:1. Under dette arbejde er vægtforholdet mellem NVP og AM i 3-komponent-polymersammensætningerne fortrinsvis ikke under 1:1.

Under henvisning til prøve 5 er det klart, at copolymerer af NVP og NaAMPS er anvendelige i vanskelige miljøer til forøget olieudvinding, idet den ældede viskositet ved 121°C er 4,8 gange havvands viskositet ved 121°C.

Det skal bemærkes, at de ældede viskositeter for prøverne 1-6 i tabel I er 4,6-16,4 gange havvands viskositet ved 121°C. Polymeroversvømminger med sådanne polymere viskositetsmidler under vanskelige miljøbetingelser må forventes at være bemærkelsesværdigt mere effektive til mobilisering af råolie end vandoversvømming med havvand.

### Eksempel 3

#### Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon-co-natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat)

Dette eksempel beskriver fremstillingen af NVP/NaAMPS-copolymerer, der indeholder hhv. 25/75-, 33/67- og 35/65-vægtforhold af de respektive comonomerer. Der anvendes "VAZO"<sup>®</sup> 33 som initiator ved et niveau på 0,10 phm (dele pr. 100 dele monomer) i de to første cykler, og i cyklen med 35/65 er initiatoren 0,10 phm tert.butyl-hyponitrit.

Til 25/75-copolymeren fyldes en portion på 45 g af en 50 vægt%'s opløsning af NaAMPS (fremstillet af en i handelen værende kvalitet af 2-acrylamido-2-methylpropansulfonsyre), 97,5 g destilleret vand, 3,0 g NVP og 4,5 g af en forrådsopløsning af initiator fremstillet ved at opløse 0,267 g "VAZO"<sup>®</sup> 33 i 40 g NVP i en 1 liter flaske med kapsel. Efter afgang af blandingen i 20 minutter med argon lukkes flasken og opbevares i 24 timer ved omgivelsernes temperatur. Reaktionsfyldningen er 20% faststoffer ialt. 33/67- og 35/65-copolymererne fremstilles på lignende måde.

De gelerede reaktionsmasser blandes hver for sig med tilstrækkeligt Nordsøvand til, at der fås 0,1 og 0,25 vægt%'s opløsninger til viskositetsmålinger. Resultaterne ses i tabel II.

**Tabel II**Ældningsresultater med NVP/NaAMPS-copolymerer ældet i syntetisk Nordsøvand

5	NVP/NaAMPS vægt/vægt	Log. Viskositetstal (dl/g)	Visk. Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps)	
			121°C 2500 rpm Ej-ældet	Ældet
	25/75	6,93	1,80	1,07
	33/67	6,31	1,22	1,23
	35/65	6,28	1,50	1,35

10

Af resultaterne i tabel II fremgår det, at de ældede viskositeter for copolymeropløsningerne ved 121°C er flere gange højere end viskositeten for havvand  $2,8 \cdot 10^{-4}$  Pa·s (0,28 cps) ved 121°C. Disse copolymerer er derfor potentielle kandidater til polymeroversvømminger i vanskelige miljøer.

15

**Eksempel 4****N-Vinyl-2-pyrrolidon/acrylamid/natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat-terpolymerer**

20 Denne prøve beskriver egenskaberne af polymerer af NVP, AM og NaAMPS med "VAZO"<sup>®</sup> 33 som initiator (10 phm). Der anvendes passende mængder monomerer til fremstilling af NVP/AM/NaAMPS-polymerer med følgende sammensætninger: 33/11/56, 25/10/65, 30/15/55 og 25/15/60.

25 De gelerede reaktionsmasser blandes hver for sig med tilstrækkeligt syntetisk havvand til fremstilling af 0,1 og 0,25 vægt%'s opløsninger til viskositetsmålinger. Resultaterne findes i tabel III.

**Tabel III**Ældningsresultater for NVP/AM/NaAMPS-copolymerer ældet i syntetisk Nordsøvand

5	Vægt/vægt/vægt NVP/AM/NaAMPS	Log. Viskositetstal (dl/g)	Visk. Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps) 121°C 2500 dpm	
			Ej-ældet	Ældet
	33/11/56	7,02	1,37	1,08
	25/10/65	7,98	1,65	1,20
	30/15/55	8,38	2,19	1,85
10	25/15/60	7,45	1,46	1,05

Ud fra resultaterne i tabel III er det klart, at NVP/AM/NaAMPS-polymererne kan anvendes som mobilitetsreguleringsmidler i vanskelige miljøer, fordi de ældede viskositeter for 3-komponent-polymeropløsningerne på 3,5-6,5 gange havvands viskositet ved 121°C tyder på udmærket stabilitet. Vægtforholdet mellem NVP og AM i disse terpolymerer til vanskeligt miljø varierer inden for intervallet 1,66:1 til 3:1 ved disse prøver ved 121°C. Ved temperaturer på 121°C og derover foretrækkes et forhold på mindst 1:1 mellem NVP og AM. Et lavere forhold, f.eks. helt ned til 0,11:1, kan anvendes til formål ved lavere temperaturer som f.eks. 77°C.

20

**Eksempel 5**

Dette eksempel beskriver egenskaberne af copolymerer og 3-komponent-copolymerer af NaAMPS samt NVP/AM-copolymerer fremstillet med tert.butylhyponitrit som den kemiske initiator. Disse tilberedninger udføres hovedsagelig på samme måde som cyklerne med "VAZO"<sup>®</sup> 33, og de logaritmiske viskositetstal for reaktionsprodukterne er af samme størrelsesorden som i cyklerne med "VAZO"<sup>®</sup> 33. De ældede viskositeter for flere NVP/AM-copolymerer ses i tabel IV.

30

**Tabel IV**Opløsningsviskositeter for polymererne (målt i syntetisk Nordsøvand)

5	Vægt/vægt/vægt NVP/AM/NaAMPS	Log. Viskositetstal (dl/g)	Visk. Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps) 121°C 2500 dpm	
			Ej-ældet	Ældet
	60/40/0	10,31 (5% T.S.) <sup>a</sup>	2,82	1,23
	60/40/0	9,18 (20% T.S.) <sup>a</sup>	1,53	1,05
	60/40/0	7,36 (30% T.S.) <sup>a</sup>	1,39	0,36
10	30/15/55	7,60	NM*	NM*
	30/18/52	7,58	NM*	NM*
	30/20/50	7,51	NM*	NM*
	30/0/70	6,27	NM*	NM*
	35/0/65	6,28	1,50	1,35
15	PVP/PAM (60/40) <sup>b</sup>	NM*	0,97	Bdfd. <sup>c</sup>

\* NM betyder ikke målt

<sup>a</sup> T.S. betyder faststoffer ialt

<sup>b</sup> Denne kontrolprøve fremstilles ved at blande 60 vægtdele polyvinylpyrrolidon med 40 vægtdele polyacrylamid

<sup>c</sup> Opløsningen af PVP/PAM-homopolymerblandingen svigter ved ældningsprøven ved høj temperatur, hvilket kommer til udtryk ved dannelsen af et bundfald.

25 Resultaterne med 60/40-NVP/AM-copolymererne i tabel IV viser, at initiering med tert.butylhyponitrit giver copolymerer, der ikke udfældes efter ældning og har ældede opløsningsviskositeter ved 121°C, der er mindst flere gange viskositeten for havvand ved 121°C. I modsætning hertil svigter en 60/40 vægt/vægt-blanding af PVP/PAM-homopolymerer ved den termiske ældningsprøve, som det viser sig ved

30 dannelse af bundfald.

Ud fra de af NaAMPS afledte polymerer i tabel IV er det tydeligt, at polymererne har logaritmiske viskositetstal, hvis størrelsesorden ligner de polymerers, der fremstilles ovenfor ved "VAZO"<sup>®</sup> 33-initiering.



**Eksempel 6****Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon-co-natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat)**

Dette eksempel beskriver egenskaberne af polymerer opnået ved copolymerisation af NaAMPS og NVP initieret ved cobalt 60-bestråling. NaAMPS-Monomeren fremstilles ved neutralisering af 2-acrylamido-2-methylpropansulfonsyre af en i handelen værende kvalitet.

En portion på 354 g af en 50 vægt%'s vandig opløsning af NaAMPS, 220 g destilleret vand og 87 g N-vinyl-2-pyrrolidon anbringes i en 1 liter (728 g) kapselkasse. Efter afgasning af blandingen i 20 minutter med argon tillukkes flasken. Reaktorfyldningen indeholder 40 vægt% faststoffer ialt. Polymerisation initieres ved anvendelse af en dosisforhold på 100 kRad/time i 0,4 time (dosis 40 kRad). Den viskose reaktionsmasse opløses i tilstrækkeligt syntetisk Nordsøvand til, at der fås en 0,25 vægt%'s opløsning af copolymer til viskositetsmålinger.

Det logaritmiske viskositetsstal for copolymeropløsningen er 6,05 dl/g ved 25°C. Den ikke-ældede viskositet er  $1,30 \cdot 10^{-3}$  Pa·s (1,30 cps), og den ældede viskositet er  $1,2 \cdot 10^{-3}$  Pa·s (1,2 cps.). Denne ældede viskositet er ca. 4,3 gange viskositeten af havvand ved 121°C.

**Eksempel 7**

Dette eksempel beskriver egenskaberne af NVP/AM-copolymerer (poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon-co-acrylamid) fremstillet i syntetisk havvand med strålingsinitiering. Prøverne af 50/50 vægt/vægt-copolymerer fremstilles med 20%'s totale faststoffer, og prøverne med 60/40 vægt/vægt-copolymerer fremstilles med 30% totale faststoffer. Reaktionsblandingerne fyldes på flasker med kapsler, afgasses med argon og tillukkes. Flaskerne udsættes for gamma-stråling fra en  $\text{Co}^{66}$ -kilde med en intensitet og dosering som anført i tabel X nedenfor. Polymerisation viser sig ved opvarmning af reaktionsblandingen (reaktionen eksoterm) og fortykkelse af reaktionsmassen til en gel.

De gelerede reaktionsmasser opløses hver for sig i syntetisk havvand, så at der fås 1000 dpm copolymeropløsninger til bestemmelse af viskositetsbrøk og logaritmisk viskositetsstal ved 25°C. Der fremstilles yderligere copolymeropløsninger ved 2500 dpm til undersøgelse af termisk ældning. Viskositetsbrøker og logaritmiske viskositetsstal bestemmes ud fra målinger foretaget med et kapillarviskosimeter. De uældede viskositeter for 2500 dpm copolymeropløsningerne bestemmes ved højtrykska-

pillarviskosimetri ved 121°C. Copolymeropløsningerne (2500 dpm) ældes i 7 dage ved 149°C, inden de ældede viskositeter bestemmes ved højtrykskapillarviskosimetri ved 121°C. Resultaterne findes i tabel V.

5

Tabel V

Ældningsresultater med NVP/AM-(strålingsinitierede)-copolymerer ældet i syntetisk Nordsøvand

<u>Vægt/vægt</u> <u>NVP/AM</u>	<u>% Fast-</u> <u>stoffer</u> <u>ialt</u>	<u>K-værdi</u>	<u>Bestråling</u> <u>Intens.</u> <u>kRad/h</u>	<u>Dosis</u> <u>kRad</u>	<u>Log.</u> <u>visk.tal</u> <u>(dl/g)</u>	<u>Visk. Pa·s·10<sup>3</sup></u> <u>(cps.), 121°C</u> <u>2500 dpm</u>	
						<u>Ej ældet</u>	<u>Ældet</u>
50/50	20	204	24	14	7,46	1,93	0,80
50/50	20	213	100	40	8,13	1,86	0,93
60/40	30	200	50	38	7,17	1,32	0,89
60/40	30	199	50	46	7,14	1,48	0,96
60/40	30	190	80	40	6,48	1,35	0,96
60/40	30	204	80	48	7,44	1,29	0,84
SNSW*	-	-	-	-	-	-	0,28

\* SNSW er syntetisk Nordsøvand

10

Under henvisning til de ældede viskositeter i ovenstående tabel er det tydeligt, at copolymeropløsningsværdierne er 3-3,5 gange højere end viskositeten for syntetisk havvand ved 121°C. De lidt højere logaritmiske viskositetstal for 50/50-copolymererne skyldes den højere procentdel acrylamidenheder sammenlignet med 60/40-copolymeren. Hele intervallet for strålingsdosis viser sig at resultere i copolymerprøver, der giver næsten samme ældede viskositeter ved varmeældningsprøverne.

15

**Eksempel 8**

I dette eksempel beskrives egenskaberne af en række 60/40 vægt/vægt N-vinyl-2-pyrrolidon/acrylamid-copolymerer ved lavtemperaturinitiering ved forskellige faststofniveauer. Copolymerisationen initieres med "VAZO"<sup>®</sup> 33 [2,2'-azobis-(2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril)] i intervallet 0,05-0,10 phm.

Polymerprøverne karakteriseres ved at bestemme viskositetsbrøker og logaritmiske viskositetstal for polymeropløsninger (1000 dpm) i syntetisk havvand ved 25°C. De ikke-ældede visositeter for polymeren (2500 dpm) i syntetisk havvand bestemmes med højtrykskapillarviskosimeter ved 121°C. Polymeropløsninger (2500 dpm) ældes i 7 dage ved 149°C, inden de ældede viskositeter bestemmes ved højtrykskapillarviskosimetri ved 121°C. Resultaterne er anført i tabellen nedenfor.

**Tabel VI**

Ældningsresultater med 60/40 vægt/vægt copolymerer af N-vinyl-2-pyrrolidon og acrylamid i syntetisk Nordsøvand (0,05 phm initiatorniveau)

	% Faststoffer ialt	Visk.-brøk	Log. visk.-tal (dl/g)	Visk., Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps.), 121°C 2500 dpm	
				Ej ældet	Ældet
20	5,0 <sup>a</sup>	2,10	7,42	1,57	0,84
	9,1	1,99	6,87	0,98	0,87
	15,0	1,99	6,87	1,09	0,83
	20,0	2,07	7,29	1,17	0,91
	25,0	2,05	7,16	1,10	0,85
25	30,0	1,92	6,55	0,95	0,72
	SNSW*	1,00	-	-	0,28

\*SNSW er syntetisk Nordsøvand

<sup>a</sup> I denne cyklus anvendes "VAZO"<sup>®</sup> 33 ved 0,1 phm

Under henvisning til resultaterne i ovenstående tabel kan det ses, at NVP/AM-copolymererne fungerer godt ved den termiske ældningsprøve, idet de udviser ældede viskositeter i størrelsesordenen 2,5-3,5 gange viskositeten af syntetisk havvand ved 121°C.

**Eksempel 9**N-Vinyl-2-pyrrolidon/N,N-dimethylacrylamid/natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat-polymerer

Dette eksempel beskriver egenskaberne af polymerer af NaAMPS, NVP og DMAM med "VAZO"<sup>®</sup> 33 som initiator (0,10 phm). Der anvendes passende mængder monomerer til fremstilling af NaAMPS/NVP/DMAM-polymerer med følgende sammensætninger: 25/10/65 og 25/15/60. Reaktionstiden er 24 timer ved omgivelsernes temperatur, og faststofniveauet er 20%.

De gelerede reaktionsmasser blandes hver for sig med tilstrækkeligt syntetisk Nordsøvand til fremstilling af 0,1 og 0,25 vægt%'s opløsninger til viskositetsmålinger. Resultaterne findes i tabel VII.

**Tabel VII**

Ældningsresultater med NaAMPS/NVP/DMAM-polymerer ældet i syntetisk Nordsø-  
vand

	Vægt/vægt/vægt NVP/DMAM/NaAMPS	Log. viskositetstal (dl/g)	Visk., Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps.), 121°C 2500 dpm	
			Ej ældet	Ældet
20	25/10/65	6,70	1,24	1,05
	25/15/60	6,88	1,26	0,95

Ud fra viskositetsresultaterne i tabel VII er det tydeligt, at polymererne vil være anvendelige som mobilitetspuffere i vanskelige miljøer, fordi de ældede viskositeter er ca. 3,3-3,8 gange havvands viskositet ved 121°C.

**Eksempel 10**NVP/DMAM-(50/50) og (40/60)-polymerer og NVP/AM/DMAM-polymerer

Dette eksempel beskriver afprøvningen af N-vinyl-2-pyrrolidon/N,N-dimethylacrylamidcopolymerer og N-vinyl-2-pyrrolidon/acrylamid/N,N-dimethylacrylamid-terpolymerer. Polymererne fremstilles i syntetisk Nordsøvand ved hhv. 9,1 og 20% totale faststoffer med 0,10 phm "VAZO"<sup>®</sup> 33 som initiator. To polymerer: 47,5/47,5/5 NVP/AM/DMAM og 45/45/10 NVP/AM/DMAM fremstilles på lignende måde og afprøves.

De gelerede reaktionsmasser blandes hver for sig med tilstrækkeligt syntetisk havvand til, at der fås 0,1 og 0,25 vægt%'s opløsninger til viskositetsmålinger. Resultaterne findes i tabel VIII.

5

**Tabel VIII**

Ældningsresultater med NVP/DMAM-copolymerer og NVP/AM/DMAM-terpolymerer ældet i syntetisk Nordsøvand

10	Vægt/vægt/vægt NVP/AM/DMAM	Log. viskositetstal (dl/g)	Visk., Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps.), 121°C 2500 dpm	
			Ej ældet	Ældet
	40/0/60	6,12	0,60	0,64
	50/50/0	8,70	1,78	0,75
	47,5/47,5/5	7,96	1,60	0,80
15	45/45/10	8,10	1,62	0,67
	50/0/50	5,83	0,68	0,73

Ud fra resultaterne i tabel VIII kan det ses, at de sammensætninger, der er anført, er egnede til anvendelse som mobilitetspuffere i vanskelige miljøer, fordi de ældede viskositeter er 2-3 gange så høje som havvands viskositet ved 121°C.

20

**Eksempel 11**

N,N-Dimethylacrylamid/natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat-copolymerer

Dette eksempel beskriver afprøvningen af copolymerer af DMAM og Na-AMPS med "VAZO"<sup>®</sup> 33 som initiator (0,10 phm). Copolymerisationerne udføres i destilleret vand ved omgivelsernes temperatur i et tidsrum på 24 timer. Der fremstilles følgende DMAM/NaAMPS-copolymerer: 60/40, 70/30 og 80/20.

De gelerede reaktionsmasser blandes hver for sig med tilstrækkeligt Nordsøvand til, at der fremstilles 0,1 og 0,25 vægt%'s opløsninger til viskositetsmålinger. Resultaterne findes i tabel IX.

30

**Tabel IX**Ældningsresultater med DMAM/NaAMPS-copolymerer ældet i syntetisk Nordsø vand

5	Vægt/vægt DMAM/NaAMPS	Log. viskositetstal (dl/g)	Visk., Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps.), 121°C 2500 dpm	
			Ej ældet	Ældet
	40/60	8,48	2,08	0,86
	30/70	7,85	2,07	1,37

- 10 Resultaterne i tabel IX viser, at DMAM/NaAMPS-copolymererne er potentielt anvendelige som mobilitetsreguleringsmidler i vanskelige miljøer, fordi de ældede viskositeter er 3-5 gange større end viskositeten af havvand ved 121°C, hvilket tyder på udmærket stabilitet. I et beslægtet forsøg svigter en 27/75-acrylamid/NaAMPS-copolymer ved varmeældningsprøven (ældet viskositet 0,33 cps.).
- 15 10/90 acrylamid/NaAMPS-copolymeropløsning en ældet viskositet på  $5,3 \cdot 10^{-4}$  Pa·s (0,53 cps), hvilket er ca. det dobbelte af havvands viskositet ved 121°C.

**Eksempel 12****NVP/AM/NaAMPS-polymerer**

- 20 Dette eksempel viser i tabelform (se tabel X) en række forskellige NVP/AM/NaAMPS-polymersammensætninger, der fungerer godt nok ved varmeældningsprøver til, at de kan komme i betragtning som mobilitetsreguleringsmidler i vanskelige miljøer.

**Tabel X**

Ældningsresultater med repræsentative NVP/AM/NaAMPS-polymerer ældet i syntetisk havvand

5	Vægt/vægt/vægt NVP/AM/NaAMPS	Log. Viskositetstal (dl/g)	Visk. Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps)	
			121°C 2500 dpm Ej-ældet	Ældet
	30/15/66	9,01	2,19	1,85
	30/15/55	8,38	2,08	1,40
10	50/25/25	8,19	1,56	1,28
	25/10/65	7,98	1,65	1,20
	35/35/40	7,97	1,76	1,09
	30/23/47	8,05	2,20	1,05
	30/20/50	7,98	1,90	0,99
15	50/45/5	8,70	1,73	0,99
	50/43/7	8,19	1,77	0,93
	42,5/50/7,5	5,35	1,37	0,34

Den sidste polymer i tabel X er en 42,5/50/7,5 NVP/AM/NaAMPS-polymer, der fungerer meget dårligt ved den termiske ældningsprøve (ældet viskositet  $3,4 \cdot 10^{-4}$  Pa·s (0,34 cps.), havvands viskositet ved 121°C ca.  $2,8 \cdot 10^{-4}$  Pa·s (0,28 cps.). En del af denne manglende varmemestabilitet menes at have relation til vægtforholdet mellem NVP og AM i polymeren. En del menes at skyldes noget, der gik galt under fremstillingen af prøven. Denne polymer ville være anvendelig til anvendelsesformål ved lavere temperatur. Det skal bemærkes, at for de første 9 polymerer i tabel X, der alle fungerer godt ved varmeældningsprøverne, indeholder polymererne et vægtforhold på >1:1 mellem NVP og AM. Den sidste polymer i tabellen har et vægtforhold <1:1 mellem NVP og AM.

### 30 **Eksempel 13**

Dette eksempel beskriver egenskaberne af poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon-co-natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat) (NVP/NaAMPS-copolymer) og poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon-co-acrylamid-co-natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat) (NVP/AM/NaAMPS-terpolymer opnået ved omvendt emulsionspolymerisation.

Opskrifterne til polymerisationerne findes i tabel XI.

**Tabel XI**

Opskrifter til polymerisationer (reaktionstemp. 5°C, reaktionstid 120 timer)

5

<u>Prøve nr.</u>	<u>Toluen (g)</u>	<u>H<sub>2</sub>O (g)</u>	<u>"Tetronic"<sup>®</sup> 1102 (g)</u>	<u>NVP (g)</u>	<u>AM (g)</u>	<u>50 vægt% vand NaAMPS</u>	<u>Vægt/vægt/vægt NVP/AM/NaAMPS</u>
1 <sup>a</sup>	40	20	5	9	4,5	33	30/15/55
2 <sup>a</sup>	40	16,5	5	10	0	40	33/0/67
3 <sup>a</sup>	40	16,5	0	0	0	60	0/0/100

<sup>a</sup> Initiatoren er "VAZO"<sup>®</sup> 33 (0,20 phm), og det overfladeaktive middel er en propoxyleret, ethoxyleret ethylendiamin, der fås fra BASF Wyandotte under betegnelsen "Tetronic"<sup>®</sup> 1102.

10 De ovennævnte reaktionsportioner anbringes hver i 280 g flasker med kapsel til fremstilling af hhv. NVP/AM/NaAMPS (30/15/55)-polymer og NVP/NaAMPS (33/67)-polymer ved omvendt emulsionspolymerisation. Den nødvendige mængde "VAZO"<sup>®</sup> 33 tilsættes som en alikvot mængde af en forrådsopløsning af initiator i toluen. Det overfladeaktive middel opløses i toluen og sættes til reaktorflasken, efterfulgt af de

15 angivne mængder monomerer og vand. Efter afgangning af reaktionsblandingen i 20 minutter med argon tillukkes flasken og tumbles i ca. 5 dage i et temperaturlbad med konstant 5°C. Reaktionsprodukterne er mælkeagtige væsker.

Portioner af de mælkeagtige væsker blandes hver med tilstrækkeligt syntetisk Nordsøvand, så at der fås 0,1 og 0,25 vægt%'s opløsninger til viskositetsmålinger.

20 Resultaterne vises i tabel XII.



**Tabel XII**

Ældningsresultater i syntetisk Nordsøvand med polymerer fremstillet ved omvendt emulsionspolymerisation

5 Prøve nr.	Vægt/vægt/vægt NVP/AM/NaAMPS	Log. visk.-tal (dl/g)	Visk., Pa·s·10 <sup>3</sup> (cps.), 121°C 2500 dpm	
			Ej ældet	Ældet
1	30/15/55	9,31	2,66	0,99
2	33/0/67	6,22	1,56	1,06

10

Ud fra resultaterne i tabel XII er det klart, at de omtalte polymerer fremstillet ved emulsionspolymerisation er potentielle emner som mobilitetsreguleringsmidler i vanskelige miljøer på grund af deres forøgede termiske stabilitet, der viser sig ved, at deres ældede viskositeter er 3-4 gange større end havvands viskositet ved 121°C.

15

**PATENTKRAV**

1. Fremgangsmåde til forøget olieudvinding eller til boring, oparbejdning eller færdiggørelse af brønde eller borehuller til udvinding af naturlige ressourcer i et vanskeligt miljø, omfattende indføring af en vandig polymeropløsning såsom en borevæ-
- 5 ske, en oparbejdningssvæske, en færdiggørelsesvæske, en oversvømmelsesvæske eller en permeabilitetskorrigerende væske i en underjordisk formation, idet polymeren bringes i kontakt med et vanskeligt miljø defineret ved en temperatur på 77-204°C og en koncentration af multivalente kationer, herunder calcium og magnesium, på 500-220.000 dpm efter vægt, k e n d e t e g n e t ved, at polymeren er dannet ud fra en
- 10 monomersammensætning omfattende to eller flere af N-vinylpyrrolidon (NVP), acrylamid (AA) og 2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsyre eller -sulfonatsalt (AMPS), hvilken polymer er valgt blandt
- (a) NVP/AA/AMPS-terpolymerer,
  - (b) NVP/AA-copolymerer,
  - 15 (c) NVP/AMPS-copolymerer og
  - (d) AA/AMPS-copolymerer
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet NVP/AA/AMPS i terpolymeren (a) er 30:15:55.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet
- 20 NVP/AA i copolymeren (b) er 50:50.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at i polymeren (b) op til 10 vægt% af de totale monomerer er erstattet med en termonomer valgt blandt methylacrylat, butylacrylat, methylmethacrylat, laurylmethacrylat, acrylonitril, hydroxyethylmethacrylat, hydroxypropylmethacrylat, hydroxyethylacrylat, vinylpyridiner, vinyl-
- 25 acetat og styren.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet NVP/AA i copolymeren (b) er 10:90.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet NVP/AMPS i copolymeren (c) er 35:65.
- 30 7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet AA/AMPS i copolymeren (d) er 30:70.

HYDROLYSE AF VARMEÆLDEDE NVP/AM-COPOLYMERER (50:50 VÆGT

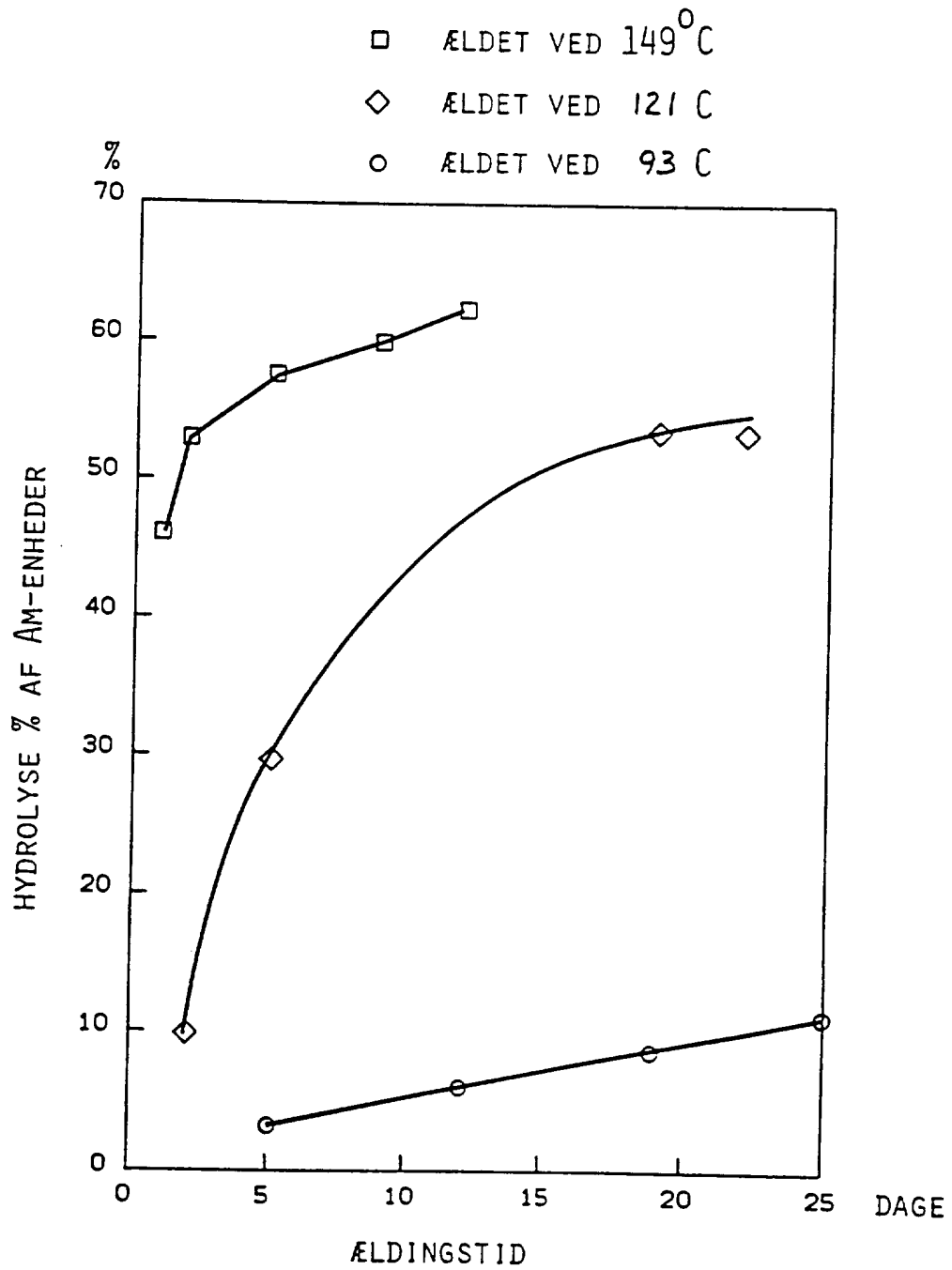


FIG. 1

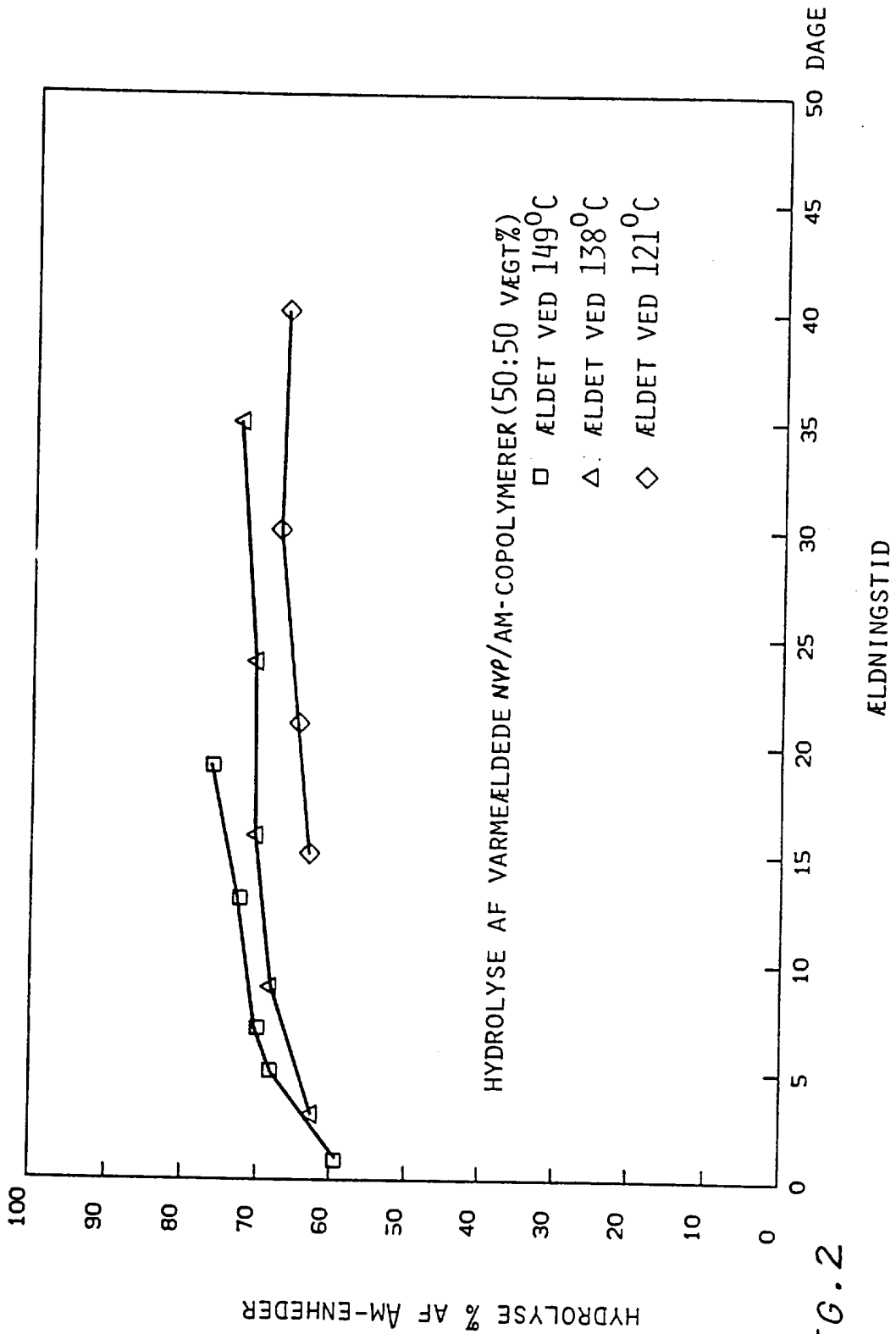


FIG. 2

UKLARHEDSPUNKT FOR

1000 PPM POLYACRYLAMID

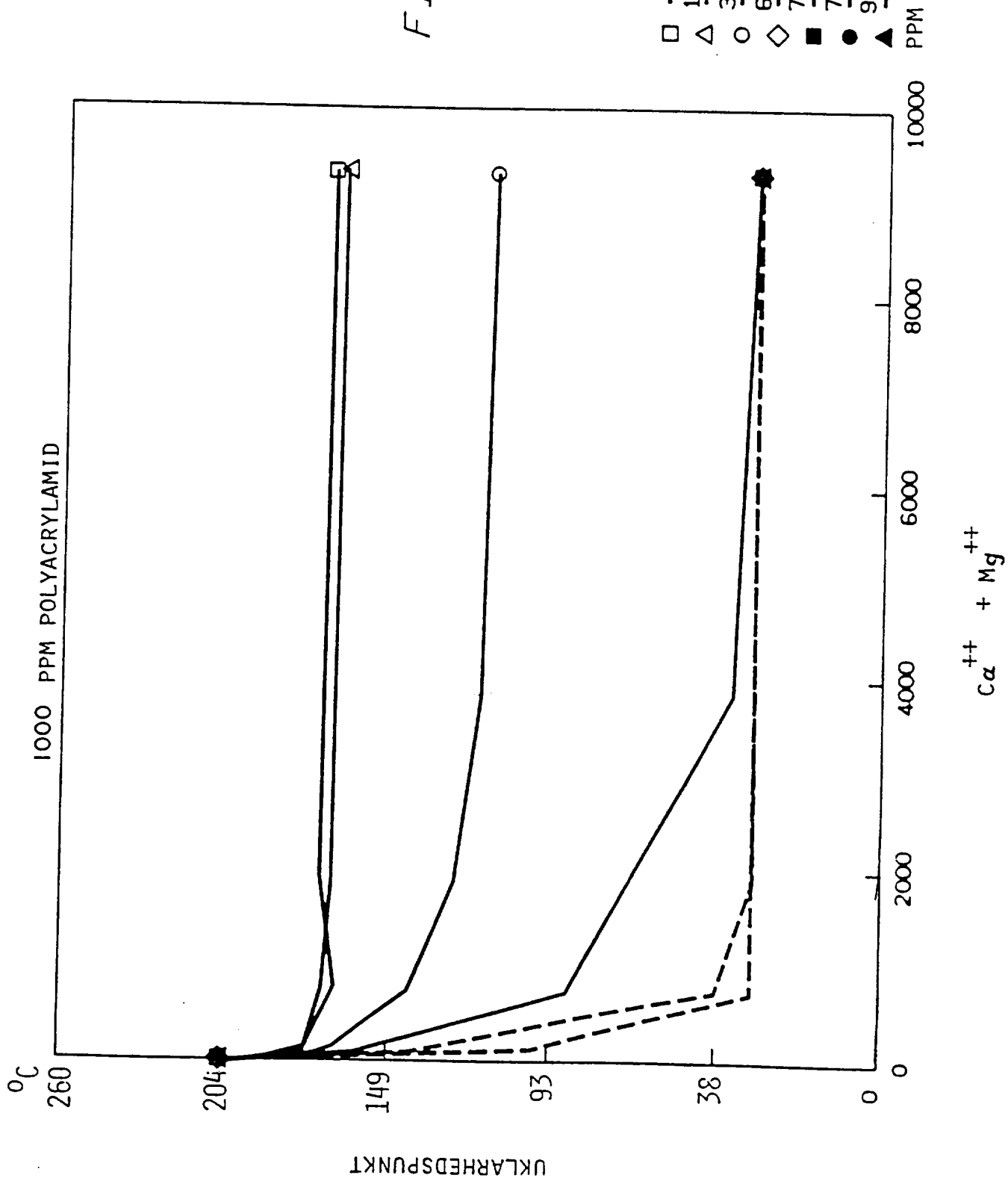


FIG. 3

UKLARHEDSPUNKT

°C

260

149

93

38

0

PPM

10000

8000

6000

4000

2000

0

Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup>

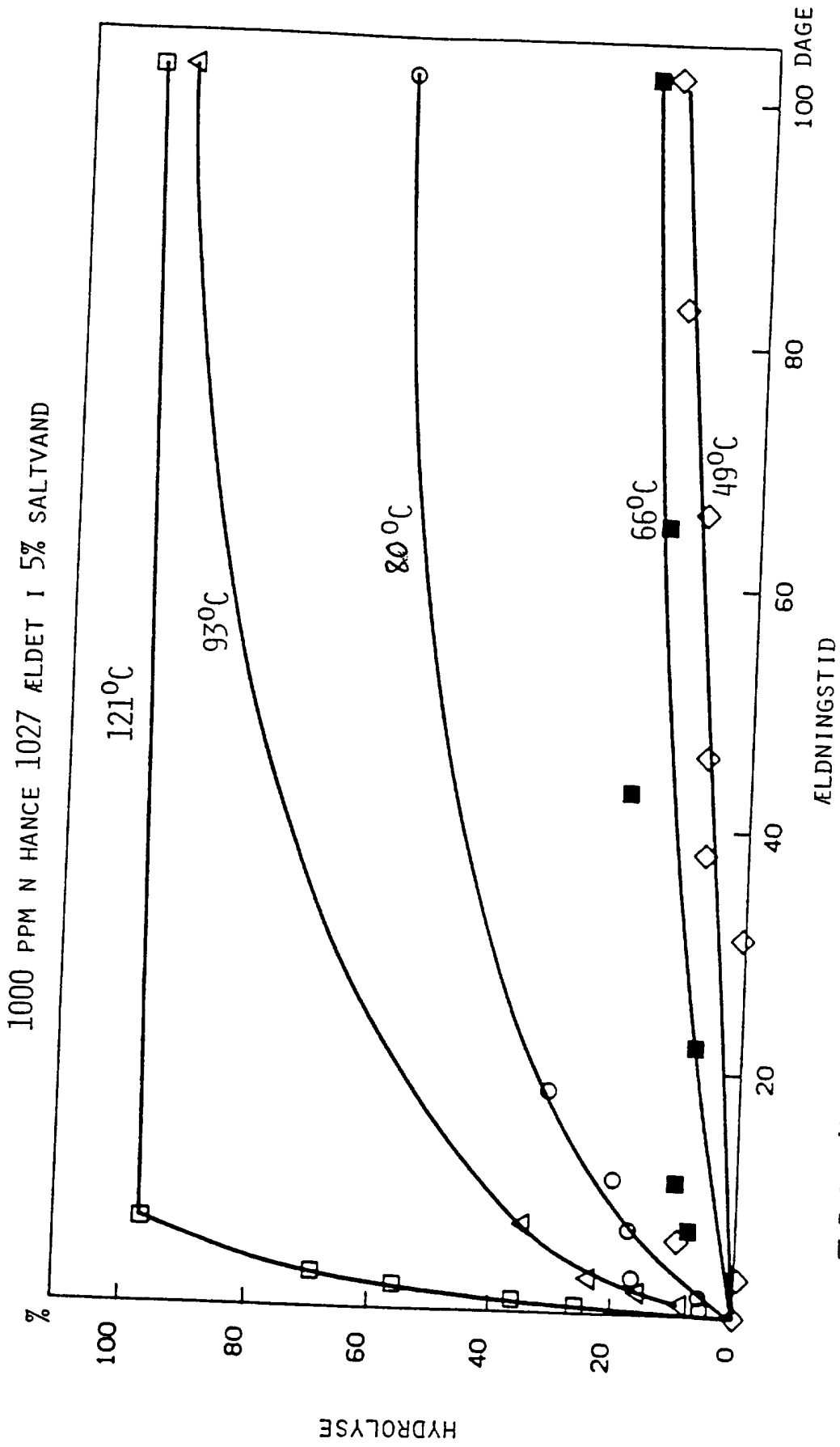


FIG. 4

FÆLDNINGSTIDER

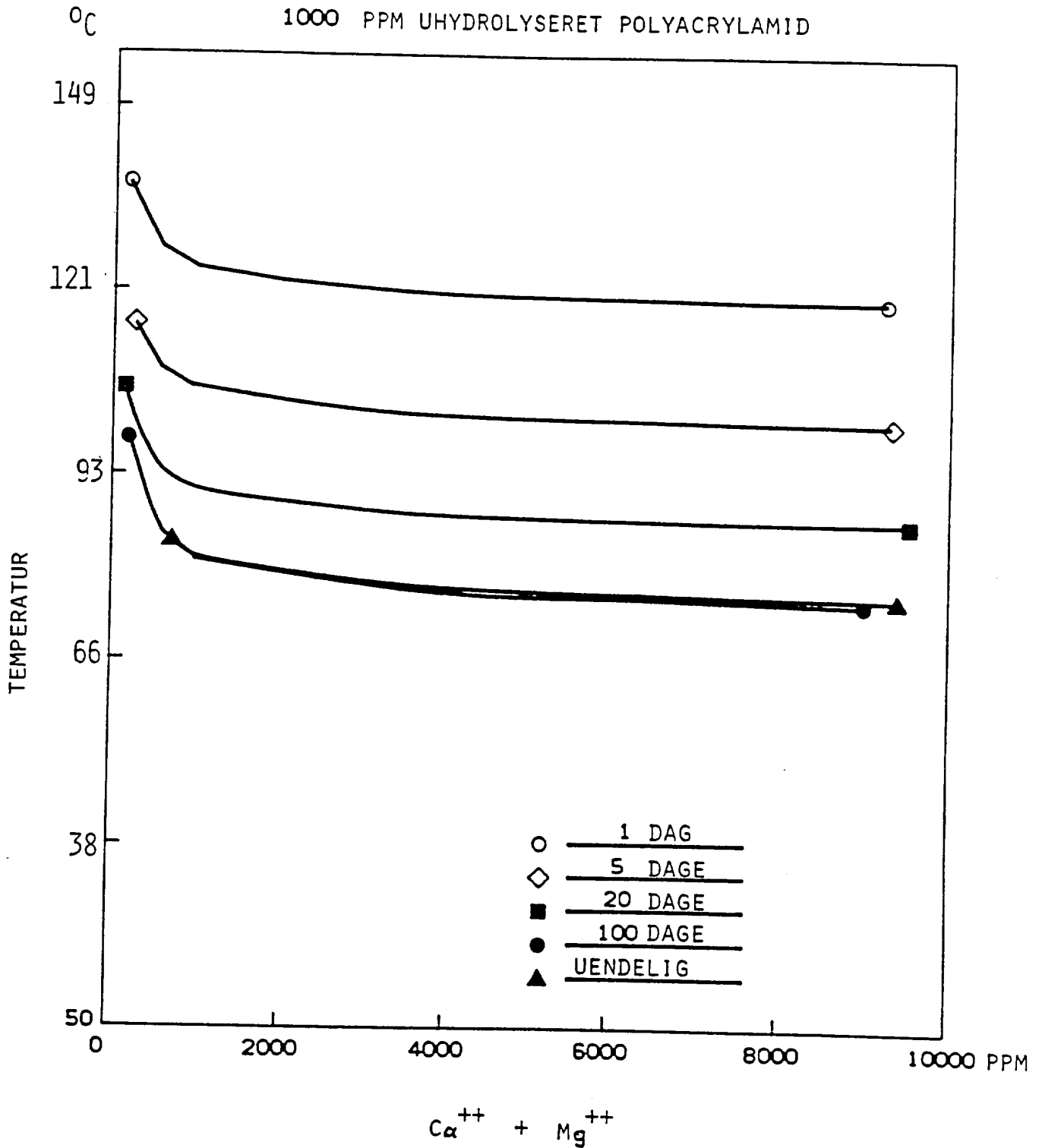
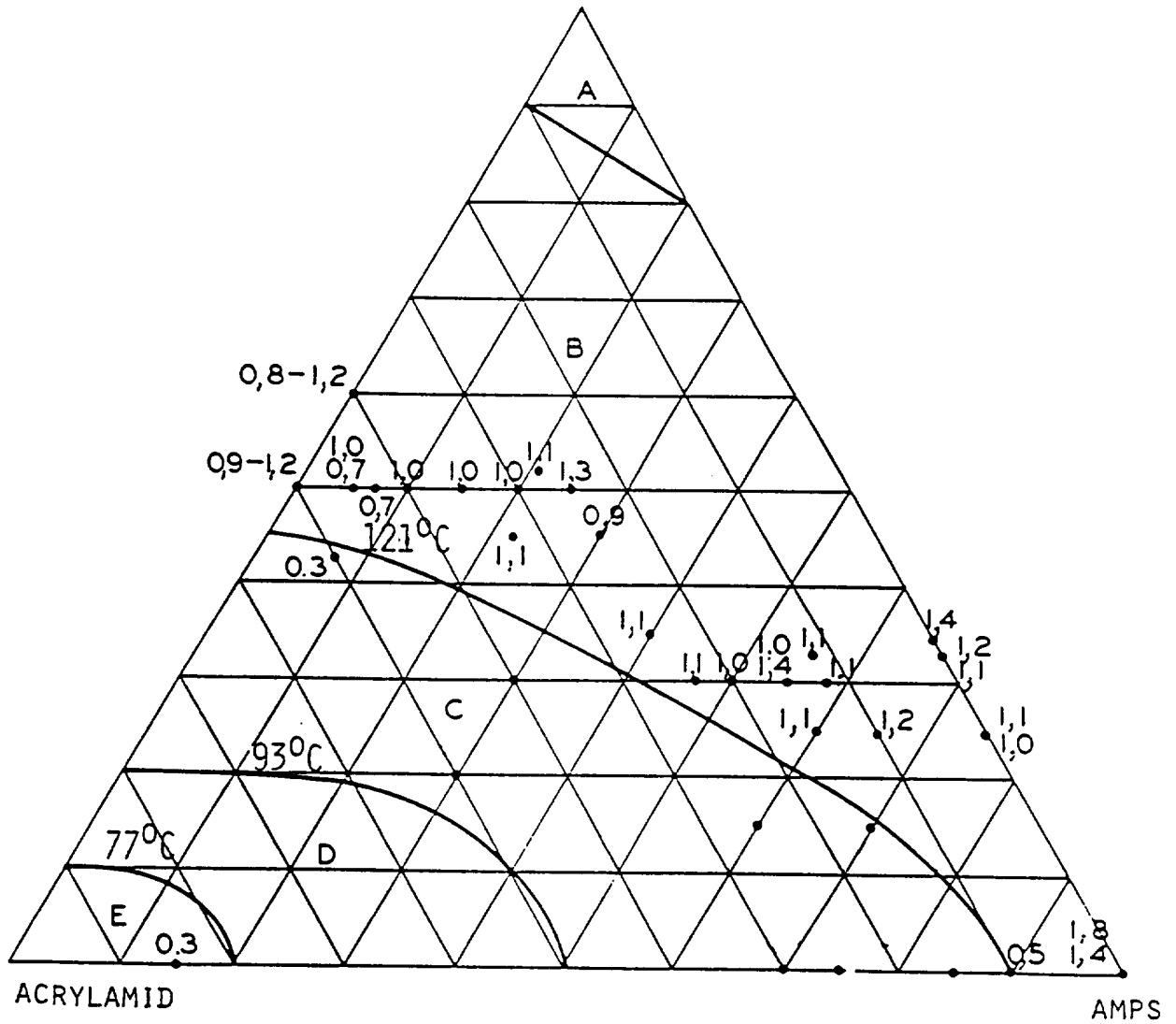


FIG. 5

N-VINYL-2-PYRROLIDON



VISKOSITET EFTER ÆLDNING

FIG. 6



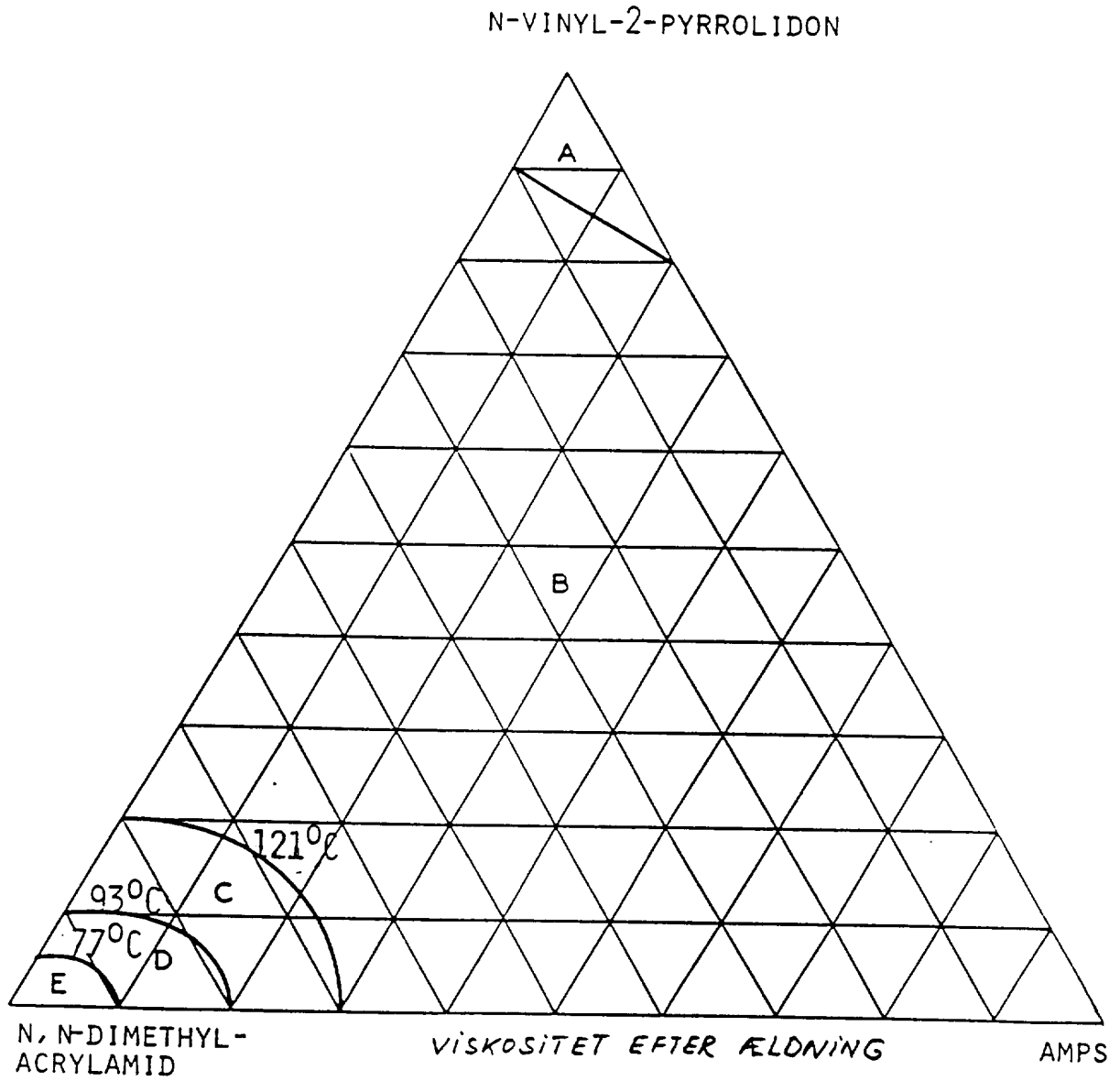


FIG. 7