



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **178474**

(13) B

(51) Int Cl<sup>6</sup> E 21 B 43/22, 33/138

## Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	894017	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	28.11.88, PCT/US88/04227
(22) Inng. dag	06.10.89	(85) Videreføringdag	06.10.89
(24) Løpedag	28.11.88	(30) Prioritet	09.02.88, US, 153860
(41) Alm. tilgj.	06.10.89		
(44) Utlegningsdato	27.12.95		

(71) Patentsøker	Marathon Oil Co, 539 South Main Street, Findlay, OH 45840, US
(72) Oppfinner	Robert D. Sydansk, Littleton, CO, US
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for plugging av et område i en hydrokarbonbærende høytemperatursformasjon med en kryssbundet akrylamidpolymergel

(56) **Anførte publikasjoner** NO A 864944, NO A 883719, NO A 883720

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for behandling av et område i en hydrocarbonbærende formasjon med høy temperatur med en gel for anvendelser ved hydrocarbon-utvinning. Gelen fremstilles ved å blande et enkelt vandig geldannelses-system på overflaten, som omfatter en oppløsning av et kryssbindingsmiddel som inneholder et flerverdige metall, og en ikke-hydrolysert akrylamid-polymer. Systemet injiseres i et ønsket behandlingsområde i høytemperaturformasjonen hvor polymeren hydrolyseres in situ. Geldannelsessystemet ferdiggeldannes så i behandlingsområdet.

Bakgrunn for oppfinnelsen

## Teknisk område:

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for plugging av et område i en hydrokarbonbærende høytemperatursformasjon med en kryssbundet akrylamidpolymergel hvor formasjonen er gjennomtrengt av et borehull i forbindelse med området.

## Beskrivelse av beslektet teknikk:

Polymergeler har potensiell anvendelse ved en rekke fremgangsmåter utformet for å forbedre oljeutvinningsformasjoner. Slike fremgangsmåter omfatter strukturforbedring, sementering og frakturering. Strukturforbedring kan være nødvendig ved floding eller produksjon av en formasjon som har dårlig vertikal- eller flatestruktur. Dårlig vertikalstruktur skriver seg fra den vertikale sidestilling av geologiske områder ved forholdsvis høy permeabilitet til områder med forholdsvis lav permeabilitet i en underjordisk formasjon. Dårlig flatestruktur skriver seg fra tilstedeværelsen av årer med høy permeabilitet og uregelmessigheter med høy permeabilitet i formasjonsgrunnmassen, slik som vertikalsprekker og nettverk av slike, som har svært høy permeabilitet i forhold til formasjonsgrunnmassen.

Fluider har generelt dårlige strømningsprofiler og utrenskningseffektiviteter i underjordiske formasjoner med dårlig vertikal- eller flatestruktur. Dårlig struktur er særlig et problem der hvor vertikalheterogenitet, sprekknettverk eller andre strukturelle uregelmessigheter er i fluidforbindelse med et underjordisk brønnhull som fluider injiseres eller produseres i.

Det foreligger et antall forsøk på å avhjelpe strukturproblemer. I U.S. patentskrifter nr. 3.762.476, 3.981.363, 4.018.286 og 4.039.029 beskrives forskjellige fremgangsmåter hvor kryssbundne polymergelblandinger dannes fra geldannelsessystemer i områder av underjordiske formasjoner med høy permeabilitet for å redusere permeabiliteten. I praksis har imidlertid tidligere kjente strukturbehandlinger hvor det anvendes in situ geldannelse, vist seg å være utilfredsstillende på grunn av at geldannelsessystemene er svært vanskelige å regulere når systemet først er injisert i en

formasjon.

Det å kontrollere geldannelsesreaksjonen er et særlig akutt problem i høytemperaturformasjoner på grunn av at de høye temperaturene kan frembringe for mye geldannelse i systemet så snart det kommer i kontakt med formasjonen. Som et resultat av dette etableres gelen før den kan trenge tilstrekkelig inn i behandlingsområdet, og området får ikke tilstrekkelig jevn permeabilitetsreduksjon. Denne effekten reduserer graden av strukturforbedring som man kan realisere med vanlige gelbehandlinger i høytemperaturformasjoner.

Det foreligger et behov for en geldannelsesprosess hvor et geldannelsessystem danner gel in situ ved en sakte, kontrollert hastighet selv ved høye formasjonstemperaturer. Det foreligger et behov for en fremgangsmåte hvor et geldannelsessystem i vesentlig grad forsinker geldannelse inntil det effektivt har trengt inn i det ønskede behandlingsområde i en underjordisk hydrokarbonbærende formasjon, på hvilket tidspunkt systemet etableres som en jevn immobil gel.

#### Oppsummering av oppfinnelsen

Foreliggende oppfinnelse tilfredsstiller de ovenfor beskrevne behov som verken er erkjent eller tilfredsstilt av teknikkens stand. Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for forbedring av hydrokarbonutvinning fra en underjordisk hydrokarbonbærende formasjon med høy temperatur som er gjennomtrengt av en produksjons- eller injeksjonsbrønn. Fremgangsmåten forbedrer vertikal- og flatestruktur i formasjonen og forbedrer tilsvarende strømningsprofiler og utrenskningseffektiviteter av injiserte eller produserte fluider i formasjonen. Fremgangsmåten har også generell utnyttbarhet for sementeringsanvendelser i brønnhull.

Disse formålene og andre oppnås ved hjelp av fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse som angitt i krav 1. Fremgangsmåten omfatter fremstilling av et enkelt vandig geldannelsessystem på overflaten som inneholder et vandig oppløsningsmiddel, en vannoppløselig, ikke-hydrolysert akrylamidpolymer og et flerverdig metall som kryssbindingsmiddel. Det resulterende geldannelsessystem injiseres i et underjordisk område med høy temperatur hvor man ønsker å redusere perme-

abilitet. Polymeren hydrolyseres in situ og kryssbindes så in situ, hvorved man får en viskøs sammenhengende, enfaset gel.

Så snart gelen etableres kan fluider injiseres inn i eller produseres fra de hydrokarbonbærende områder av formasjonen i fluidforbindelse med brønnhullet. Gelen som er på plass er immobil, dvs. at den er i det vesentlige ute av stand til å strøømme fra behandlingsområdet og er i det vesentlige permanent og resistent mot in situ nedbrytning.

En integrert del av foreliggende oppfinnelse er den oppdagelse at en ikke-hydrolysert akrylamidpolymer ikke danner gel i vesentlig grad (dvs. danner kryssbinding) med mindre et betydelig antall amidgrupper i polymeren hydrolyseres til karboksylatgrupper. Ettersom varme fremmer hydrolysereaksjonen, kan man utnytte høye formasjonstemperaturer til å hydrolysere polymeren in situ. Geldannelse av polymeren forsinkes inntil hydrolysereaksjonen har fremskredet til en tilstrekkelig grad. Utstrekningen av forsinkelsen er en funksjon av hastigheten av hydrolysereaksjonen.

Forsinket geldannelse gjør det mulig å trenge inn i et behandlingsområde med høy temperatur med et geldannelses-system før gelen etableres. Hittil har det vært vanskelig, om ikke umulig, på passende måte å plassere konvensjonelle akrylamidpolymer-geldannelsessystemer i mange høytemperaturområder på grunn av at varmen fremmer hurtig kryssbundet geldannelse av polymeren og forårsaker at gelen etableres før den i tilstrekkelig grad kan trenge inn i behandlingsområdet.

#### Kort beskrivelse av tegninger

Figur 1 trekker opp hydrolysehastigheten til ikke-hydrolysert polyakrylamid, som beskrevet i eksempel IV.

Figur 2 trekker opp det funksjonelle forhold mellom temperatur, geldannelseshastighet og hydrolysegraden i polyakrylamidet, som beskrevet i eksempel V.

Figur 3 trekker opp geldannelseshastigheten til et ikke-hydrolysert polyakrylamid, som beskrevet i eksempel VI.

Figur 4 trekker opp injeksjonstrykkfallet til et geldannelsessystem som en funksjon av tiden, som beskrevet i eksempel VII.

Beskrivelse av foretrukne utførelsesformer

Geldannelsessystemet benyttet ifølge foreliggende oppfinnelse er en oppløsning som omfatter en vannopløselig ikke-hydrolysert akrylamidpolymer. Uttrykket "akrylamidpoly-  
5 mer" henviser til hvilken som helst polymer hvor én eller flere av de sammenbundne monomere grupper er akrylamidgrupper. Uttrykket akrylamidpolymer omfatter således polymerer som inneholder bare sammenbundne akrylamidmonomergrupper (dvs. polyakrylamid), samt polymerer som inneholder én eller flere  
10 andre typer av sammenbundne monomergrupper i tillegg til akrylamidgrupper (dvs. kopolymerer, terpolymerer etc. av akrylamid).

"Ikke-hydrolysert akrylamidpolymer" er, slik den her er brukt, definert som en akrylamidpolymer som har mindre enn  
15 1,0 mol% av alle monomere grupper i polymeren hydrolysert. Hydrolyse er en reaksjon som omdanner amidbestanddelen inneholdt i en monomerakrylamidgruppe til en karboksylatbestanddel. "Delvis hydrolysert akrylamidpolymer" er, slik den her er definert, en akrylamidpolymer som har minst 1,0 mol% av alle  
20 monomergruppene i polymeren hydrolysert.

I de fleste vanlige akrylamidpolymeriseringsfremgangsmåter betraktes ca. 2-3 mol% hydrolyse som et akseptabelt urenhetsnivå i det ikke-hydrolyserte polymerprodukt. Tidligere ble et slikt produkt vanligvis kalt ikke-hydrolysert poly-  
25 akrylamid eller ganske enkelt polyakrylamid, ettersom dette nivå av hydrolysert urenheter generelt ble antatt ikke å virke inn på utnyttbarheten av polymeren for oljeutvinningsanvendelser i betydelig grad. Foreliggende oppfinnelse erkjenner imidlertid at fremgangsmåter for akrylamidpolymergeldannelse i  
30 høytemperaturmiljøer har en mye høyere sannsynlighet for å være vellykket dersom nivået av hydrolysert urenheter i den ikke-hydrolyserte akrylamidpolymer, slik den til å begynne med tilsettes til geldannelsessystemet, er nøye begrenset til et nivå under 1,0 mol%, og fortrinnsvis under 0,1 mol%.

I tillegg til den ovenfor angitte begrensning har foreliggende ikke-hydrolyserte akrylamidpolymer en gjennomsnittlig molekylvekt i området ca. 10.000 til ca. 50 mill., fortrinnsvis ca. 100.000 til ca. 20 mill., og helst ca. 200.000 til ca. 15 mill. Polymerkonsentrasjonen i geldann-

elsessystemet kan være ca. 500 ppm og opptil oppløselighetsgrensen til polymeren i oppløsningsmidlet eller de reologiske ufriheter ved systemet. Den foretrukne polymerkonsentrasjon er ca. 10.000 ppm til ca. 80.000 ppm.

5 Geldannelsessystemet omfatter videre et flerverdig metall som kryssbindingsmiddel. Det flerverdige metall som kryssbindingsmiddel ifølge foreliggende oppfinnelse er definert som et salt eller et kompleks av et treverdige eller et fireverdige metallkation i en vandig oppløsning hvor metall-

10 kationet kan kryssbinde en delvis hydrolysert akrylamidpolymer. Eksempler på flerverdige metaller som kryssbindingsmidler som kan anvendes ved utøvelsen av foreliggende oppfinnelse, er salter eller komplekser av  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  og  $\text{Zr}^{4+}$ . Foretrukne kryssbindingsmidler ifølge foreliggende oppfinnelse er

15 salter eller komplekser av  $\text{Al}^{3+}$  eller  $\text{Cr}^{3+}$ , inkludert  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  og  $\text{CrAc}_3$  (kromtriacetat).

Oppløsningsmidlet i geldannelsessystemet er en vandig væske, slik som avionisert vann, drikkevann, ferskvann eller saltvann med en konsentrasjon av samlede oppløste faststoffer

20 som er opptil oppløselighetsgrensen til de faste stoffene i vann. Inerte fyllstoffer som er kjent innen teknikken, selv om de ikke er foretrukket, kan også tilsettes til geldannelsessystemet for å forsterke den etterfølgende gel om ønsket. Slike fyllstoffer omfatter knust eller naturlig, fint stein-

25 materiale eller glasskuler.

Geldannelsessystemet dannes ved å blande polymeren, kryssbindingsmidlet, oppløsningsmidlet og eventuelle inerte fyllstoffer på overflaten, hvorved det fås en enkelt injiserbar geldannelsesoppløsning. Overflateblanding omfatter

30 generelt bl.a. å blande systemet i bulk på overflaten før injeksjon, eller samtidig blande systemet ved eller nær brønnehodet ved hjelp av in-line-blandeanordninger mens systemet injiseres i et borehull for den foreliggende gelbehandling. Vektforholdet mellom polymer og kryssbindingsmiddel i systemet

35 er 1:1 til 500:1, fortrinnsvis 2,5:1 til 200:1, og helst 4:1 til 50:1.

Utøveren av oppfinnelsen injiserer det forblandede geldannelsessystem som en enkelt jevn væskeplugg i et borehull i fluidforbindelse med et ønsket underjordisk behandlings-

område. Geldannelsessystemet forskyves inn i behandlings-  
området. Behandlingsområdet er definert enten som en "grunn-  
masse" eller som en "uregelmessighet". En "uregelmessighet" er  
et volum eller et tomt rom i en formasjon som har svært høy  
5 permeabilitet i forhold til grunnmassen. Slik det her er  
brukt, kan uttrykket uregelmessighet omfatte borehull. En  
uregelmessighet omfatter videre slike uttrykk som årer,  
sprekker, spreknettverk, druserom, oppløsningskanaler, huler,  
utvaskinger og hulrom med høy permeabilitet. "Grunnmassen" er  
10 i det vesentlige det gjenværende av formasjonsvolumet, karak-  
terisert som i det vesentlige homogent, sammenhengende sedi-  
mentærreservoarmaterial som er fritt for uregelmessigheter og  
ofte kompetent.

Det er funnet at akrylamidpolymerer ikke danner  
15 påvis-bare geler i nærvær av et kryssbindingsmiddel dersom  
polymeren forblir mindre enn 1,0 mol% og fortrinnsvis mindre  
enn 0,1 mol% hydrolysert. Det antas at karboksylatbestand-  
delene er kryssbindingssetene i polymeren, og at polymeren  
ikke kan danne gel dersom det er for få kryssbindingsseter i  
20 polymeren, dvs. mindre enn 1,0 mol%, fortrinnsvis mindre enn  
0,1 mol%, basert på det totale antall monomergrupper i poly-  
meren. Dersom polymeren hydrolyseres delvis over dette nivå,  
danner polymeren gel ved forutsibare hastigheter. U.S. patent-  
skrift nr. 4.683.949 viser geldannelseshastigheter for et an-  
25 tall forskjellige polymerer og betingelser.

Utøveren av foreliggende oppfinnelse benytter denne  
informasjon til å forhindre den fullstendige geldannelse av et  
geldannelsessystem før det har trengt jevnt inn i et behand-  
lingsområde. Foreliggende fremgangsmåte er således særlig an-  
30 vendbar på høytemperaturformasjoner hvor det er svært vanske-  
lig å fremstille et geldannelsessystem med en tilstrekkelig  
sakte geldannelseshastighet til å muliggjøre plassering av  
systemet i behandlingsområdet.

Høytemperaturformasjoner er, slik de her er definert,  
35 formasjoner med temperaturer over 60 °C, fortrinnsvis over  
80 °C, og helst over 100 °C ved dybden til behandlingsområdet.  
Slike temperaturer forårsaker vanligvis for tidlig geldannelse  
av kjente polymergeldannelsessystemer, og etterfølgende  
uønsket plugging av deler av borehullet, borehullfronten eller

formasjonen hvor det er ønskelig å opprettholde permeabilitet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er geldannelses-systemet ikke-geldannet eller i det minste bare delvis geldannet når det når frem til det ønskede behandlingsområde. Et  
5 "delvis geldannet" geldannelsessystem er, slik det her er definert, i det minste noe mer viskøst enn en polymeropløsning som har den samme polymerkonsentrasjon som geldannelses-systemet, men inneholder ikke et kryssbindingsmiddel. Et delvis geldannet geldannelsessystem er motstandsdyktig overfor  
10 inntrengning i et mindre permeabelt område hvor det er ønsket å opprettholde permeabilitet, men systemet er tilstrekkelig flytende til at det lett trenger inn i et ønsket behandlingsområde.

Kryssbindingsmidlet i det delvis geldannede system  
15 har reagert ufullstendig med polymeren med det resultat at verken all polymeren eller alt kryssbindingsmidlet i geldannelsessystemet er fullstendig oppbrukt av kryssbindingsreaksjonen. Det delvis geldannede system er i stand til ytterligere kryssbinding til fullførelse, noe som resulterer i den  
20 ønskede gel uten tilsetning av mer kryssbindingsmiddel.

Så snart geldannelsessystemet er på plass i et ønsket behandlingsområde med høy temperatur, fremmer varmen i behandlingsområdet in situ hydrolyse av amidbestanddelene i akrylamidgruppene i polymeren. Etter at et tilstrekkelig antall  
25 amidbestanddeler er blitt hydrolysert til karboksylatbestanddeler, kan kryssbinding av geldannelsessystemet forløpe til fullførelse ved en regulær hastighet. "Fullført kryssbinding" betyr at geldannelsessystemet er ute av stand til videre kryssbinding på grunn av at én av eller begge reaktantene i  
30 det opprinnelige system er oppbrukt. Videre kryssbinding er bare mulig dersom enten polymer, kryssbindingsmiddel eller begge deler tilsettes til geldannelsessystemet.

Geldannelse av det ikke-hydrolyserte akrylamidpolymer-geldannelsessystem antas således å være en totrinns mekanisme. Det første trinn er den varmeaktiverte polymerhydrolyserereaksjon, og det andre trinn er polymerkryssbindingsreaksjonen. Utøveren forsinker fullført kryssbinding av geldannelsessystemet inntil systemet har trengt fullstendig inn i  
35 det ønskede behandlingsområde ved å utføre hydrolyserereaksjonen



in situ. Betydelig geldannelse av systemet på grunn av kryssbinding oppstår generelt bare etter at minst mer enn 1,0 mol% av de monomere gruppene i polymeren hydrolyserer. Geldannelse kan også være en funksjon av den spesielle fordeling av

5 karboksylatgrupper langs polymerkjeden.

Geldannelseshastigheten kan generelt forsinkes, slik at fullstendig geldannelse ikke oppstår før opptil en uke eller mer fra tidspunktet da geldannelsessystemet utformes og injiseres i det ønskede behandlingsområde. Selv under svært

10 ugunstige in situ betingelser kan geldannelseshastigheten forsinkes, slik at fullstendig geldannelse ikke oppstår på minst 4 timer, fortrinnsvis minst 12 timer, og helst minst 24 timer eller mer fra tidspunktet for fremstillingen av systemet.

Den endelige fullførte "gel" er, slik den her er

15 defi-nert, et sammenhengende, tredimensjonalt kryssbundet polymert nettverk med en ultrahøy molekylvekt. Gelen holder det flytende oppløsningsmiddel inne i det faste polymere nettverk. Fusjonen av en flytende og en fast bestanddel til et enfaset system gir gelen med en unik faseoppførsel.

20 Geler anvendt ved foreliggende oppfinnelse er immobile når de først er på plass, dvs. at gelene har tilstrekkelig struktur til at de ikke spres fra grenseområdene til et plugget område og inn i et mindre permeabelt område i formasjonen som ligger inntil det pluggede område, når de

25 først er på plass. "Plugging" defineres som en vesentlig reduksjon av permeabilitet i et område i en formasjon. Selv om noen av gelene som her anvendes kvalitativt kan synes å flyte under tyngdekraften når de ikke er avgrenset på overflaten ved omgivende atmosfærebetingelser, må alle geler som her anvendes

30 ha tilstrekkelig struktur til å være immobile innenfor grensene til behandlingsområdet.

Foreliggende fremgangsmåte er anvendbar til en rekke anvendelser ved hydrokarbonutvinning. Ifølge en utførelsesform er fremgangsmåten anvendbar til strukturbehandling av forma-

35 sjoner som er i fluidforbindelse med en injeksjons- eller produksjonsbrønn. Gelen plugges uregelmessigheter, slik som årer, med forholdsvis høy permeabilitet, sprekker eller sprekknnettverk i direkte forbindelse via uregelmessigheten med en injeksjonsbrønn eller en produksjonsbrønn. Gelen er også

anvendbar til pluggingen av soner i grunnmassen med høy permeabilitet. Strukturbehandling av områder i direkte forbindelse med en produksjonsbrønn ved hjelp av fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan effektivt forbedre hydrokarbonproduktiviteten til brønnen, eller redusere forholdet mellom vann og hydrokarbon i de produserte fluider.

Ifølge en annen utførelsesform er foreliggende fremgangsmåte anvendbar til sementarbeider. Et sementarbeid kan være analogt med en strukturbehandling i tilfeller hvor begge fremgangsmåtene er utformet for å plugge uregelmessigheter. Et sementarbeid plugges generelt uregelmessigheter i borehullet eller nær borehullet i en formasjon, mens en strukturbehandling generelt plugges uregelmessigheter i en formasjon utenfor borehullet.

Sementen ifølge foreliggende utførelsesform er et geldannelsessystem fremstilt på den måte som er beskrevet ovenfor. Sementen tilføres i henhold til vanlige sementeringsmetoder som er kjent innen teknikken. En rigid gel er den foretrukne endelige form for sementblandingen. Foreliggende fremgangsmåte er særlig anvendbar til avhjelpende trykksementeringsarbeider, som også effektivt kan forbedre hydrokarbonproduktiviteten til en produksjonsbrønn, eller redusere forholdet mellom vann og hydrokarbon i de produserte fluider. Fremgangsmåten er også anvendbar til plugging av brønner som er ute av bruk.

De følgende eksempler viser utøvelsen og utnyttbarheten av foreliggende oppfinnelse.

#### Eksempler

Polymeroppløsningene i de følgende eksempler fremstilles ved å fortynne vandige polyakrylamidoppløsninger med et ferskvann som oppløsningsmiddel, dvs. ledningsvann fra Denver, Colorado, USA. I eksemplene I, II og III blandes så den fortynnete polymeroppløsning med en kryssbindingsmiddeloppløsning i en 0,12 liters flaske med vid åpning, hvorved det fås et 0,05 liters geldannelsessystem. Systemet geldannes i den tillukkede flaske, og den kvalitative gelstyrke bestemmes ved med jevne mellomrom å snu flasken.

Eksemplene I, II og III er utformet som tabeller med data som beskriver utformingen og herdingen av de forskjellige geler. Hver gel er representert i en tabell ved hjelp av et enkelt forsøk. Data omfatter betingelsene for fremstilling av gelen og den kvalitative styrke til den fremstilte gel.  
5 Tabellen viser data i et trerekkers format. Den første rekke er verdiene av de fastlagte geldannelsesbetingelser som er konstante og felles for hvert forsøk i tabellen. Den andre rekke er verdier for geldannelsesbetingelsene som varierer  
10 mellom de forskjellige forsøk i tabellen, men er konstante for hvert bestemte forsøk. Den tredje rekke er den kvalitative gelstyrke som varierer som en funksjon av tiden innenfor hvert forsøk og er uttrykt i alfabetisk kode.

Den følgende gelstyrkekode og nomenklatur er nyttig  
15 for fortolkning av tabellene.

#### Gelstyrkekode

- A Ingen påvisbar sammenhengende gel dannet: Geldannelsessystemmassen synes å ha den samme viskositet som en polymer oppløsning med den samme polymerkonsentrasjon, men uten kryssbindingsmidlet. I noen tilfeller kan imidlertid høyviskøse gelbatter være til stede i systemet.  
20
- B Svært flytende gel: Gelen synes å være bare litt mer viskøs enn en polymeroppløsning med den samme polymerkonsentrasjon, men uten kryssbindingsmidlet.  
25
- C Flytende gel: Mesteparten av gelen flyter til flasketoppen ved hjelp av tyngdekraft etter omsnuing.
- D Moderat flytende gel: Bare en liten del (ca. 5-10 %) av gelen flyter ikke lett til flasketoppen ved hjelp av tyngdekraften etter omsnuing (vanligvis karakterisert som en tungedannende gel).  
30
- E Bare så vidt flytende gel: Gelen kan bare så vidt flyte til flasketoppen, og/eller en betydelig del (>15 %) av gelen flyter ikke ved hjelp av tyngdekraften etter omsnuing.  
35
- F Høy-deformerbar ikke-flytende gel: Gelen flyter ikke til flasketoppen ved hjelp av tyngdekraften etter omsnuing.

- G Moderat deformerbar ikke-flytende gel: Gelen deformerer omtrent halvveis ned i flasken ved hjelp av tyngdekraften etter omsnuing.
- H Svakt deformerbar ikke-flytende gel: Bare geloverflaten deformerer svakt ved hjelp av tyngdekraften etter omsnuing.
- I Rigid gel: Det er ingen geloverflatedeformasjon ved hjelp av tyngdekraften etter omsnuing.
- J Klingende rigid gel: En stemmegaffellignende mekanisk vibrasjon kan føles etter slag mot flasken.

### Nomenklatur

Polymer:	type av akrylamidpolymer
Kryssbindings-	
15 middel:	salt av flerverdig metall brukt ved fremstilling av ionisert eller kompleksdannet kryssbindingsmiddel
% hydrolyse:	mol% av karboksylatgrupper i akrylamidpolymermolekylet basert på det totale antall monomere grupper i molekylet
20 Polymer-MW:	gjennomsnittlig molekylvekt for akrylamidpolymeren
Polymer-kons.:	polymerkonsentrasjon i den opprinnelige polymeroppløsning (ppm)
25 Polymer-pH:	pH i polymeroppløsningen
Vektforhold	
polymer:ioner:	vektforhold mellom polymer og kryssbindingsmiddelioner i geldannelsessystemet
Metallionkons.:	konsentrasjon av flerverdig metallkation i geldannelsessystemet
30 Temp.:	geldannelsestemperatur (°C) rt = værelsestemperatur
Tid:	geldannelsestid (t)
Gelkode:	gelstyrkekode

Eksempel I

	Polymer-MW:	5.000.000		
	Polymerkons.:	20.000		
	Temp.:	21		
5	Metallionkons.:	225		
	Vektforhold			
	polymer:ioner:	89		
	Polymer-pH:	8		
10	Forsøk nr.	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Polymer	ikke-hydrolysert polyakrylamid	ikke-hydrolysert polyakrylamid	delvis hydro- lysert poly- akrylamid
15	Kryssbindings- middel	CrAc <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	CrAc <sub>3</sub>
	% hydrolyse	<0,1	<0,1	30,0

20		<u>Gelkode</u>		
	<u>Tid</u>			
	1,0	A	A	D
	3,0	A	A	F
	7,0	A	A	G
25	24	A	A	H
	48	A	A	I
	96	A	A	I
	168	A	A	J
	1680	A	A	J
30				

Det er i det hele tatt ingen ting som tyder på gel-  
dannelse i forsøkene 1 og 2, selv ikke begrenset gelball-  
dannelse. Geldannelse i forsøk 3 forløper ved en hurtig,  
35 kontrollert hastighet.

Eksempel II

Polymer: delvis hydrolysert polyakrylamid  
 % hydrolyse: 30  
 Polymer-MW: 5.000.000  
 5 Polymerkons.: 8350  
 Polymeroppløsningsmiddel: 5000 ppm NaCl i vandig oppløsning  
 Temp.: rt

10 Forsøk nr.	<u>1</u>	<u>2</u>
Kryssbindingsmiddel	Cr <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Metallionkons.	52,5	52,5
Total ionekons.	270	405
Vektforhold PHPA:ioner	30,1	20,6

15

Gelkode

	<u>Tid</u>		
	1,0	A	A
	4,0	A	A
20	9,0	A	A
	24	A	A
	48	A	A
	96	A	A
	336	A	A
25	672	A	A

Kryssbinding i begge forsøk oppstår så hurtig at lokale gelbatter dannes rundt kryssbindingsmiddelopløsningene  
 30 etter hvert som de tilsettes til polymeroppløsningen, og forhindrer effektiv blanding og kontinuerlig geldannelse.

35

Eksempel III

Polymer:	ikke-hydrolysert polyakrylamid
% hydrolyse:	<0,1
Polymer-MW:	270.000
5 Polymerkons.:	50.000
Kryssbindings-	
middel:	CrAc <sub>3</sub>
Metallionkons.:	1498
Vektforhold	
10 polymer:ioner:	7,5

Forsøk nr.	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Temp.	43	60	74	85	104

15

Gelkode

	<u>Tid</u>					
	0	A	A	A	A	A
	7,0	A	A	A	A	A
20	24	A	A	A	A	B
	48	A	A	A	A	I
	168	A	A	A	A	I
	300	A	A	B	G	I
	600	A	B	B	I	I
25	800	A	B	C	I	I

Kryssbinding av det ikke-hydrolyserte polyakrylamid-geldannelsessystem oppstår ikke ved 43 °C som vist i forsøk 1. Til sammenligning gir geldannelsessystemet ifølge forsøkene 3-5 geler med utnyttbarhet for mange underjordiske høytemperaturanvendelser, dvs. > 60 °C. Dessuten kan geldannelse av disse systemene forsinkes i 24 timer eller mer ved høye temperaturer, noe som muliggjør plassering av geldannelsessystemene ifølge forsøkene 3-5 i høytemperaturformasjoner. Forsøk 2 indikerer at utnyttbarheten av foreliggende fremgangsmåte når en nedre temperaturgrense rundt 60 °C.

Eksemplene I og II indikerer at geldannelse av delvis hydrolyserte polyakrylamid-geldannelsessystemer skjer ved værelsestemperatur, men ofte ved hurtige, kontrollerte hastigheter, eller til og med svært ukontrollerte hastigheter. Av denne grunn kan delvis hydrolyserte akrylamidpolymer-geldannelsessystemer være uegnet for behandlinger av høytemperaturformasjoner hvor lavere geldannelseshastigheter er påkrevet.

I motsetning til dette indikerer eksemplene I og III at geldannelse av ikke-hydrolyserte polyakrylamid-geldannelsessystemer ikke skjer ved værelsestemperatur, men skjer ved en regulær kontrollert hastighet ved høye temperaturer. Ikke-hydrolyserte akrylamidpolymer-geldannelsessystemer er således særlig egnet for behandlinger av høytemperaturformasjoner.

#### 15 Eksempel IV

Et ikke-hydrolysert polyakrylamid med en molekylvekt på 11.000.000 holdes i oppløsning ved 82 °C i 80 timer. Figur 1 viser hastigheten til hydrolyseaksjonen under disse betingelser. Betydelig hydrolyse oppstår ikke på ca. 4 timer. Hydrolyse overskrider ikke 1,0 mol% før ca. 15 timer har forløpt.

#### Eksempel V

To separate geldannelsesoppløsninger fremstilles ved å blande akrylamidpolymerer med molekylvekt 5.000.000 i ledningsvann fra Denver, Colorado, USA, ved en konsentrasjon på 20.000 ppm. Et kromtriacetat som kryssbindingsmiddel tilsettes geldannelsesoppløsningen ved et vektforhold mellom polymer og kryssbindingsion på 20:1. Den første geldannelsesoppløsning (kurve 1) inneholder delvis hydrolysert polyakrylamid som er 1,5 mol% hydrolysert, og den andre geldannelsesoppløsning (kurve 2) inneholder ikke-hydrolysert polyakrylamid som er mindre enn 0,1 mol% hydrolysert. Begge geldannelsesoppløsningene holdes ved identiske reaksjonsbetingelser på 110 °C og 3445 kPa.

Figur 2 viser geldannelseshastigheten til de to oppløsningene som funksjon av tiden. Tilsynelatende viskositet ved 0,1 radianer pr. sekund og 30 % deformasjon er målet for geldannelseshastighet. Som kurve 2 i figur 2 viser, forsinker



det ikke-hydrolyserte polyakrylamid geldannelsen i geldannelsessystemet vesentlig i 2 timer ved høy temperatur. Denne forsinkede geldannelsestid ville gjøre det mulig å plassere geldannelsessystemet inneholdende ikke-hydrolysert polyakrylamid i mange behandlingsområder ifølge foreliggende oppfinnelse. I motsetning til dette ville det være svært vanskelig, om ikke umulig, å plassere geldannelsessystemet inneholdende det delvis hydrolyserte polyakrylamid ifølge kurve 1 i et behandlingsområde under de samme betingelser.

#### Eksempel VI

Et polymergeldannelsessystem fremstilles som inneholder et ikke-hydrolysert polyakrylamid og et kromtriacetat som kryssbindingsmiddel i oppløsning. Polymerkonsentrasjonen i oppløsningen er 40.000 ppm og vektforholdet mellom polymer og kryssbindingsmiddel er 6:1. Polymeren har en molekylvekt på 180.000, og til å begynne med er mindre enn 0,1 mol% av amidbestanddelene hydrolysert til karboksylatbestanddel.

Systemet holdes over tid ved en konstant temperatur på 104 °C. Geldannelseshastigheten i systemet (som angitt ved hjelp av tilsynelatende viskositet) måles som en funksjon av tiden. Resultatene er plottet i figur 3. Tilsynelatende viskositet bestemmes ved 0,1 radianer pr. sekund og 100 % deformasjon.

Figur 3 indikerer at geldannelse i systemet forsinkes i mer enn 20 timer i henhold til fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. For mange behandlingsanvendelser er dette tilstrekkelig tid til å injisere et passende volum av et geldannelsessystem inn i en ønsket høy temperaturformasjon før gelen etableres.

#### Eksempel VII

En ren sandsteinplugg ved gjenværende oljemetning med normal-dekan er 2,54 cm lang, 7,62 cm i diameter og har en permeabilitet på 290 md. Et akrylamidpolymer-geldannelsessystem injiseres først i pluggen ved en høy hastighet for å mette pluggen. Deretter injiseres systemet kontinuerlig i pluggen ved en konstant temperatur på 104 °C og en konstant injeksjonshastighet på 0,5 cm<sup>3</sup>/t. Injeksjonen fortsettes i

16 timer inntil i alt 1,6 porevolumer av geldannelsessystemet er injisert i pluggen under disse betingelser.

Geldannelsessystemet inneholder et kromtriacetat-kryssbindingsmiddel og et ikke-hydrolysert polyakrylamid i oppløsning. Polymerkonsentrasjonen i oppløsningen er 60.000 ppm, og vektforholdet mellom polymer og kryssbindingsmiddel er 7,5:1. Polymeren har en molekylvekt på 180.000, og til å begynne med er mindre enn 0,1 mol% av amidbestanddelene hydrolysert til karboksylatbestanddeler.

Injeksjonstiden måles som en funksjon av injeksjonstrykkfallet. Resultatene er vist i figur 4. Resultatene indikerer at foreliggende fremgangsmåte forsinker geldannelse i det injiserte geldannelsessystem vesentlig i ca. 10-12 timer. Denne forsinkelse gir utøveren passe tid til å plassere systemet i en høy temperaturformasjon før det fås uakseptabelt høye injeksjonstrykkfall.

#### P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for plugging av et område i en hydrokarbonbærende formasjon med høy temperatur under jordoverflaten med en kryssbundet akrylamidpolymergel, hvor formasjonen er gjennomtrengt av et borehull i forbindelse med området,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t:

a) et geldannelsessystem som omfatter et vandig oppløsningsmiddel, en ikke-hydrolysert akrylamidpolymer oppbygd av monomergrupper og et kryssbindingsmiddel som inneholder flerverdig metall, hvor mindre enn 1,0 mol% av monomergruppene i den ikke-hydrolyserte akrylamidpolymer inneholder en karboksylatgruppe, basert på det samlede antall av monomergruppene i polymeren, og hvor kryssbindingsmidlet som inneholder flerverdig metall er et salt eller et kompleks av et treverdig eller fireverdig metallkation som kan kryssbinde en delvis hydrolysert akrylamidpolymer, blandes sammen på jordoverflaten,

b) geldannelsessystemet injiseres i behandlingsområdet i formasjonen, hvor formasjonen har en temperatur på minst 60 °C,

c) polymeren hydrolyseres i området ved formasjons-  
5 temperaturen, slik at mer enn 1,0 mol% av monomergruppene i polymeren inneholder en karboksylatbestanddel, basert på det totale antall monomergrupper i polymeren, og

d) geldannelsessystemet i området kryssbindes til i det vesentlige fullføre, hvorved den sammenhengende  
10 immobile kryssbundne akrylamidpolymergel dannes som pluggen minst en del av behandlingsområdet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymergel i det  
15 vesentlige pluggen behandlingsområdet for strukturbehandling.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsområdet er en uregelmessighet i den hydrokarbonbærende formasjon.

20 4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at uregelmessigheten er en sprekke eller et sprekkenettverk.

25 5. Fremgangsmåte ifølge krav 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsområdet er en grunnmasse i den hydrokarbonbærende formasjon.

30 6. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsområdet er i borerhullet, og polymergelen sementerer borerhullet.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at metallkationen er valgt  
35 fra gruppen bestående av  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  og blandinger derav.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at metallkationen er  $\text{Cr}^{3+}$

eller  $Al^{3+}$ .

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at mindre enn 0,1 mol% av  
5 monomergruppene i den ikke-hydrolyserte akrylamidpolymer,  
basert på det totale antall monomergrupper i polymeren, inne-  
holder en karboksylatgruppe.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
10 k a r a k t e r i s e r t v e d at borehullet er et hydro-  
karbonproduksjonsborehull, og gelen reduserer vesentlig for-  
holdet mellom vann og hydrokarbon i fluid produsert fra bore-  
hullet.
- 15 11. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at borehullet er et hydro-  
karbonproduksjonsborehull, og gelen øker vesentlig hydro-  
karbonproduktivitet fra borehullet.
- 20 12. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at borehullet er et injek-  
sjonsborehull.
13. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen i forma-  
sjonen er mer enn 80 °C.
14. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at kryssbindingsmidlet er  
30 valgt fra gruppen bestående av  $CrCl_3$ ,  $AlCl_3$  og kromtriacetat.
15. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at kryssbindingsmidlet er  
kromtriacetat.
- 35 16. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den tid som har gått  
fra sammenblandingen til den i det vesentlige fullførte kryss-  
binding, er mer enn 12 timer.

17. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den tid som har gått  
fra sammenblandingen til den i det vesentlige fullførte kryss-  
binding er mer enn 24 timer.

5

18. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen i forma-  
sjonen er mer enn 100 °C.

10

15

20

25

30

35

1/2

Fig. 1

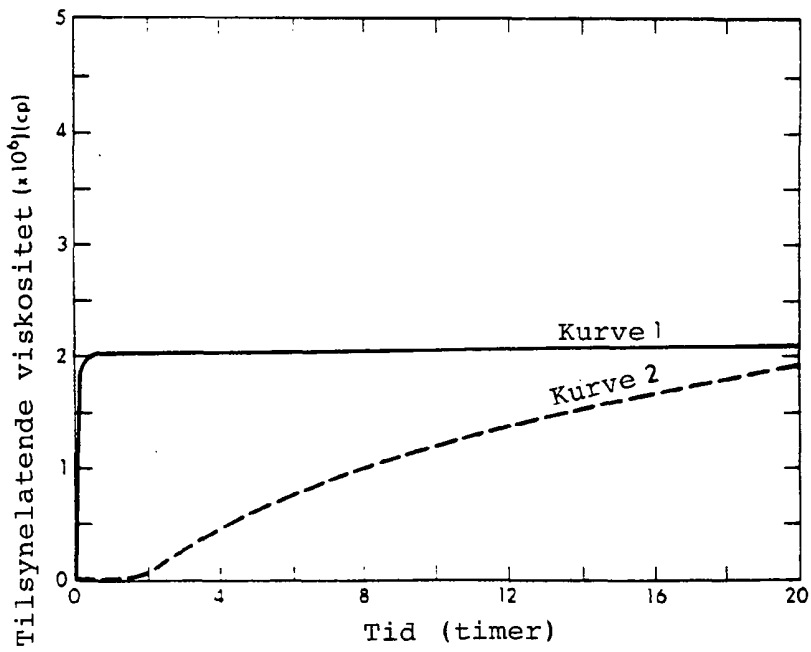
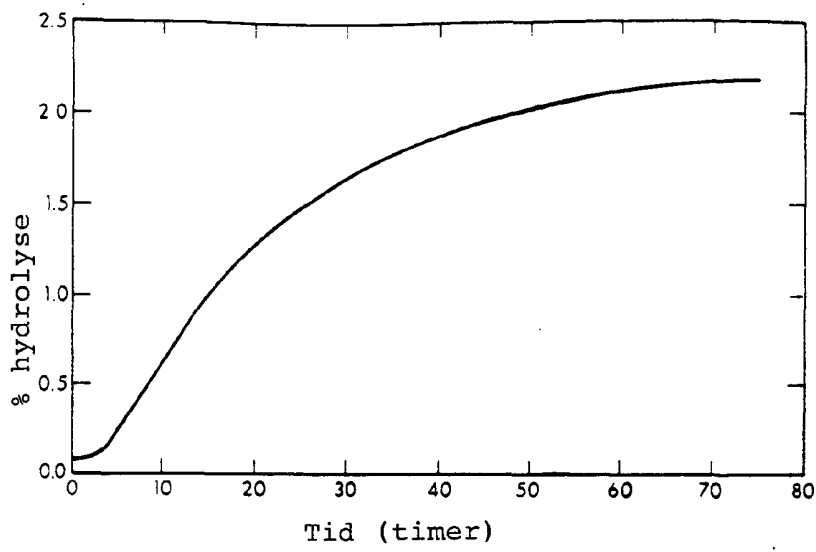


Fig. 2

Fig. 3

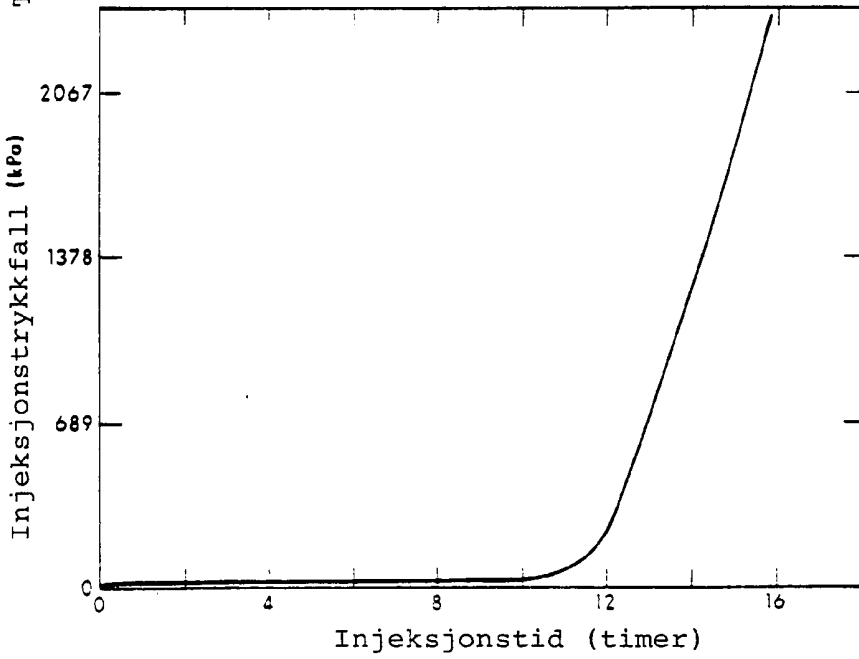
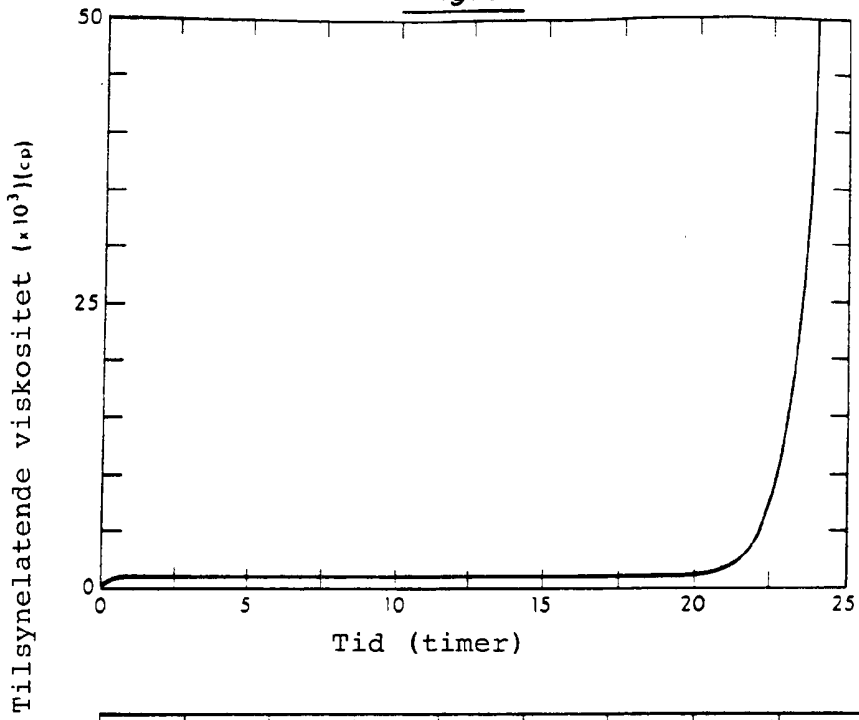


Fig. 4