



(12) PATENT

(11) 347464

(13) B1

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

C09K 8/588 (2006.01)

C09K 8/88 (2006.01)

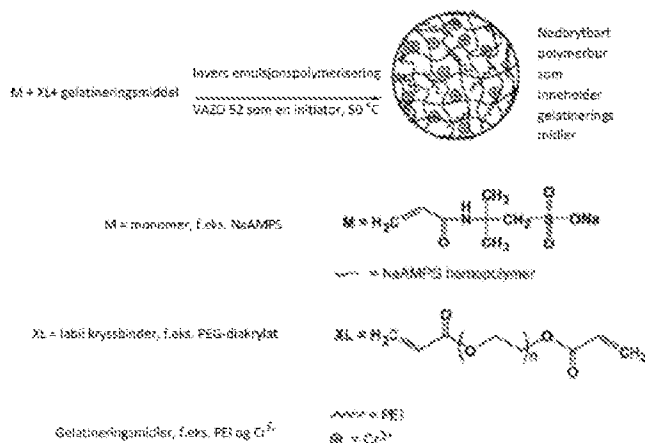
C09K 8/92 (2006.01)

### Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20130079	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2011.06.09 PCT/US2011/039783
(22)	Inng.dag	2013.01.15	(85)	Videreføringsdag	2013.01.15
(24)	Løpedag	2011.06.09	(30)	Prioritet	2010.08.11, US, 61/372,747
(41)	Alm.tilgj	2013.01.15			
(45)	Meddelt	2023.11.13			
(73)	Innehaver	University of Kansas, Ku Center For Technology Commercialization, Youngberg Hall, 2385 Irving Hill Road, KS66045-7563 LAWRENCE, USA ConocoPhillips Co, IP Services Group, Attn: Docketing, Paul Simpson, 600 N. Dairy Ashford, TX77079 HOUSTON, USA			
(72)	Oppfinner	James H Hedges, 1117 Lariat Drive, OK74006 BARTLESVILLE, USA David R Zornes, 3212 SE Kensington Ct., OK74006 BARTLESVILLE, USA Riley B Needham, 4000 Silver Lake Rd., OK74006 BARTLESVILLE, USA Huili Guan, 2030 Becker Dr., KS66047 LAWRENCE, USA Jenn-Tai Liang, 901 Deer Run Dr., KS66049 LAWRENCE, USA Cory Berkland, 1117 East 1264 Rd., KS66047 LAWRENCE, USA Min Cheng, 2920 Camelot Dr., OK74006 BARTLESVILLE, USA Faye L Scully, 6612 Castle Ct., OK74006 BARTLESVILLE, USA Ahmad Moradi-Araghi, 5635 E. 141st Street, OK74008 BRIXBY, USA James P Johnson, 141 Gb, Bartlesville Technology Center, OK74004 BARTLESVILLE, USA			
(74)	Fullmektig	ONSAGERS AS, Postboks 1813, Vika, 0123 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	<b>FORSINKEDE GELATINERINGSMIDLER</b>
(56)	Anførte publikasjoner	US 6279656 B1, US 6387986 B1
(57)	Sammendrag	

Oppfinnelsen gjelder depotgelatineringsmidler som omfatter et nedbrytbart polymerbur som inneholder ett eller flere gelatineringsmidler. Buret nedbrytes in situ, f.eks. i et oljereservoar, og frigjør derved gelatineringsmidlet (-ene) som deretter kan kryssbinde med andre polymerer på stedet for å danne en gelé.



## OPPFINNELSENS OMRÅDE

**[0004]** Denne oppfinnelsen er relatert til sammensetninger og prosesser for bruk i oljefeltutstyr. Mer bestemt relaterer denne oppfinnelsen til nedbrytbare polymerpartikler eller "bur" som inneholder gelatineringsmidler. Burene nedbrytes eller i det minste nedbrytes delvis, ved eksponering for høyere temperaturer eller endringer i pH, som således frigjør gelatineringsmidlene. De resulterende frigjorte gelatineringsmidlene kan deretter kryssbinde med en andre polymer for å produsere gelée. I denne prosessen forlenger gelatineringstiden betydelig av tiden som kreves for å bryte ned partiklene og frigjøre gelatineringsmidlene . Denne ekstra forsinkelsen i kryssbindingen kan være nyttig ved plassering av den nedbrytbare polymeren og videre polymerpakker dypt inn i målsoner i oljebærende formasjoner, før stabilisering til stabile geléer for å forbedre oljeproduksjonen

## BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

**[0005]** Vanninjeksjonsmetoden brukt i oljegjenvinning, er hvor vann blir injisert inn i reservoaret vanligvis ved å øke trykk og derved stimulere produksjon. Vann blir injisert av to grunner: 1. For trykkstøtte av reservoaret (også kjent som hulromserstatning), 2. For å sveipe eller fortrenge oljen fra reservoaret og skyve den mot en oljeproduksjonsbrønn. Bare 5 til 20 % av oljen i et reservoar kan vanligvis bli ekstrahert ved naturlige drivkrefter i reservoaret, men vanninjeksjon øker denne prosenten (kjent som utvinningsfaktoren) og opprettholder et reservoars produksjonshastighet i en lengre tidsperiode.

**[0006]** Sveiputvinning er imidlertid begrenset av de såkalte "tyvsoner," hvorved vann fortrinnsvis beveger seg gjennom de mer gjennomtrengelige områdene eller frakturerte sonene i reservoarene, mens den forbipasserer de mindre gjennomtrengelige sonene og etterlater usveipet olje.

**[0007]** En måte videre å forbedre utvinning på, er derfor delvis å blokkere tyvsonene med en polymergel eller et annet materiale og derved tvinge vann gjennom de mindre gjennomtrengelige områdene.

**[0008]** US6454003, US6984705 og US7300973 beskriver en utvidbar, tverrbundet polymerpartikkel som har en gjennomsnittlig partikkeldiameter på omtrent 0,05 til 10 mikroner (nano- til mikropartikkelstørrelse). Partikkelen er sterkt kryssbundet med to kryssbindere, én som er stabil og en andre som er labil.

5 Overskuddskryssbindingen gjør de opprinnelige partiklene ganske små, og tillater effektiv propagering gjennom porene til et reservoar. Ved oppvarming til reservoartemperatur og/eller ved en forhåndsbestemt pH eller andre stimuli, brekker de reverserbare (labile) indre kryssbindingene og tillater partikkelen å utvide seg kraftig ved å absorbere mer injeksjonsvæske, vanligvis vann. Den opprinnelige polymeren blir

10 noen ganger kalt "kjernen" før utvidelsen, analogt til måten popcorn "popper" som respons til visse stimuli, slik som varme.

**[0009]** De spesielle egenskapene til denne utvidbare partikkelen lar den fylle de høyst gjennomtrengelige sonene og deretter bli utvidet *in situ* slik at den oppsvulmede partikkelen blokkerer tyvsonene og etterfølgende væskeinjeksjoner blir tvunget til å gå

15 inn i resten av reservoaret og sveipe reservoaret mer effektivt.

**[0010]** Metoden er imidlertid begrenset i praksis, fordi etterfølgende vanninjeksjoner alltid fjerner noe av polymeren. Derfor blir polymeren vasket ut og man har igjen problemet med å tillate injeksjonsvæsken å unngå de mindre gjennomtrengelige sonene.

20 **[0011]** Grunnen til utvaskingen er ikke sikker, men vår egen forskning antyder at den oppsvulmede polymeren ikke er i en geléform og at den således, selv om den er viskøs, fremdeles er en væske som kan bli vasket ut av det porøse substratet.

**[0012]** For å løse dette problemet, har vi tidligere foreslått en rekke gelatineringssteknikker som tjener til å stabilisere polymeren *in situ* og gjøre den

25 motstandig mot utvasking. Se f.eks. 12/722344, innlevert 11. mars 2010 og som krever prioritet over 61/159486, innlevert 12. mars 2009, 12/780792, innlevert 14. mai 2010 og som krever prioritet over 61/178768 innlevert 15. mai 2009, 12/815314 innlevert 14. juni 2010 og som krever prioritet over 61/186957 innlevert 15. juni 2009.

**[0013]** Disse patentsøknadene gjelder imidlertid gelatinering og ikke gelatineringshastighet. Ytterligere ett problem, er således at gelatineringen kan skje for raskt og derved hindre polymeren fra engang å nå de dypeste sonene før den stivner.

**[0014]** Det finnes imidlertid tilgjengelige teknikker for å sakke nedgelatineringshastigheten. Komplekse flerverdige kationer, slik som krom (III)-acetat har f.eks. blitt brukt som kryssbindings- eller gelatineringsmidler for gelatinering av delvis hydrolyserte polyakrylamider (HPAM), som beskrevet i US4683949. Forsinkelsen skjer på grunn av tiden som kreves for at komplekset skal disassosiere og således frigjøre kationene for at gelatineringsprosessen skal finne sted. Se også US4644073 og US4986356.

**[0015]** Mens de komplekse flerverdige metall kryssbindingene beskrevet ovenfor produserer gel ved en mye langsommere hastighet enn Cr(III) klorid, er gelatineringshastigheten fremdeles alt for rask for plassering av gelatineringsmiddel dypt inne i de oljebærende formasjonene. Det er derfor behov innen fagområdet for en måte videre å forsinke kryssbindingen av en polymer for å la den trenge fullstendig inn i tyvsonene før gelatinering.

#### SAMMENDRAG AV OPPFINNELSEN

**[0016]** Følgende forkortelser brukes i det foreliggende dokumentet:

Na-AMPS	Natrium-2-AKRYLAMID-2-METYLPROPANSULFONAT
HPAM	DELVIS HYDROLYSERTE POLYAKRYLAMIDER
PEI	POLYETYLENIMIN
PSH	POLYOKSYETYLENSORBITOLHEKSAOLEAT

**[0017]** Denne oppfinnelsen beskriver sammensetningen av og bruksmetoden for et nytt system for å forlenge gelatinerings tiden til vannløselige polymerer for å danne *in situ* gel i oljebærende formasjoner. Dette nye forsinkede gelatineringsmidlet blir produsert ved å plassere gelatineringsmidler inne i et bur slik at det nedbrytbare skallet omslutter gelatineringsmidlene og hindrer aktivitet inntil buret brytes ned og

frigjør gelatineringsmidlene. Gelatineringsmidlene kan deretter reagere med en andre polymer for å danne en depotgel *in situ*.

**[0018]** Polymerburet kan være laget av én eller flere monomerer, hvor polymeren deretter kryssbinder med en labil kryssbinder. Foretrukne monomerer inkluderer anionmonomerer eller sulfonatinneholdende monomerer, slik som NaAMPS og natriumvinylsulfonat. Andre monomere inkluderer vinylsulfatsalter slik som natrium- eller kaliumfenylvenylsulfat, venylfostatsalter slik som natrium- eller kalium-vinylsulfat og andre polymeriserbare anionmonomere som kan produsere d12-lignende bur.

**[0019]** I en alternativ utforming kan buret lages uten labile kryssbindinger, men med stabile kryssbindinger, og burmonomerene eller -polymerene nedbrytes i stedet *in situ*. Eksempler på nedbrytbare polymerer inkluderer polyetere (f.eks. polyetylenglykol), polyestere, polysakkarider eller andre nedbrytbare polymerer, som er kjent for dem med ferdigheter i faget. Hver av de labile kryssbindingene, som beskrevet nedenfor, kan brukes i slikt overskudd at de blir den nedbrytbare polymerkomponenten, i motsetning til bare å være kryssbindere som når de brukes i lavere konsentrasjoner med andre polymerer.

**[0020]** Når det er en mulighet for at gelatineringsmidlet reagerer med den opprinnelige monomeren, vil det være nødvendig å separere disse reagensene under fremstillingen av buret eller midlene kan tilsettes etterpå dersom buret er tilstrekkelig porøst til at gelatineringsmidlene kan komme inn i det.

**[0021]** Spesielt foretrukne monomerer, er monomerene som inneholder sulfonat eller sulfat eller fosfat, slik som natrium-AMPS, kombinert med kationgelatineringsmidler, slik som kationkryssbindinger eller flerverdige kationer, da disse gelatineringsmidlene ikke reagerer med burmonomeren.

**[0022]** Med "gelatineringsmiddel" menes et ethvert middel som kan forbindes med polymer *in situ*, og derved danne en gel, og som fortrinnsvis ikke reagerer med monomeren til buret, for å gjøre den enklere å fremstille. Gelatineringsmidlene inkluderer fortrinnsvis flerverdige kationkomplekser slik som Cr(III)-acetat, Cr(III)-propionat eller Zr(IV)-laktat eller en kationpolymer slik som PEI, poly-L-lysin, poly-ε-

lysin, polyallylamin, polyvinylamin og andre polymerer eller kopolymerer som inneholder positivt ladede grupper eller kombinasjoner av disse. Slike gelatineringsmidler vil reagere med karboksylgrupper eller andre negativt ladede grupper på den andre polymeren, og derved forårsake at de trekker mot hverandre og derved danner en gel *in situ*, noe som hindrer polymeren fra å vaske ut. I spesielt foretrukne utforminger, er det flerverdige ionet sammensatt, som således gir ytterligere forsinkelse i gelatineringsreaksjonen.

**[0023]** Den andre polymeren kan være en hvilken som helst polymer injisert sammen med buret som så kan kryssbindes av gelatineringsmidlet. I foretrukne utforminger er den andre polymeren en anionpolymer, og i spesielt foretrukne utforminger er den andre polymeren en anionpolymer som kan bli utvidet *in situ*, som beskrevet i 12/797402, innlevert den 10. juni 2009.

**[0024]** I noen utforminger kan den andre polymeren omfatte polymermaterialet til buret, f.eks. hvor buret blir konstruert av både labile og stabile kryssbindere, og polymeren blir derved igjen etter at de labile kryssbinderne nedbrytes, f.eks. buret nedbrytes bare delvis. I andre utforminger er den andre polymeren en blanding derav med en ekstra polymer.

**[0025]** De nye sammensetningene beskrevet i dette dokumentet forlenger gelatineringstiden langt utover noen få timer, som observert for Cr(III)-acetat og liknende under liknende forhold for salinitet/hardhet og temperatur, og våre eksperimenter beviser at gelatinerings blir betydelig forsinket.

**[0026]** I én utforming blir komplekse flerverdige kationer slik som Cr(III)-acetat, Cr(III)-propionat eller Zr(IV)-laktat, eller PEI, polylysin, polyallylamin, polyvinylamin o.l. fanget i bur av nedbrytbare kryssbundne natrium-AMPS eller andre sulfonatinneholdende monomerer. Kryssbinderne som brukes til å produsere slike bur er ganske labile, og kryssbindinger av f.eks. ester-type brytes ned som et resultat av eksponering for høyere temperaturer eller forskjellige pH-verdier. Under slike forhold blir gelatineringsmidlene frigjorte for å kryssbinde med aniongruppene til en andre polymer, slik som delvis hydrolysert polyakrylamid, eller andre karboksylatinneholdende polymerer for å produsere gelé i målsonene.

**[0027]** I én utforming blir det nedbrytbare buret dannet ved polymerisering av natrium 2-akrylamido-2-metylpropansulfonat (natrium-AMPS) i nærvær av et polyetylen glykol-diakrylat med lav molekylvekt (258) og et gelatineringsmiddel slik som Cr(III)-acetat og/eller PEI, for å danne labile esterbindinger i danning av skallet.

5 Esterbindingene til denne unike sammensetningen vil nedbrytes når de eksponeres for varme eller forskjellige pH-verdier og frigjøre gelatineringsmidlene, slik som sammensatte flerverdige kationer og kationpolymerer, som videre kan kryssbinde med karboksylatinneholdende polymerer for å produsere gel. Fordelen med disse sammensetningene i forhold til konvensjonelt sammensatte kryssbindere er

10 forlengelsen av gelatineringsstiden fra uker til måneder for dybdeplassering inni reservoaret.

**[0028]** Med "polymer" menes i dette dokumentet en polymerisert monomer, inkludert blandinger av to eller flere forskjellige monomerer. Polymeren kan være en kommersielt tilgjengelig polymer eller bli laget etter behov ved

15 monomerpolymerisering.

**[0029]** Den "labile kryssbinderen" defineres her som å være en hvilken som helst kryssbinder som nedbrytes eller er reverserbar ved påføring av en spesiell stimulus, slik som bestråling, sur eller kaustisk pH, temperatur, osv. og kombinasjoner av disse. Representative labile kryssbindere inkluderer akrylat- eller metakrylatestere av

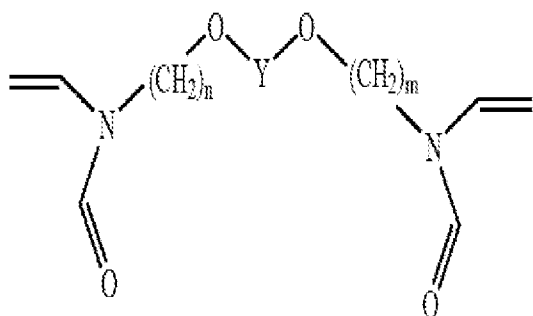
20 di-, tri-, tetrahydroksyforbindelser, inkludert etylenglykoldiakrylat, polyetylen glykoldiakrylat, trimetylolpropantrimetakrylat, etoksylert trimetyloltriakrylat, etoksylert pentaerytrioltetrakrylat, o.l., divinyl- eller diallylsammensetninger separert av en azo slik som venyl- eller allyl-estere av di- eller tri-funksjonelle syrer og kombinasjoner av disse. Foretrukne labile kryssbindere inkluderer vannløselige

25 diakrylater slik som polyetylen-glykoldiakrylater (PEG 200-1000 diakrylater, fortrinnsvis PEG 258-diakrylater, PEG 200-diakrylat og PEG 400-diakrylat), og polyfunksjonelle vinylderivater av en polyalkohol, slik som etoksylert (9-20) trimetyloltriacetyl og polymetylenglykoldiakrylat.

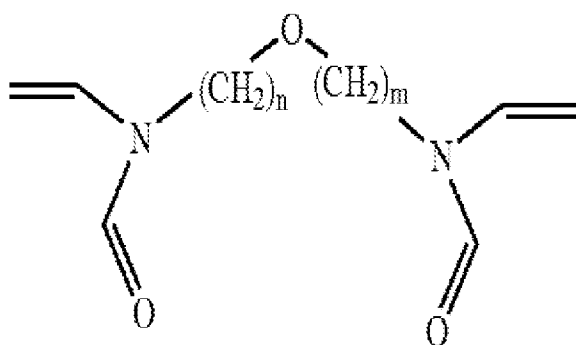
**[0030]** US2008075667 beskriver ytterligere syrelabile kryssbindere som kan

30 brukes i oppfinnelsen. Slike syrelabile ketalkryssbindere har formelen:

7

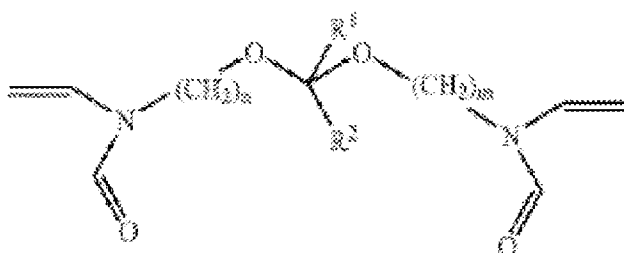


eller



5

eller



**[0031]** hvor n og m uavhengig er et heltall mellom 1 og 10 og hvor R1 og R2 uavhengig er en lavere alkyl og Y er en lavere alkyl. Spesielt beskrives 2-bis[2,2'-di(N-vinylformamido)etoksy]propan (BDEP) og 2-(N-vinylformamid)etyleter (NVFEE) og kan være egnet i sure omgivelser eller hvor syren blir tilsatt senere. Slike kryssbidnere kan med fordel kombineres med monomerene beskrevet der, slik som N-vinylformamid, N-vinylacetamid, N-vinylacetamin og kopolymerer av disse og kan bli foretrukket der hvor de nevrotoksiske virkningene av acrylamid skal unngås.



**[0032]** En "stabil kryssbinder" defineres i dette dokumentet som å være en hvilken som helst kryssbinder som ikke nedbrytes under stimulusen som forårsaker at den labile kryssbinderen oppløses. Representative ikke-labile kryssbindere inkluderer metylenbiakrylamid, diallylamin, triallylamin, divinylsulfon, dietylglykoldiallyleter o.l. og kombinasjoner av disse. En foretrukket ikke-labil kryssbinder er metylenbisakrylamid.

**[0033]** Andre kryssbindere inkluderer, men er ikke begrenset til, diakryltertiære amider, diakrylpiperazin, DATD (diallyltartardiamid), DHEBA (dihydroksyetylen-bisakrylamid) og BAC (bis-akrylylcystamin), trimetylpropantrimetakrylat (TMPTMA), propyleneglykoltriakrylat (PGTA), tripropyleneglykoldiakrylat (TPGDA), allylmetakryl (AMA), trietylglykoldimetakrylat (TEGDMA), tetrahydrofurfurylmetakrylat (TFMA) og trimetylolpropantriakrylat (TMPTA). Flerfunksjonelle kryssbindere inkluderer, men er ikke begrenset til, pentaerytrioltriakrylat, 1,5-pentandioldimetakrylat og pentaerytritoltriallyleter.

**[0034]** Med "flerverdig kation" menes det et flerverdig metallkation, slik som krom, jern, vanadium, aluminater, borater, titan, zirkon, aluminium og deres salter, chelater og komplekser av disse. Komplekser eller chelaterte metallkationer foretrekkes fordi de videre nedsetter gelatineringshastigheten, i likhet med nanopartikler som langsomt frigjør metallioner.

**[0035]** Med "kompleks" eller "kompleksdannende" menes at det polyvalente kationet er til stede med eller inni et annet molekyl som vil frigjøre metallionene under bruksforholdene, og inkluderer bruken av metallsalter, chelater, nanopartikler, o.l.

**[0036]** Foretrukne kompleksdannende flerverdige kationer er kompleksdannende flerverdige kationer, slik som et karboksylert salt, slik som format, karbonat, bikarbonat, acetat, propionat, butyrat, laktat, citrat, suksinat, fumarat, malat, malonat, tartrat, benzoat o.l.

**[0037]** Eksempler på polyvalente metallgelatineringsmidler som er nyttige ved bruk av den gjeldende oppfinnelsen, er komplekser eller chelater av  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  o.l. Foretrukne gelatineringsmidler inneholder  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  eller  $Cr^{3+}$  og

deres acetater, tartrater, malomater, propionater, benzoater eller citrater av disse o.l. Kombinasjoner av flerverdige kationgelatineringsmidler kan også brukes.

**[0038]** Krom og zirkon er de foretrukne flerverdige kationene i høysalinlaker, inkludert hardlake. Høysaline laker inneholder minst omkring 30 000 ppm totalt  
5 oppløste faste stoffer. Kombinasjonen av det bestemte chelaterings- eller sekvesteringsmidlet sammen med foretrukne krom(III)- og Zr(IV)-kationer gir således en høyere laketoleranse.

**[0039]** Representative anionmonomerer som kan brukes, inkluderer følgende syrer og deres natrium-, kalium- og ammoniumsalter: akrylsyre, metakrylsyre,  
10 maleinsyre, itakonsyre, 2-propensyre, 2-metyl-2-propensyre, 2-akrylamid-2-metylpropansulfonsyre, sulfopropylakrylsyre og andre vannløselige former av disse eller andre polymeriserbare karboksyl- eller sulfonsyrer, sulfometylert akrylamid, allylsulfonsyre, vinylsulfonsyre o.l. Foretrukne anionmonomerer inkluderer natrium-AMPS og natrium-vinylsulfonat.

**[0040]** Representative ikke-ioniske monomerer inkluderer N-isopropylakrylamid, N,N-dimetylakrylamid, N,N-dietylakrylamid, dimetylaminopropylakrylamid, dimetylaminopropylmetakrylamid, akryloylmorfolin, hydroksyetylakrylat, hydroksypropylakrylat, hydroksyetylmetakrylat, hydroksypropylmetakrylat, dimetylamoetylakrylat (DMAEA), dimetylamoetylmetakrylat (DMAEM),  
20 maleinanhydrid, N-vinylpyrrolidon, vinylacetat og N-vinylformamid. Foretrukne ikke-ioniske monomerer inkluderer akrylamid, N-metylakrylamid, N,N-dimetylakrylamid og metakrylamid. N-vinyl formamid, N-vinylacetamid, N-vinylacetamine og kopolymerer kan bli foretrukket med de syrelabile ketal-kryssbinderne i US2008075667.

**[0041]** Løsemidlet til systemet er en vannholdig væske, slik som avionisert vann, drikkevann, ferskvann eller saltlake som har en samlet oppløst konsentrasjon av faste  
25 stoffer opp til oppløsningsgrensen for de faste stoffene i vann. Trege fyllstoffer kjent i faget kan også bli tilsatt til systemet dersom det er ønskelig eller til bruk som proppanter. Slike fyllstoffer inkluderer knust eller naturlig finmalt steinmateriale eller glassperler, sand o.l.

**[0042]** Burpartiklene kan fremstilles med metoder som er kjent i faget, inkludert den inverse emulsjonspolymeriseringsteknikken beskrevet i US6454003, US6729402 og US6984705. Partikkelsuspensjoner fremstilles ved å blande partiklene og injeksjonsvæsken eller ved å blande partikler i en invertert suspensjon med avskjæring og/eller et overflatemiddel og ekstra injeksjonsvæske ved behov.

**[0043]** I tillegg til polymerburet, gelatineringsmidlene og den andre polymeren, kan den vannholdige løsningen også inneholde andre konvensjonelle hjelpestoffer, inkludert chelateringsmidler til å fjerne polymeriseringshemmere, pH-regulatorer, initiatorer og andre konvensjonelle hjelpestoffer, akseleratorer, hemmere, overflatemidler, stabilisatorer osv. som egnet for den bestemte anvendelsen.

#### BESKRIVELSE AV TEGNINGENE

**[0044]** FIG. 1: Syntese av (flerverdi kation)-lastede kryssbundne polymerpartikler.

**[0045]** FIG. 2: Sammenlikning av gelatineringsprosedyrer for 0,5 % HPAM og d12 (100 ppm  $\text{Cr}^{3+}$  og 1200 ppm PEI) med 0,5 % HPAM og Cr(III)-acetat (100 ppm  $\text{Cr}^{3+}$ ) i syntetisk saltlake A ved 75 °C.

**[0046]** FIG. 3: Sammenlikning av gelatineringsprosedyrer for 0,5 % B29 polymer og d12 eller d12-1 (100 ppm  $\text{Cr}^{3+}$  og 1200 ppm PEI) med 0,5 % B29 polymer og Cr(III)-acetat (100 ppm  $\text{Cr}^{3+}$ ) i syntetisk saltlake A ved 75 °C.

**[0047]** FIG. 4: Sammenlikning av gelatineringsprosedyrer for 0,5 % B29 polymer og d12S (100 ppm  $\text{Cr}^{3+}$ ) og 1200 ppm PEI) med 0,5 % B29 polymer og Cr(III)-acetat (100 ppm  $\text{Cr}^{3+}$ ) i syntetisk saltlake A ved 65 °C.

**[0048]** FIG. 5: Sammenlikning av gelatineringsprosedyrer for 0,5 % B29 polymer og d12- [ingen Cr] (PEI 1200 ppm) med 0,5 % B29 polymer og Cr(III)-acetat (100 ppm  $\text{Cr}^{3+}$ ) i syntetisk saltlake A ved 65 °C.

**BESKRIVELSE AV UTFØRELSESFORMER AV OPPFINNELSEN**

- [0049]** Denne oppfinnelsen gir et nytt, nedbrytbart polymerbur som inneholder et gelatineringsmiddel som kan forsinke gelatineringen av andre polymerer ved å forsinke frigjøringen av gelatineringsmidler inntil polymerburet nedbrytes.
- 5 **[0050]** I et eksempel på en slik sammensetning blir PEI/Cr(III)-acetat innkapslet i et nedbrytbart kryssbundet poly(Na-AMPS)-partikkelskall som kan forsinke frigjøringen av PEI- og Cr(III)-acetat for videre gelatinering med anioniske vannløselige polymerer. Slike nye polymerpartikler har en spesiell bruk i depotgelatinering av anioniske polymerer for plassering av gel i målsoner dypt inne i olje- og gassbærende formasjoner.
- 10 **[0051]** En skjematisk fremstilling av de oppfunne polymerene gis i fig. 1.
- [0052]** De følgende eksemplene er kun illustrasjoner og skal ikke tjene til å utilbørlig begrense oppfinnelsen.

**EKSEMPEL 1: NA-AMPS-BUR SOM INNEHOLDER PEI/KROM**

- [0053]** Et representativt flerverdig kation og en kationisk polymerlastet kryssbundet polymerpartikkel eller et -bur, i dette dokumentet henvist til som «d12», ble forberedt ved bruk av en invertersemulsjonpolymerisering.
- 15
- [0054]** I en slik prosess blir det forberedt en vannholdig blanding som inneholder 22 g med 50 % natrium 2-akrylamido-2-metylpropansulfonat (natrium-AMPS), 10 g med 50 % PEI (2000 Mw), 6,5 g destillert vann, 35 mg poly(etylen glykol) (258) diakrylat, 1,61 g krom (III)-acetathydroksid  $(\text{CH}_3\text{COO})_7\text{Cr}_3(\text{OH})_2$  som den dispergerte fasen (6400 ppm  $\text{Cr}^{+++}$ ) og en oljeblanding av 20 g parafin, 3,2 g Span 83 og 1,8 g polyoksyetylen sorbitolheksaoleat (PSH) som en kontinuerlig fase.
- 20
- [0055]** Invers-emulsjonen ble forberedt ved å blande den vannholdige fasen og oljefasen, fulgt av rask homogenisering ved bruk av en homogeniserer. Etter å ha tilsatt emulsjonen og 20 mg VAZO® 52 som en initiator inn i en 250 ml flaske og rensset denne blandingen med nitrogen i 15 minutter, ble polymerisering utført i 50 ° C oljebad i 7 timer. VAZO® 52 er en lavtemperatur polymeriseringsinitiator, som har en førsterangs nedbrytingshastighet og er upåvirket av kontaminerende stoffer, slik som metallioner.
- 25

**EKSEMPEL 2: NA-VINYLSULFONATBUR SOM INNEHOLDER PEI/KROM**

**[0056]** I dette eksemplet erstattet vi natrium-AMPS med natriumvinylsulfonat (natrium-VS) som en monomer i syntesen i eksempel 1 ovenfor.

**[0057]** Et representativt flerverdig kation og kationske polymerlastede kryssbundne polymerpartikler, heretter henvist til som "d12S" ble forberedt med 6400 ppm Cr(III) ved bruk av inversemulsjonspolymerisering. I en slik prosess ble det forberedt en vannholdig blanding som inneholder 30 g med 25 % natrium VS, 8 g med 50 % PEI (2000 Mw), 34 mg poly(etylenglykol) (258) diakrylat, 1,60 g krom (III)-acetathydroksid  $(\text{CH}_3\text{COO})_7\text{Cr}_3(\text{OH})_2$  som den dispergerende fasen, og en oljeblanding med 20 g parafin, 3,2 g Span 83 og 1,8 g PSH som kontinuerlig fase.

**[0058]** Inversemulsjonen ble forberedt ved å blande den vannholdige fasen og oljefasen, fulgt av rask homogenisering ved bruk av en homogeniserer. Etter å ha tilsatt emulsjonen og 20 mg VAZO® 52 som en initiator til en 250 ml flaske og rense denne blandingen med nitrogen i 15 minutter, ble polymerisering utført i 50 °C oljebad i 7 timer.

**EKSEMPEL 3: NA-AMPS-BUR SOM INNEHOLDER PEI**

**[0059]** En representativ kationisk polymerlastet kryssbundet polymerpartikkel eller et -bur, her henvist til som "d12-[ingen Cr]", ble forberedt ved bruk av en inversemulsjonspolymerisering.

**[0060]** I en slik prosess ble det forberedt en vannholdig blanding som inneholder 22 g med 50 % natrium 2-akrylamid-2-metylpropansulfonat (natrium-AMPS), 10 g med 50 % polyetylenimin (2000 Mw), 8,1 g destillert vann, 35 mg poly(etylenglykol) (258)-diakrylat som den disperserende fasen og en oljeblanding med 20 g parafin, 3,2 g Span 83 og 1,8 g polyoksyetylenobitolheksaoleat (PSH) som den kontinuerlige fasen.

**[0061]** Inversemulsjonen ble forberedt ved å blande den vannholdige fasen og oljefasen, etterfulgt av hurtig homogenisering ved bruk av en homogeniserer. Etter å ha tilsatt emulsjonen og 20 mg VAZO® 52 som en initiator til en 250 ml flaske og rensset denne blandingen med nitrogen i 15 minutter, ble polymerisering utført i et 50 °C oljebad i 7

timer. VAZO® 52 er en lavtemperatur polymeriseringsinitiator, med en førsterangs nedbrytingshastighet og er upåvirket av kontaminerende stoffer, slik som metallioner.

#### **EKSEMPEL 4: SYNTSE AV ANDRE FORBINDELSER**

5 [0062] Eksemplene ovenfor kan bli gjentatt for å inkludere andre positivt ladede polymerer, slik som polylysin, poly(allylamin) osv. for å erstatte PEI beskrevet i eksempel 1 og 2 ovenfor. Alternativt kan PEI utelates og det flerverdige kationet kan være det eneste gelatineringsmidlet.

#### **EKSEMPEL 5: FORLENGE FORSINKELSE**

10 [0063] Denne prosessen kan også utvides til en rekke forskjellige gelatineringsforsinkelser, fra én uke til 3 måneder. Dette kan bli oppnådd ved å variere konsentrasjonen eller sammensetningen av XL (labil kryssbinder) i plan 1.

#### **EKSEMPEL 6: DEPOTGELATINERING**

15 [0064] De gelatineringsmiddellastede polymerburene i denne oppfinnelsen ble forutsatt å forsinke gelatineringen av både HPAM og andre anionpolymerer, slik som B29, en svellbar kopolymer av akrylamid og natriumakrylat kryssbundet med poly(etylenglykol) (258)-diakrylat og metylenbisakrylamid.

20 [0065] Vi ville teste den forsinkede gelatineringen ved å bruke syntetisk saltlake A. I grove trekk ble polymerolderpartiklene d12 blandet med syntetisk saltlake A og en andre polymer, stivnet ved 75 °C og viskositeten til løsningene målt i intervaller for å fastslå gelatineringshastigheten til den andre polymeren. Den andre polymeren kan være en vanlig polymer, eller er fortrinnsvis en svellbar polymer som sveller *in situ*, slik som beskrevet ovenfor.

<b>Sammensetning av syntetisk saltlake A</b>
--

Komponent	Enhet	Verdi
pH	-----	8,0
Spesifikk gravitasjon ved 60 F	-----	1,0186
Bikarbonat	mg/l	1621
Klorid	mg/l	15330
Sulfat	mg/l	250
Kalsium	mg/l	121
Kalium	mg/l	86,9
Magnesium	mg/l	169
Natrium	mg/l	11040
Strontium	mg/l	7,6

5        **[0066]**        **Gelatinering av HPAM med nedbrytbare polymerbur (D12):** 0,78 g med 30 % inverterende overflatemiddel og 25 g med 2 % HPAM ble tilsatt til 72,66 g med deoksygenert syntetisk saltlake A i et begerglass ved røring i en oksygenfri hanskeboks. Deretter ble 1,56 g med nedbrytbar polymerburpartikler som inneholder Cr(III)-acetat og PEI (d12) tilsatt i blandingen ovenfor under røring (endelig Cr(III)-konsentrasjon var 100 ppm, endelig PEI-konsentrasjon var 1200 ppm). Til slutt ble den opprinnelige viskositeten registrert. Oppløsningen ble så delt i 6 ml flasker og inkubert ved 75°C. Viskositetene til prøvene ble overvåket som en tidsfunksjon.

15        **[0067]**        Resultatene vises i figur 2. Som denne figuren viser, danner depotgelatineringsmidlene gelé med HPAM ved en mye langsommere hastighet enn de de kompleksdannende flerverdige kationene brukt alene for å gelatere HPAM, som i tidligere mothold.

**[0068]            Gelatinering av B29 med nedbrytbare polymerbur (d12 og d12-1):**

**[0069]**            1,62 g med 30 % inverteringsoverflatemiddel ble tilsatt til 95,15 g med deoksygenert syntetisk saltlake A i et begerglass ved røring i en oksygenfri hanskeboks. Deretter ble henholdsvis 1,67 g med 30 % B29 og 1,56 g av den nedbrytbare polymerpartiklen d12 eller d12-1 tilsatt oppløsningen ovenfor ved røring. Den opprinnelige viskositeten til løsningen ble fastslått før resten av oppløsningen ble delt inn i 6 ml flasker. Flaskene ble inkubert ved 75°C i forskjellige tidslengder før viskositeten til løsningen ble målt. Resultatene av de to nedbrytbare kryssbinderne d12 og d12-1, et syntetisk duplikat av d12, vises i fig. 3.

**10            [0070]            Gelatinering av B29 med nedbrytbare polymerbur (d12S):**

**[0071]**            1,62 g med 30 % inverterende overflatemiddel ble tilsatt til 95,15 g med deoksygenert syntetisk saltlake A i et begerglass ved røring i en oksygenfri hanskeboks. Deretter ble henholdsvis 1,67 g med 30 % B29 og 1,56 g av den nedbrytbare polymerpartikkelen d12S tilsatt oppløsningen ovenfor ved røring. Den opprinnelige viskositeten til oppløsningen ble fastslått før resten av løsningen ble delt inn i 6 ml flasker. Flaskene ble inkubert ved 65 °C i forskjellige tidslengder før løsningsviskositet ble målt. Resultatene for d12S vises i fig. 4.

**[0072]            Gelatinering av B29 med nedbrytbare polymerbur (d12-[ingen Cr]):**

**[0073]**            1,62 g av 30 % inverterende overflatemiddel ble tilsatt til 95,15 g med deoksygenert syntetisk saltlake A i et begerglass ved røring i et oksygenfritt hanskerom. Deretter ble henholdsvis 1,67 g med 30 % B29 og 1,56 g av den nedbrytbare polymerpartiklen d12-[ingen Cr] tilsatt oppløsningen ovenfor under røring. Den opprinnelige viskositeten til oppløsningen ble fastslått før resten av oppløsningen ble delt inn i 6 ml flasker. Flaskene ble inkubert ved 65 °C i forskjellige tidslengder før viskositeten av løsningen ble målt. Resultatene for d12-[ingen Cr] vises i fig. 5.



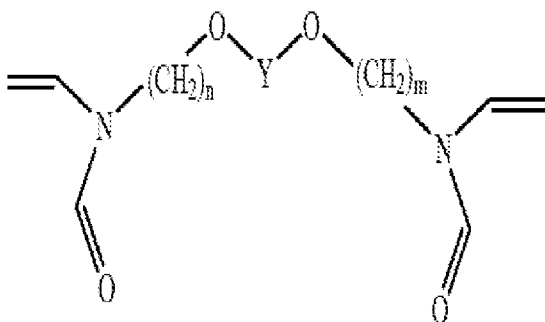
## Nye krav

1. En forsinket gelatinerings sammensetningen som omfatter en polymer som omfatter én eller flere monomerer, nevnte polymer kryssbundet med en labil kryssbinder for å danne et nedbrytbart polymerbur, og har et  
5 gelatineringsmiddel i nevnte bur, hvor nevnte polymerbur nedbrytes ved eksponering for omkringliggende betingelser i en underjordisk formasjon og derved frigjør nevnte gelatineringsmiddel.
2. Sammensetningen i krav 1, hvor nevnte monomer er en anionmonomer eller en sulfonatinneholdende monomer.
- 10 3. Sammensetningen i krav 1, hvor nevnte monomer er natrium 2-akrylamido-2-metylpropansulfonat (natrium AMPS), natriumvinylsulfonat, vinylsulfonatsalter, fenylvinylsulfonatsalter, vinylfosfatsalter eller en kombinasjon derav, fortrinnsvis natrium 2-akrylamido-2-metylpropansulfonat.
- 15 4. Sammensetningen i krav 1, hvor nevnte gelatineringsmiddel er et flerverdig, eventuelt kompleksert, kation eller en kationpolymer eller kombinasjoner av disse.
5. Sammensetningen i krav 1, hvor nevnte gelatineringsmiddel er minst ett valgt fra gruppen som består av en kationisk kryssbinder,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  
20  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ , polyetylenimin, poly-L-lysin, poly- $\epsilon$ -lysin, polyallylamin, polyvinylamin og komplekser eller nanopartikler som inneholder de samme.
6. Sammensetningen i krav 1, som omfatter en anionpolymer kryssbundet med en labil kryssbinder og en stabil kryssbinder for å danne et delvis nedbrytbart polymerbur, og som har et kationisk gelatineringsmiddel inni nevnte delvis  
25 nedbrytbare bur.
7. Sammensetningen i krav 1, hvor den labile kryssbinderen omfatter et diakrylat, fortrinnsvis et polyetylenglykoldiakrylat, eller er 2-bis[2,2'-di(N-vinylformamid)etoksy]propan eller 2-(N-vinylformamido)etyleneter.

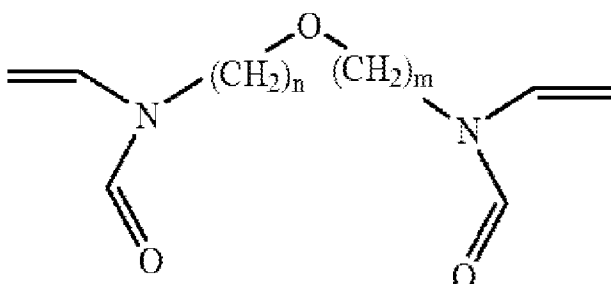
8. Sammensetningen i krav 1, hvor monomeren omfatter natrium-AMPS og den labile kryssbinderen omfatter et polyetylenglykoldiakrylat og gelatineringsmidlet omfatter krom og polyetylenimin.

9. Sammensetningen i krav 1, hvor den labile kryssbinderen er et surt labilt ketal med formelen:

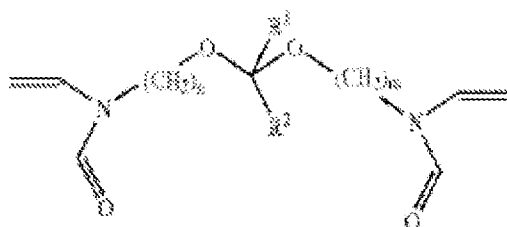
5



eller



eller



10

hvor n og m uavhengig er et heltall mellom 1 og 10, Y er en lavere alkyl og hvor R1 og E2 uavhengig er en lavere alkyl.

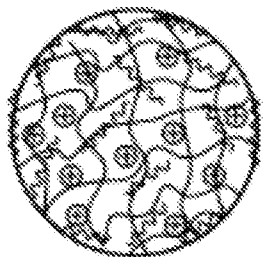
- 5
10. Sammensetningen i krav 1, som omfatter et sulfonat-inneholdende polymer kryssbundet med en labil diakrylatkryssbinder for å danne et bur, og som inne i buret har et kompleksert flerverdige kation og en kationkryssbinder blandet med en andre polymer og en væske som omfatter vann, hvor nevnte gelatineringsmiddel kan kryssbinde nevnte andre polymer for å danne en gelé når nevnte bur nedbrytes og vedkommende gelatineringsmiddel frigjøres.
- 10
11. Sammensetningen i krav 1, som videre omfatter en andre polymer og en væske som omfatter vann og nevnte gelatineringsmiddel kan kryssbinde vedkommende andre polymer for å danne en gelé når nevnte bur brytes ned og vedkommende gelatineringsmiddel frigjøres.
- 15
12. Sammensetningen i krav 11, hvor nevnte andre polymer inneholder aniongrupper, sånn som karboksylatgrupper, eller er delvis hydrolysert polyakrylamid.
- 15
13. Sammensetningen i krav 11, hvor nevnte andre polymer omfatter akrylamid- og natriumakrylatmonomerer og den andre polymeren er kryssbundet med metylen bisakrylamid og polyetylenglykoldiakrylat.
- 20
14. Metode for å øke gjenvinningen av hydrokarbonvæsker i en underjordisk formasjon, som omfatter:
- 20
- a) å injisere inn i en underjordisk formasjon en sammensetning som omfatter vann og et nedbrytbart polymerbur og som har ett eller flere gelatineringsmidler inni nevnte bur,
- 25
- hvor nevnte nedbrytbare polymerbur er dannet av en polymer kryssbundet med en labil kryssbinder, og
- hvor nevnte nedbrytbare polymerbur nedbrytes ved eksponering for omkringliggende betingelser i vedkommende underjordiske formasjon og derved frigjør nevnte ene eller flere gelatineringsmidler,
- 25
- b) å injisere inn i en underjordisk formasjon av en sammensetning som omfatter en andre polymer;

hvor vedkommende frigjorte gelatineringsmiddel kryssbinder

vedkommende andre polymer for å danne en gel i vedkommende underjordiske formasjon.

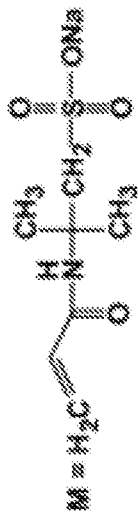
- 5
- 15.** Metoden i krav 14, hvor injeksjonstrinn a) og b) er samtidige, eller hvor injeksjonstrinn b) finner sted før injeksjonstrinn a), eller hvor injeksjonstrinn a) finner sted før injeksjonstrinn b).
- 16.** Metoden i krav 14, hvor den andre polymeren er i form av en ekspanderbar polymerpartikkel, fortrinnsvis en ekspanderbar polymerpartikkel med høy kryssbinding med en stabil kryssbinder og en labil kryssbinder.
- 10 **17.** Metoden i krav 14, hvor den andre polymeren er en del av det nedbrytbare polymerburet.
- 18.** Metode for å lage sammensetningen i krav 1, som omfatter
- 15 **a)** å blande en monomer, en initiator, en kryssbinder og et gelatineringsmiddel, for å danne et nedbrytbart polymerbur som inneholder et gelatineringsmiddel; eller
- b)** å blande en polymer og kryssbinder og et gelatineringsmiddel, for å danne et nedbrytbart polymerbur som inneholder et gelatineringsmiddel.

Nedbrytbart polymerbur som inneholder gelatineringsmidler



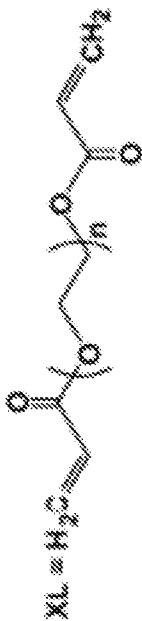
Invers emulsjonspolymerisering  
 VAZO 52 som en initiator, 50 °C

M + XL+ gelatineringsmiddel



M = monomer, f.eks. NaAMPS

~ ~ ~ = NaAMPS homopolymer

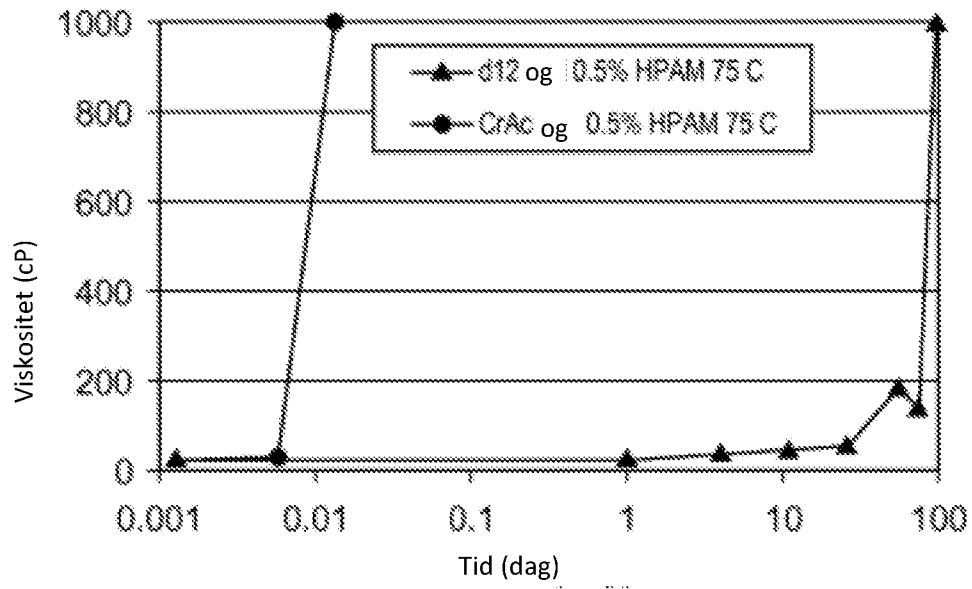


XL = labil kryssbinder, f.eks. PEG-diakrylat

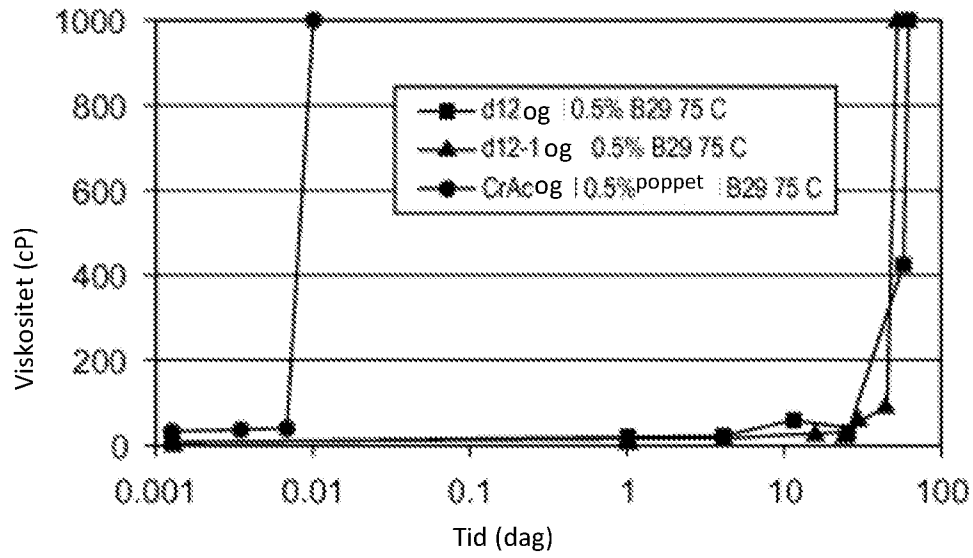
~~~~~ = PEI  
 ⊙ = Cr<sup>3+</sup>

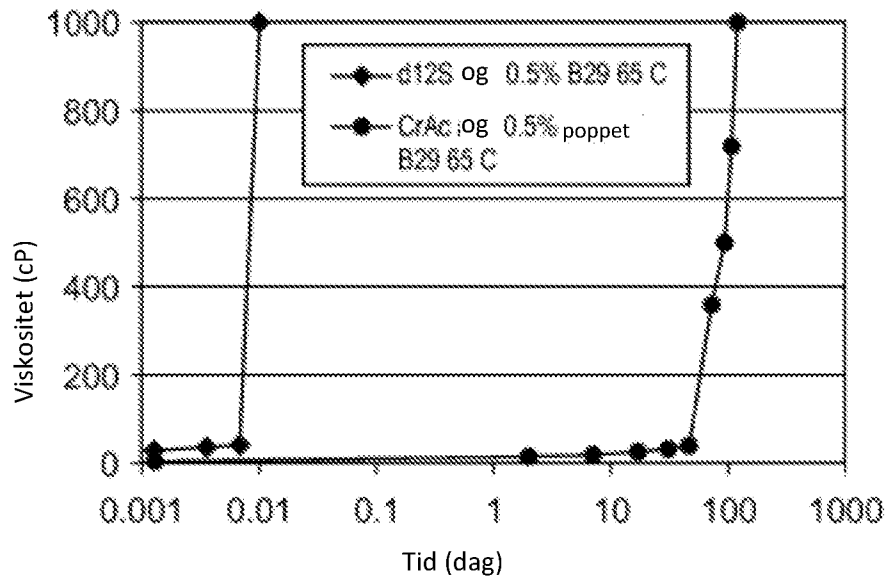
Gelatineringsmidler, f.eks. PEI og Cr<sup>3+</sup>

Fig.1

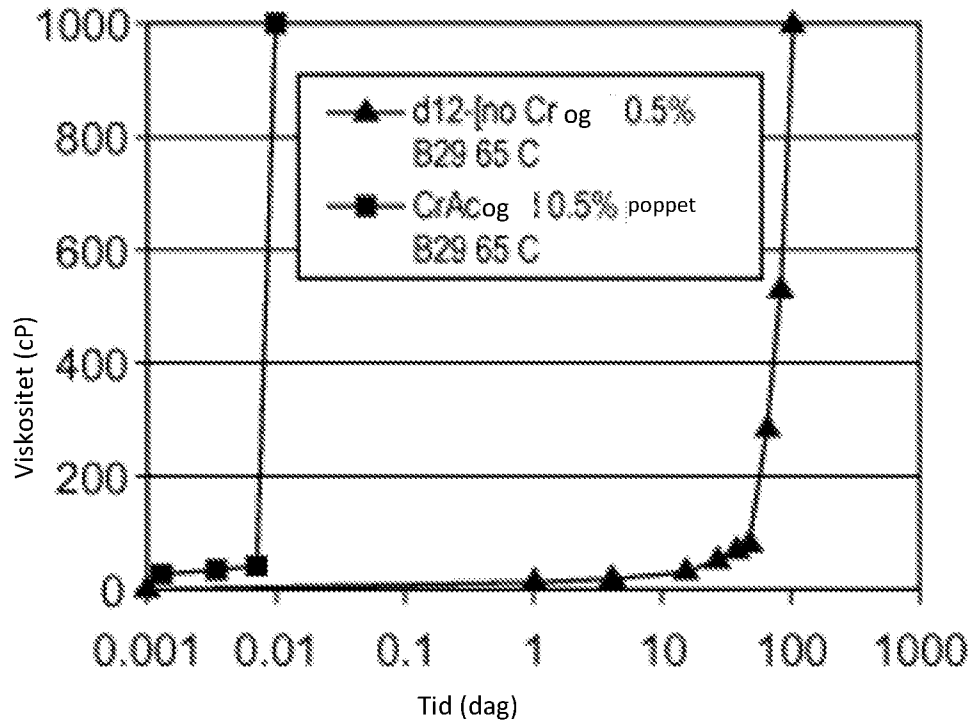


*Fig.2*

*Fig.3*

*Fig.4*



*Fig.5*