

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53980

Patent dodatkowy
do patentu _____

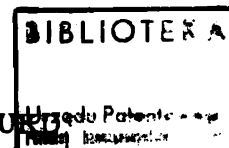
Zgłoszono: 19.VIII.1964 (P 105 511)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.X.1967

Kl. 5 a, 41

MKP E 21 b



Współtwórcy wynalazku: William Barney Gogarty, Russell William Olson

Właściciel patentu: Marathon Oil Company, Findlay (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wydobywania ropy naftowej przy użyciu olejów rozpuszczalnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wtórnego wydobywania ropy naftowej przy użyciu olejów rozpuszczalnych jako mieszających się materiałów wymywających we froncie wypierania ropy.

W sposobie opisanym w patencie amerykańskim nr 3 082 822 z 26 marca 1963 r., przy wtórnym wydobywaniu ropy naftowej stosuje się roztwór substancji powierzchniowo-aktywnej w węglowodorze o niskiej lepkości. Dzięki małej lepkości wtłaczanego roztworu miesza się on szybko z ropą w złożu, wskutek czego uzyskuje się rezultaty wymagane w przypadku powierzchniowo-czynnych płynów zawadniających.

Substancje powierzchniowo-czynne nie adsorbują się przy tym na powierzchni minerałów zawartych w złożu. W późniejszym sposobie według patentu amerykańskiego nr 3 126 952 z 31 marca 1964 do roztworów substancji powierzchniowo-czynnych w węglowodorach dodaje się alkohole nierozpuszczalne w wodzie. Taką mieszaninę węglowodoru, alkoholu nierozpuszczalnego w wodzie i substancji powierzchniowo-czynnej również nierozpuszczalnej w wodzie stosowano w próbach laboratoryjnych jako materiał wypierający lub płyn przemieszczający przy wydobywaniu ropy.

W celu uzyskania wysokich wydajności produkcyjnych w sposobie według wynalazku stosuje się oleje rozpuszczalne (mikroemulsje). Mimo, iż oleje rozpuszczalne nie mieszają się ani z ropą w złożu, ani z materiałem naporowym, to dzięki posiada-

2

nym korzystnym właściwościom są zasadniczo zgodne zarówno z ropą jak i materiałem naporowym. Lepkość micelnego frontu wypierania może się stopniowo zmieniać od wysokiej wartości przy czołowej krawędzi frontu wypierania do wartości niskiej przy jego tylnej krawędzi.

W olejach rozpuszczalnych fazą zewnętrzną jest olej. W celu zwiększenia zgodności tylnej krawędzi frontu wypierania korzystnie jest po płynie przemieszczającym, który stanowi olej rozpuszczalny, stosować z kolei płyn przemieszczający z emulsji o wodnej fazie zewnętrznej, a dopiero następnie wtłaczać wodę. Używane tutaj określenie „zgodność” jest synonimem określenia „mieszalność” z zastrzeżeniem, że faza wewnętrzna w zasadzie nie miesza się z materiałem fazy zewnętrznej oleju rozpuszczalnego lub emulsji, z którą ma się stykać.

Sposób według wynalazku polega na wtłaczaniu do podziemnych przepuszczalnych złóż zawierających płyny naftowe, poprzez jeden lub więcej odwiertów zasilających, płynu przemieszczającego składającego się z oleju rozpuszczalnego, oraz następnie na wtłoczeniu w złożę materiału naporowego, najkorzystniej wody. Ropę wydobywa się ze złoża poprzez jeden lub więcej odwiertów eksploatacyjnych w miarę wypierania jej przez olej rozpuszczalny.

Oleje rozpuszczalne stosowane w sposobie według wynalazku są ruchliwe i trwałe w stosunku do jonów zawartych w złożu. W celu zapewnienia opty-

malnych warunków eksploatacji oleje rozpuszczalne mogą zawierać dodatki, na przykład na kwaśnych polach naftowych można stosować inhibitory korozji, a w razie potrzeby i środki bakteriobójcze.

Oleje rozpuszczalne sporządza się z dwu zasadniczo niemieszających się materiałów i substancji powierzchniowo-czynnej. Zwykle jeden z tych materiałów jest polarny, zaś drugi — niepolarny. Do niepolarnych materiałów nadających się do stosowania w sposobie według wynalazku należą węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz ich mieszaniny, jak oleje mineralne, zwierzęce i roślinne, a zwłaszcza beziarkowe ropy naftowe oraz ich frakcje. Odpowiednie są również rozpuszczalniki chlorowane jak dwuchloroetan, eter dwuchloroetylowy i dwuchloropropan.

Najodpowiedniejszym materiałem polarnym jest woda. Do innych przydatnych materiałów polarnych należą nisko cząsteczkowe alkohole na przykład metanol i glikol etylenowy, estry na przykład octan etylu i mrówczan metylu, ketony na przykład aceton i keton metyloetylowy, oraz amidy jak formamid i acetamid.

Substancje powierzchniowo-czynne odpowiednie dla sporządzania różnych olejów rozpuszczalnych przydatnych do stosowania w sposobie według wynalazku mogą być powierzchniowo-czynnymi substancjami niejonowymi, kationoczynnymi lub anionoczynnymi. Do sporządzania olejów rozpuszczalnych stosowanych w sposobie według wynalazku można stosować również kombinacje substancji powierzchniowo-czynnych. Korzystne jest wówczas, gdy jedna z substancji powierzchniowo-czynnych jest łatwo rozpuszczalna w oleju.

Do substancji powierzchniowo-czynnych stosowanych w sposobie według wynalazku należy na przykład: jednolauroilglicerylosiarczan sodowy, dwuheksylobursztynian sodowy, heksadecyloaftalenosulfoniana, dwusulfooctanomonomirystynian glicerolu, laurylian siarczanu p-toluidyny, laurylian siarczanu p-chloroaniliny, sól sodowa siarczanu oleiloetyloamimidu, mirystynian trójetanolaminy, oleiloamid N-metylotauryny, monostearynian pentarytrytu, monolaurynian poligliceryny, oleinian trójetanolaminy, stearynian morfolinu, chlorek heksadecylotrójmetyloamoniowy, chlorek dwutetradecylodwumetyloamoniowy, siarczan glikolu n-dodecylodwuetylenowego, sól sodowa siarczanu monobutylofenylofenolu, oraz laurylian trójetanolaminy albo monolauraniany lub mirystyniany glikolu polietylenowego.

W przypadku stosowania olejów rozpuszczalnych o fazach węglowodór naftowy — woda, korzystnie jest stosować substancje anionoczynne, takie jak rozpuszczalne w oleju wyższe monosulfoniany alkiloarylowe, zwłaszcza monosulfoniany alkilonaftylowe, w których rodnik alkilowy zawiera od około 10 do 20 atomów węgla. Również bardzo korzystne do tego celu są sole sodowe dwualkilobursztynianów, przy czym rodniki alkilowe tych związków zawierają najkorzystniej od około 6 do około 10 atomów węgla.

Oleje rozpuszczalne, w których jako fazę niepolarną stosuje się rozpuszczalniki chlorowane sporządza się najkorzystniej przy użyciu niejonotwór-

czych substancji powierzchniowo-czynnych, takich jak siarczano sodowe pochodne 3,9-dwuetylotrójdekanolu-6 lub 7-etylo-2-metyloundekanolu-4. Detergenty aminowe, na przykład 1-hydroksyetylo-2-heptadecenyloglioksalidyna, są najbardziej odpowiednie w przypadku, gdy woda złożowa jest kwaśna, lub gdy zawiera stosunkowo duże ilości jonów wapnia albo metali ciężkich.

Typ stosowanej substancji powierzchniowo-czynnej zależy od temperatury złoża, twardości, zasolenia i pH wody związanej oraz wody użytej do sporządzenia materiału wypierającego. Użycie takiego detergentu jak oleinian sodowy w złożu zawierającym jony wapniowe i magnezowe w stosunkowo wysokim stężeniu nie dałoby pożądaných wyników, bowiem wytrącone mydła wapniowe i magnezowe obniżyłyby przepuszczalność złoża. Podobnie, gdy ropa naftowa w złożu zawiera naturalne detergenty, należy stosować substancję powierzchniowo-czynną o podobnym ładunku jonowym, aby uniknąć wytrącenia się nierozpuszczalnego produktu reakcji.

Do sporządzania emulsji najbardziej odpowiednia jest woda miękka. Można stosować również zwykłą twardą wodę z sieci wodociągowej, a nawet wody stosunkowo słone, jednak wówczas stosuje się detergenty trwale wobec jonów zanieczyszczających wodę.

Oleje rozpuszczalne stosowane w sposobie według wynalazku sporządza się według metod ogólnie przyjętych w przemyśle przy sporządzaniu olejów rozpuszczalnych. W zasadzie proces polega na rozpuszczeniu substancji powierzchniowo-aktywnej w jednym lub obu niemieszających się materiałach, z których sporządza się olej rozpuszczalny. Następnie w celu sporządzenia dyspersji o zewnętrznej fazie olejowej, jeden z materiałów wprowadza się przy ciągłym mieszaniu do drugiego.

W przypadku stosowania środków powierzchniowo-czynnych wrażliwych na jony obecne w wodzie związanej w złożu lub w wodzie naporowej, można jako płyn przemieszczający zastosować czystą wodę w celu odizolowania frontu wypierania od wody złożowej zawierającej dużo jonów.

Ilość użytego płynu przemieszczającego wzrasta ze wzrostem objętości złoża, które podlega wymywaniu, nawet jeśli obniża się (procentowa) objętość porów. Tak więc w celu zawadnienia obszaru 16—20 h wystarcza 2,5 do 5,0% objętości kolektora, podczas gdy dla obszaru 2 do 4 h konieczne jest 5 do 10% jego objętości. Na użytą objętość ma wpływ również lepkość ropy naftowej, istotne zmiany przepuszczalności złoża, i inne czynniki. Na przykład, gdy lepkość ropy naftowej jest wysoka, konieczne są większe ilości emulsji z tego względu, aby ciągły spadek lepkości od wartości wysokiej na krawędzi prowadzącej frontu wypierania do wartości niskiej na jego krawędzi tylnej był łagodny.

Korzystnie jest wtlaczać w złoża materiał wypierający w ilości co najmniej 1 do 20% objętości porów w złożu. Można również stosować olej rozpuszczalny w ilości 30% lub więcej.

Lepkość składnika olejowego decyduje o stopniu lepkości wszystkich kompozycji zawierających ten

składnik. Tak więc wszystkie kompozycje sporządzone ze składnika naftowego o wysokiej lepkości będą miały wyższą lepkość niż podobne kompozycje zawierające lżejszą ropę naftową.

Pozorną lepkość kompozycji zawierających daną ropę naftową można regulować ilością wody. W miarę dodawania wody lepkość kompozycji wzrasta do pewnej wartości, po czym dalszy dodatek wody obniża ją. Z tych powodów lepkość materiału wypierającego może zmieniać się od wysokiej wartości w pobliżu kontaktu ropa naftowa (front wypierania do wartości niskiej w pobliżu kontaktu front wypierania) woda.

Po zakończeniu wtłaczania materiału wypierającego, w złożu wtłacza się następnie materiał naporowy, zwykle poprzez te same odwierty zasilające, w celu przetłoczenia poprzez złożę materiału wypierającego i ropy naftowej przed nim.

Najbardziej odpowiednim materiałem naporowym jest woda, lecz do tego celu nadają się również inne materiały jak azot, dwutlenek węgla i gaz ziemny.

Przedstawiony wyżej sposób zasadniczy można również modyfikować. Na przykład lepkość oleju rozpuszczalnego można obniżać w ciągły sposób od wartości równej lepkości ropy — na czołowej krawędzi micelnarnej frontu wypierania — do wartości równej lepkości materiału naporowego — na tylnej krawędzi frontu wypierania. Albo po płynie przemieszczającym, którym jest olej rozpuszczalny, można zastosować płyn przemieszczający złożony z zagęszczonej wody i w końcu materiał naporowy użyty w celu przetłoczenia obu poprzednich płynów przez złożę.

W tym ostatnim przypadku można stosować wiele materiałów przy sporządzaniu zagęszczonego płynu przemieszczającego. Na przykład jako środki zagęszczające przy zawadnianiu proponowano cukry, dekstrany, karboksymetylocelulozę, aminy, polimery, glicerynę, alkohole oraz mieszaniny tych substancji. Korzystnymi środkami zagęszczającymi są poliakryloamidy, przy czym w złożach zawierających ropę o lepkości do około 15 cP wystarcza stężenie tylko do około 0,05% polimeru o ciężarze cząsteczkowym około miliona. Znane płyny przemieszczające mieszające się z węglowodorami obejmują poliizobutylen lub kauczuk rozpuszczone w benzenie.

Można również stosować rozmaite kombinacje emulsji i zagęszczonych płynów zawadniających. Ilość kombinowanych płynów przemieszczających konieczna dla uzyskania dobrego wydobywania ropy wynosi zwykle od około 1 do około 20% objętości porów w złożu. Z dobrym rezultatem stosuje się je w ilości od około 2 do około 10% objętościowo. Całkowita ilość oleju rozpuszczalnego i zagęszczonego płynu przemieszczającego zależy od powierzchni obszaru zawadnianego. Udział poszczególnych płynów w sumarycznej objętości może być dowolny, jednak płyny przemieszczające, które stanowi olej rozpuszczalny, powinny stanowić około 5—50%, a najkorzystniej 10—30% całkowitej objętości użytych płynów przemieszczających.

Poniższe szczególne przykłady dokładniej ilustrują sposób według wynalazku, lecz nie ograni-

czają go do zastosowanych naft, składników, środków powierzchniowo-czynnych, alkoholi oraz sposobów postępowania.

5 Przykład I. Sporządzono olej rozpuszczalny, który zawierał 40% wody destylowanej, 3% alkoholu izopropylowego, 11,4% substancji powierzchniowo-czynnej i 45,6% pentanu. Substancją powierzchniowo-czynną był alkilonaftalenomonosulfonian o przybliżonym wzorze ogólnym $C_nH_{n-10}SO_3Na$ ($n = 25 - 30$) w postaci około 62%-owego roztworu w oleju węglowodorowym pochodzenia parafinowego, który zawierał około 3—5% wody. Roztwór monosulfonianu i alkohol wprowadzono do pentanu, po czym do mieszaniny tej, przy ciągłym mieszanii, dodano wodę. Otrzymana ciecz była jasno brązowa, prawie przezroczysta. Jej pozorna lepkość wynosiła 10 cP.

20 Przykład II. Sporządzono suchy „wilgotny od wody” luźny rdzeń o średnicy 1,25 cm i wysokości 304,8 cm, który nasyciono ropą naftową Hughes'a pochodzącą z zagłębia Illinois, o lepkości 11,2 cP. W celu wydobywania oleju zawartego w rdzeniu użyto 25 płyn wypierający sporządzony w przykł. 1. Podczas czynności wypierania stwierdzono, że na skutek nieodpowiedniego stosunku lepkości materiału wypierającego i ropy utworzyła się duża strefa mieszania się, oraz że wydobywanie oleju było niewydajne, aczkolwiek lepsze niż przy porównawczym 30 zawodnieniu wodą i wynosiło 90%.

Przykład III. W sposób jak w przykł. 1 przygotowano materiał wypierający o składzie 46% wody, 2,7% alkoholu izopropylowego, 10,3% substancji powierzchniowo-czynnej i 41% pentanu. Pozorna lepkość tego przezroczystego roztworu wynosiła 20 cP. Następnie, postępując jak w przykł. 2, z tym 40 że użyto powyższy materiał wypierający, uzyskano wydobywanie 100% ropy z rdzenia, przy czym strefa 45 mieszania się była krótka. Można sądzić, że powodem lepszego wydobywania jest wynoszący prawie 2:1 stosunek lepkości materiału wypierającego do lepkości ropy naftowej Hughes'a, oraz zupełne mieszanie się ropy z materiałem wypierającym.

Przykład IV. Materiał wypierający typu niewrażliwego na sole oleju rozpuszczalnego ma następujący skład: 32% wody, 40% oleju, 9% czterochlorku węgla, 6% Atpet'u 200 i 4% G-3300 (rozpuszczalny w wodzie środek powierzchniowo-czynny prod. Atlas Chemical Company). Roztwór ten posiada wysoką lepkość i dobrze miesza się z płynami złożowymi. Wyższe stężenie liofilnej 55 substancji powierzchniowo-czynnej polepsza przenikalność płynu w stosunku do ropy złożowej i wody związanej, oraz przy eksploatacji złoża powoduje, że wydobywa się więcej oleju niż wody. Roztwór ten częściowo miesza się z wodą 60 i umożliwia przetłoczenie poprzez złożę płynu przemieszczającego bez znacznego rozchodu.

Przykład V. Przez cztery zewnętrzne odwierty w siatce pięcio-punktowej wtłoczono 850 m³ 65 oleju rozpuszczalnego w piasek pensylwański, znaj-

dujący się w zagłębiu Illinois na głębokości 290 m. Olej rozpuszczalny posiada lepkość 9,1 cP i składał się z 61,1% benzyny nieetylizowanej, 24% wody, 3,8% alkoholu izopropylowego i 11,1% monosulfonianu alkiloarylonafteńowego (Shell Chem. Comp.). Warstwa piasku miała 3 m grubości, jej przepuszczalność wynosiła 150 md, początkowe nasycenie ropą wynosiło 50—55%, wodą 23—27%, oraz gazem i próżniami 18—27% objętości porów. Lepkość ropy naftowej wynosiła około 11,5 cP w temperaturze 21°C. Płyn przemieszczający o zewnętrznej fazie olejowej wtłaczano z szybkością od 23,8 do 39,7 m³/doba. Z kolei wtłaczono 1600 m³ emulsji o zewnętrznej fazie wodnej, z szybkością od około 23,8 do 39,7 m³/doba. Emulsja miała skład objętościowy: 60% wody, 32,2% benzyny nieetylizowanej, 5,8% monosulfonianu alkiloarylonafteńowego i 2,0% alkoholu izopropylowego. Początkowa część emulsyjnego płynu przemieszczającego miała lepkość około 10,9 cP, zaś tylna krawędź emulsyjnego płynu przemieszczającego miała lepkość zbliżoną do lepkości wody.

Następnie w złożu tłoczono wodę z szybkością od 9,5 do 170 m³/doba.

Przed powyższymi zabiegami wydobyte z obszaru doświadczalnego wynosiło poniżej 0,8 m³/doba. Następnie wydobyte stopniowo wzrosło do maksymalnej wielkości około 16 m³/doba wody i około 6 m³/doba oleju. W opisanym wyżej sposobie stwierdzono, że objętość oleju rozpuszczalnego, emulsji i wody potrzebna w celu wymycia złoża wynosi 0,9 objętości porów, podczas gdy przy typowym zawadnianiu wodą dla uzyskania takiego wyniku wymagana objętość wody wynosi około 1,4 do 2,0 objętości porów.

Przykład VI. Płyn przemieszczający typu oleju rozpuszczalnego o zewnętrznej fazie olejowej wtłaczono w ilości odpowiadającej 3% objętości porów w złożu przez zewnętrzne odwierty w siatce pięciopunktowej w piasek o grubości 3 m znajdujący się na głębokości 290 m. Olej rozpuszczalny o zewnętrznej fazie olejowej składa się objętościowo z 24% wody, 61,1% benzyny nieetylizowanej, 11,1% rafinowanego monosulfonianu alkiloarylonafteńowego (Shell Chem. Comp.) i 3,8% alkoholu izopropylowego. Zasięg odwiertów wynosi 1 ha. Przepuszczalność piasku w złożu wynosi 150 md, a jego porowatość 19 do 21%. Początkowe nasycenie złoża ropą wynosi 50—55%, wodą 23—27% oraz gazem i próżniami 18—27% objętości porów. Lepkość ropy naftowej wynosi około 11,5 cP w 21°C.

Po płynie przemieszczającym o zewnętrznej fazie olejowej wtłaczano emulsję o zewnętrznej fazie wodnej w ilości odpowiadającej około 3% objętości porów. Emulsja ta składała się objętościowo z 60% wody, 32,2% benzyny nieetylizowanej, 5,8% monosulfonianu alkiloarylonafteńowego i 2,0% alkoholu izopropylowego. Oba powyższe płyny miały

lepkość w przybliżeniu równą lepkości ropy w złożu.

Następnie w złożu wtłaczono jako płyn przemieszczający wodę zagęszczoną, której lepkość stopniowo malała od wartości równej lepkości ropy — przy krawędzi czołowej — do wartości równej lepkości wody — przy krawędzi tylnej. W celu nastawienia wymaganej lepkości u wody potrzeba było około 0,1% kwasu poliakrylowego o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Zawadnianie prowadzono przy pomocy wody z szybkością 4,8 do 9,5 m³/doba.

Objętość wtłaczanych cieczy konieczna dla usunięcia oleju z wymywanego obszaru jest mniejsza od objętości porów w złożu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydobywania ropy naftowej przy użyciu olejów rozpuszczalnych z przepuszczalnych podziemnych złóż zawierających ropę, **znamienny tym**, że poprzez jeden lub więcej odwiertów zasilających wtłacza się w złożu płyn przemieszczający składający się z oleju rozpuszczalnego, w ilości co najmniej około 1 do 20% objętości porów w zawadnianym złożu, przy czym lepkość płynu przemieszczającego przy krawędzi czołowej frontu wypierania jest co najmniej równa lepkości ropy w złożu, po czym w złożu wtłacza się płyn w celu wyparcia oleju rozpuszczalnego w stronę jednego lub więcej odwiertów eksploatacyjnych i wydobywania przez nie ropy naftowej w znacznych ilościach.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po wtłoczeniu płynu przemieszczającego składającego się z oleju rozpuszczalnego, wtłacza się w złożu emulsyjny płyn przemieszczający.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że po wtłoczeniu płynu przemieszczającego składającego się z oleju rozpuszczalnego lub kombinacji płynów przemieszczających emulsyjnych i składających się z oleju rozpuszczalnego, w złożu wtłacza się poprzez odwierty zasilające zagęszczony płyn przemieszczający.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w złożu wtłacza się olej rozpuszczalny w ilości co najmniej 2—10% objętościowo w stosunku do objętości porów w złożu.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w złożu wtłacza się olej rozpuszczalny w ilości co najmniej 2,5—5% objętościowo w stosunku do objętości porów w złożu.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się olej rozpuszczalny zawierający węglowodór, wodę i łatwo rozpuszczalny w oleju alkilonaftalenomonosulfonian.