

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 284 895 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

5(51) C 11 B 13/00
C 11 B 3/00

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 11 B / 333 735 4 (22) 19.10.89 (44) 28.11.90

(71) siehe (73)

(72) Sheehy, Alan, AU

(73) B. W. N. Live-Oil Pty. Ltd., 4 Park Drive, Dandenong Victoria 3175, AU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Wiedergewinnung von Öl aus Ölbehältern

(55) Gewinnung; Öl; Öllagerstätten; Mikroorganismen; Erhöhung der Population; endogene Mikroorganismen; oberflächenaktive Eigenschaften

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Öllagerstätten mit Hilfe von Mikroorganismen. Die Erfindung betrifft insbesondere eine Methode zur Gewinnung von Öl aus einer Lagerstätte, bei der die Population von endogenen Mikroorganismen in der Lagerstätte, die oberflächenaktive Eigenschaften besitzen, so erhöht wird, daß dies eine gesteigerte Ölgewinnung bewirkt.

ISSN 0433-6461

14 Seiten

Patentansprüche:

1. Methode zur Gewinnung von Öl aus einer Lagerstätte, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Population von endogenen Mikroorganismen in dieser Lagerstätte, die oberflächenaktive Eigenschaften besitzen, so erhöht wird, daß eine gesteigerte Ölgewinnung bewirkt wird.
2. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem weiteren Schritt die Lagerstätte über eine genügend lange Zeit unter nährstoffeinschränkenden Bedingungen gehalten wird, damit die vergrößerte Population von endogenen Mikroorganismen oberflächenaktive Eigenschaften entwickeln kann.
3. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erhöhung der Population dieser endogenen Mikroorganismen dadurch bewirkt wird, daß eine wirksame Menge eines oder mehrerer Nährstoffe über eine ausreichend lange Zeit hinzugegeben wird, um die Population von Mikroorganismen zu erhöhen.
4. Methode nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Nährstoff ein anorganisches Molekül ist.
5. Methode nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anorganische Molekül mindestens eines der Elemente C, H, O, P, N, S, Mg, Fe oder Ca einschließt.
6. Methode nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Nährstoff des weiteren eine glukosefreie Kohlenstoffquelle einschließt.
7. Methode nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die glukosefreie Kohlenstoffquelle Pepton einschließt.
8. Methode nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hinzugegebene Nährstoff durch die Schritte bestimmt wird, die
 - a) das Isolieren der endogenen Mikroorganismen aus der Lagerstätte, aus der Öl zu gewinnen ist, und
 - b) das Feststellen des bzw. der limitierenden Nährstoffe für das Wachstum der Mikroorganismen umfassen.
9. Methode zur Gewinnung von Öl aus einer Lagerstätte, **gekennzeichnet durch** die Schritte
 - a) Isolieren der endogenen Mikroorganismen aus der Lagerstätte;
 - b) Feststellen des bzw. der limitierenden Nährstoffe für das Wachstum der Mikroorganismen;
 - c) Zuführung einer wirksamen Menge an diesem bzw. diesen Nährstoffen zu der Lagerstätte über eine genügend lange Zeit und unter Bedingungen, die eine Vergrößerung der Population von endogenen Mikroorganismen bewirken;
 - d) Halten der Lagerstätte über eine genügend lange Zeit unter nährstoffeinschränkenden Bedingungen, um die oberflächenaktiven Eigenschaften der Mikroorganismen zu fördern; und
 - e) Einsetzen von Ölförderungsmitteln in der Lagerstätte.
10. Methode nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Nährstoff eine anorganische Verbindung mit mindestens einem der Elemente C, H, O, P, N, S, Mg, Fe oder Ca einschließt.
11. Methode nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Nährstoff eine glukosefreie Kohlenstoffquelle einschließt.
12. Methode nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die glukosefreie Kohlenstoffquelle Pepton einschließt.
13. Methode zur Gewinnung von Öl aus einer Lagerstätte, **gekennzeichnet durch** die Schritte
 - a) Isolieren endogener Mikroorganismen aus der Lagerstätte;
 - b) Feststellen des bzw. der limitierenden Nährstoffe für das Wachstum der Mikroorganismen;
 - c) Züchten der Mikroorganismen unter Bedingungen, die zur Erhöhung von deren Populationsgrad ausreichend sind;
 - d) Zuführung einer wirksamen Menge an diesem bzw. diesen Nährstoffen zusammen mit den Mikroorganismen zu der Lagerstätte über eine genügend lange Zeit und unter Bedingungen, die eine Vergrößerung der Population von endogenen Mikroorganismen in der Lagerstätte bewirken;
 - e) Halten der Lagerstätte über eine genügend lange Zeit unter ausreichenden Bedingungen, um die oberflächenaktiven Eigenschaften der Mikroorganismen in der Lagerstätte zu fördern; und
 - f) Einsetzen von Ölförderungsmitteln in der Lagerstätte.
14. Methode nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Schritt c) die Mikroorganismen über einen oder mehrere Wachstumszyklen in einem Nährstoffmedium mit anschließender Nährstoffeinschränkung gezüchtet werden.

15. Methode nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Nährstoff ein anorganisches Molekül ist.
16. Methode nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anorganische Molekül mindestens eines der Elemente C, H, O, P, N, S, Mg, Fe oder Ca einschließt.
17. Methode nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Nährstoff eine glukosefreie Kohlenstoffquelle einschließt.
18. Methode nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die glukosefreie Kohlenstoffquelle Pepton einschließt.
19. Methode zur Steigerung der oberflächenaktiven Eigenschaften von Mikroorganismen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikroorganismen einem oder mehreren Wachstumszyklen in einem Nährstoffmedium mit anschließender Nährstoffeinschränkung ausgesetzt werden.
20. Methode nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikroorganismen weiter zum Wachsen unter den Bedingungen einer Ölquelle angepaßt werden können.
21. Methode zur gesteigerten Ölgewinnung aus einer Öllagerstätte, **gekennzeichnet durch**
 - a) Bereitstellen von Mikroorganismen aus der Lagerstätte oder einer anderen Quelle, die an Bedingungen der Öllagerstätte angepaßt werden können;
 - b) Einbringen der Mikroorganismen in ein Nährstoffmedium, um deren Wachstum zu fördern;
 - c) Aussetzen der Mikroorganismen einem oder mehreren Zyklen der Nährstoffeinschränkung;
 - d) Einführung der Mikroorganismen in die Lagerstätte; und
 - e) Gewinnung von Öl aus der Lagerstätte.
22. Methode zur Gewinnung von Öl aus einer Lagerstätte, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Population von endogenen Mikroorganismen in dieser Lagerstätte, die oberflächenaktive Eigenschaften besitzen, so erhöht wird, daß eine gesteigerte Ölgewinnung unter Druck durch Reduzieren der Grenzflächenspannung des Öls in der Lagerstätte bewirkt wird.
23. Methode nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Nährstoffe und/oder Mikroorganismen in die Lagerstätte im Arbeitswasser eingeleitet werden.
24. Methode nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Arbeitswasser wiederholt in eine Lagerstätte geleitet wird, wobei ein Zyklus darin besteht, daß dem Arbeitswasser die erforderliche wirksame Menge an Nährstoffen und/oder Mikroorganismen zugegeben wird und dieses dann für eine genügend lange Zeit und unter ausreichenden Bedingungen in eine Lagerstätte geleitet wird, um eine geförderte Ölgewinnung zu bewirken, das Arbeitswasser aus dem gewonnenen Öl zurückgewonnen wird und der Gehalt an den Nährstoffen und/oder Mikroorganismen darin bestimmt wird, der Gehalt an selbigen aufgefüllt wird und das Arbeitswasser mit dem aufgefüllten Gehalt an den Nährstoffen und/oder Mikroorganismen in die Lagerstätte wieder eingelegt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Öllagerstätten mit Hilfe von Mikroorganismen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der primären Ölförderung nimmt der Druck innerhalb einer Lagerstätte mit nachfolgender Verminderung der Ölgewinnung ab. Zum Ausgleich dieser Produktionsabnahme wird Wasser oder Gas in die Lagerstätte eingespritzt. Diesen Prozeß bezeichnet man als sekundäre Ölförderung. Während der sekundären Gewinnung steigt das Verhältnis von Wasser zu Öl an, bis die Ölgewinnung nicht mehr wirtschaftlich ist. Das Restöl, bis zu 65% des ursprünglichen Öls vor Ort (OOIP = original oil in place), ist nach einem wesentlich anderen Muster verteilt als das OOIP. Das Unvermögen von Verfahren der sekundären Ölförderung, eingeschlossenes Restöl freizusetzen, resultiert aus den Kapillarkräften in dem Öl-Wasser-Gestein-System und einer fehlenden Durchdringung von Teilen der Lagerstättenformation durch eingespritzte Flüssigkeiten. Oberflächenaktive Stoffe werden eingesetzt, um die Grenzflächenspannung zwischen Lagerstättenflüssigkeiten und Restöl zu vermindern, so daß Öl, das durch die eingespritzten Flüssigkeiten allein nicht entfernt werden kann, verdrängt wird. Oberflächenaktive Stoffe, die bei der chemisch gesteigerten Ölgewinnung (EOR = enhanced oil recovery) eingesetzt werden, zeigen eine optimale Aktivität in einem schmalen Bereich von Temperatur, hydrophobem lipophilen Gleichgewicht (HLB = hydrophobic lipophilic balance), Salzhaltigkeit und Gesteinstypen. EOR-Verfahren mit oberflächenaktiven Stoffen werden also im allgemeinen für individuelle Lagerstätten entwickelt.

Es ist in einigen Feldversuchsanlagen gezeigt worden, daß von Rohöl abgeleitete oberflächenaktive Stoffe (z. B. Erdölsulfonate) Restöl austreiben, allerdings zu Kosten, die weit über dem Marktwert des so gewonnenen Öls liegen. Die oberflächenaktiven Stoffe selbst sind teuer: Sie neigen dazu, von dem Gestein aufgenommen zu werden, so daß große Mengen erforderlich sind.

Auch mit Polymeren sind gewisse Erfolge erreicht worden, aber auch hier wiederum mit hohen Kosten. Sowohl Polyacrylamid, das aus Erdölrohstoffen hergestellt wird, als auch das mikrobielle Produkt Xanthangummi werden eingesetzt; ersteres ist weniger teuer, aber bei den in vielen Lagerstätten vorherrschenden hohen Temperaturen und Salzhaltigkeitswerten nicht effektiv. Das letztere ist technisch zufriedenstellender, obwohl es Probleme von Mikrogelebildung gibt, die ein Blockieren an der Einspritzfläche bewirkt, ein Abbau in der Lagerstätte vorkommen kann und auch hier das Material teuer ist.

Es ist vorgeschlagen worden, von Mikroorganismen abgeleitete oberflächenaktive Stoffe für EOR zu verwenden. Dieses Verfahren ist als mikrobiell gesteigerte Ölgewinnung (MEOR) bekannt.

Die Herstellung von oberflächenaktiven Stoffen durch Mikroorganismen wird seit einer Reihe von Jahren anerkannt. Diese biooberflächenaktiven Stoffe enthalten nahezu universell eine Lipidkomponente und sind gewöhnlich Glycolipide. Andere Klassen von biooberflächenaktiven Stoffen sind Lipopeptide, Phospholipide, Fettsäuren und neutrale Lipide.

Es gibt mehrere potentielle Vorteile bei der Anwendung von sogenannten MEOR-Verfahren. Dazu gehören der große Bereich von Verbindungen mit nützlichen Eigenschaften für EOR, die durch mikrobielle Biosynthese herstellbar sind, des Weiteren die Kosten und die Möglichkeit zur Erzeugung von Biometaboliten innerhalb der Lagerstätte und somit zur Verringerung der benötigten Menge an chemischen oberflächenaktiven Stoffen.

Gegenwärtige MEOR-Verfahren beinhalten das Einspritzen und die Herstellung einer exogenen mikrobiellen Population in einer Öllagerstätte. Diese Population wird zugeführt mit Nährstoffen wie Melasse oder anderen vergärbaren Zuckern, einer Stickstoffquelle und Mineralsalzen als Zusätze zu der für die sekundäre Ölentfernung angewendeten Wasserflut. Es sind auch andere Kohlenwasserstoffsubstrate untersucht worden, doch der ökonomische Vorteil der vergärbaren Zucker macht diese zu dem bevorzugten Substrat.

Die Entwicklung von Methoden, die das Einspritzen von Mikroorganismen in Öllagerstätten anwenden, wird durch die Bedingungen eingeschränkt, die in Öllagerstätten vorherrschen. Im besonderen werden der Typ, Umfang und Anzahl von Mikroorganismen, die eingespritzt werden können, von kleinen und veränderlichen Speicherporengrößen zusammen mit extrem hohen Temperaturen, Salzhaltigkeit/Ionenstärke und Druck stark begrenzt. Des Weiteren ist von gleicher Wichtigkeit die in vielen Lagerstätten vorhandene, stark reduzierte Umgebung. Das Fehlen von Sauerstoff schränkt den Umfang von Biometaboliten stark ein, die durch in Öllagerstätten eingeleitete Organismen synthetisiert werden können.

Ein Nachteil der bei der gegenwärtigen MEOR-Technologie eingesetzten Mikroorganismen besteht darin, daß diese dazu neigen, die Speichersporen aufgrund ihres großen Zellvolumens, bedingt durch die in der Wasserflut vorhandenen reichen Nährstoffbedingungen, zu okkludieren. Für diese großen Zellen kann es auch schwer sein, kleine Poren in dem Gestein zu durchdringen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Wir haben überraschenderweise festgestellt, daß die oberflächenaktiven Eigenschaften jener Mikroorganismen, die zum Wachsen unter Bedingungen einer Ölquelle angepaßt sind, gesteigert werden können, indem die Mikroorganismen nährstoffbegrenzenden Bedingungen ausgesetzt werden. Solche Mikroorganismen sind besonders geeignet für MEOR (mikrobiell gesteigerte Ölgewinnung).

Dementsprechend stellt die Erfindung eine Methode zur Gewinnung von Öl aus einer Lagerstätte zur Verfügung, die eine Vergrößerung der Population von endogenen Mikroorganismen mit oberflächenaktiven Eigenschaften bis zu einem ausreichend hohen Grade einschließt, um eine gesteigerte Ölgewinnung zu bewirken. Die gesteigerte Ölgewinnung wird nach einem erfindungsgemäßen Merkmal unter Druck durch Reduzierung der Grenzflächenspannung des Öls in der Lagerstätte bewirkt. Im besonderen besteht ein erfindungsgemäßes Merkmal darin, daß eine Methode zur Gewinnung von Öl aus einer Lagerstätte vorgesehen wird, die die nachfolgend angeführten Schritte umfaßt:

- (a) Isolieren von endogenen Mikroorganismen aus der Lagerstätte;
- (b) Feststellen des bzw. der limitierenden Nährstoffe für das Wachstum dieser Mikroorganismen;
- (c) Zuführung einer wirksamen Menge an diesem bzw. diesen Nährstoffen zu der Lagerstätte über eine genügend lange Zeit und unter Bedingungen, die eine Vergrößerung der Population von endogenen Mikroorganismen bewirken;
- (d) Halten der Lagerstätte über eine genügend lange Zeit unter nährstoffeinschränkenden Bedingungen, um die oberflächenaktiven Eigenschaften der Mikroorganismen zu fördern und
- (e) Einsatz von Ölförderungsmitteln in der Lagerstätte.

Nach einem anderen erfindungsgemäßen Merkmal wird eine Methode zur Gewinnung von Öl aus einer Lagerstätte vorgesehen, die aus folgenden Schritten besteht:

- (a) Isolieren von endogenen Mikroorganismen aus der Lagerstätte;
- (b) Feststellen des bzw. der limitierenden Nährstoffe für das Wachstum dieser Mikroorganismen;
- (c) Züchten der Mikroorganismen unter Bedingungen, die zur Vergrößerung von deren Populationshöhe ausreichend sind;
- (d) Zuführung einer wirksamen Menge an diesem bzw. diesen Nährstoffen zusammen mit den Mikroorganismen zu der Lagerstätte über eine genügend lange Zeit und unter Bedingungen, die eine Vergrößerung der Population von endogenen Mikroorganismen in der Lagerstätte bewirken;
- (e) Halten der Lagerstätte über eine genügend lange Zeit und unter ausreichenden Bedingungen, um die oberflächenaktiven Eigenschaften der Mikroorganismen in der Lagerstätte zu fördern;
- (f) Einsetzen von Ölförderungsmitteln in der Lagerstätte.

Nach einem weiteren erfindungsgemäßen Merkmal wird eine Methode zur Steigerung der oberflächenaktiven Eigenschaften von Mikroorganismen zur Verfügung gestellt, nach der an das Wachsen unter Bedingungen einer Ölquelle angepaßte Mikroorganismen einem oder mehreren Wachstumszyklen in einem Nährstoffmedium mit anschließender Nährstoffeinschränkung ausgesetzt werden.

Nach einem weiteren erfindungsgemäßen Merkmal wird eine Methode der gesteigerten Ölgewinnung aus einer Öllagerstätte zur Verfügung gestellt, die aus den folgenden Schritten besteht:

- (a) Bereitstellung von Mikroorganismen aus der Lagerstätte oder einer anderen Quelle, die an Bedingungen der Öllagerstätte angepaßt werden können;
- (b) Einbringen der Mikroorganismen in ein Nährstoffmedium, um deren Wachstum zu fördern;
- (c) Aussetzen der Mikroorganismen einem oder mehreren Zyklen der Nährstoffeinschränkung;
- (d) Einführung der Mikroorganismen in die Lagerstätte;
- (e) Gewinnung von Öl aus der Lagerstätte.

Figur 1 ist eine graphische Darstellung der Ölproduktion in Barrel pro Tag (BPD(+)) am Bohrloch Alton-3 nach dem Einspritzen von Produktionswasser ohne Nährstoffe.

Figur 2 ist eine graphische Darstellung der Ölproduktion in Barrel pro Tag (BPD(+)) am Bohrloch Alton-3 nach dem Einspritzen von Produktionswasser mit Nährstoffen.

Die Erfindung kann insbesondere durch Entfernen einer Probe von Mikroorganismen zusammen mit einer Probe Flüssigkeit in der Lagerstätte, in der die Mikroorganismen ansässig sind, und Analysieren der Flüssigkeit zur Vorherbestimmung geeigneter wachstumseinschränkender Nährstoffe praktiziert werden. Der Begriff „Nährstoffe“ wird in seinem allgemeinsten Sinn verwendet und beinhaltet anorganische oder organische Verbindungen, die von einem Mikroorganismus zum Wachstum benötigt werden oder das Wachstum erleichtern. Zu den hier betrachteten anorganischen Verbindungen gehören jene, die mindestens eines der folgenden Elemente enthalten: C, H, O, P, N, S, Mg, Fe oder Ca. Lediglich zur Erläuterung enthalten solche anorganischen Verbindungen PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , und SO_4^{2-} u. a. Sind die Nährstoffe, die als einschränkend ermittelt werden, erst einmal festgestellt, werden sie für eine bestimmte Zeit und unter Bedingungen in die Lagerstätte gegeben, die ein Wachstum von endogenen Mikroorganismen gestatten.

Mit der Probenahme wird auch die Menge an assimilativem organischen Kohlenstoff bestimmt. Genauer gesagt, die Lagerstätte wird einer Probenahme unterzogen, um festzustellen, ob, wenn ein einschränkender Nährstoff zugeführt wird, der endogene Mikroorganismus wachsen und Kohlenstoff und Energie von endogenen organischen Verbindungen bekommen könnte. Standardverfahren auf diesem Gebiet wie Spektrofotometrie, NMR, Infrarot, HPLC, Gaschromatographie, chemische Tests u. ä. werden zur Bestimmung der verfügbaren kohlenstoffhaltigen Verbindungen angewendet. Notfalls wird zusammen mit dem einschränkenden Nährstoff eine Kohlenstoffquelle geliefert. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird eine nichtglukosehaltige Kohlenstoffverbindung verwendet, da festgestellt worden ist, daß Glukose und Glukoseeinheiten enthaltende Verbindungen (z. B. Molasse) die oberflächenaktiven Eigenschaften des endogenen Mikroorganismus im Anschluß an dessen Wachstum auf solchen Verbindungen nicht steigern. Ein Beispiel für eine glukosefreie Kohlenstoffquelle ist Pepton u. ä.

Des weiteren kann eine Einschätzung hinsichtlich der Zahlen von vorhandenen Mikroorganismen gemacht werden. Wenn eine große Anzahl von Mikroorganismen vorhanden ist, können einfach die fehlenden Nährstoffe direkt in die Lagerstätte gegeben werden, um das Wachstum für eine Zeit lang zu stimulieren. Wo aber andererseits nur eine geringe Anzahl von Mikroorganismen vorhanden ist, können die Mikroorganismen beispielsweise im Labor oder, wo geeignet, vor Ort in einem entsprechenden Medium, in dem die fehlenden Nährstoffe zur Verfügung gestellt werden, gezüchtet werden, um ihre Anzahl zu erhöhen. Es wird besonders bevorzugt, wenn die Mikroorganismen mehr als einem Zyklus ausgesetzt werden, in dem Nährstoffe hinzugegeben werden, um Wachstum zu bewirken, und danach Bedingungen ausgesetzt werden, unter denen sie wieder Nährstoffmangel haben. Nach dieser Verfahrensweise werden die Mikroorganismen in die Lagerstätte eingeführt. In jedem obengenannten Zyklus der Wachstumsförderung und Wachstumshemmung kann zur Feststellung dessen, ob sich die Mikroorganismen in einem Wachstumszustand befinden, eine Analyse durchgeführt werden. Eine Analyse der Fettsäurekonfiguration durch HPLC oder Gas-Flüssigkeits-Chromatographie ist besonders geeignet, da der Sättigungsgrad und die Cis-trans-Konfiguration von Membranlipiden sich zu verändern scheinen, wenn das Wachstum als Reaktion auf eine Nährstoffeinschränkung verzögert wird.

Frühere Methoden der gesteigerten Ölgewinnung mit Hilfe von Mikroorganismen gehen von der Annahme aus, daß bestimmte Stämme von Mikroorganismen von Natur aus für die Herstellung von oberflächenaktiven Stoffen besser geeignet sind als andere und daß diejenigen, die am besten oberflächenaktive Stoffe produzieren können, aus allen bekannten Mikroorganismen isoliert werden müssen. Die vorliegende Erfindung basiert andererseits auf der Erkenntnis, daß oberflächenaktive Eigenschaften innewohnende oder induzierbare Charakteristika von Mikroorganismen in Öllagerstätten sind und daß oberflächenaktive Eigenschaften vom physikalischen Zustand der Mikroorganismen selbst abhängig sind. Unter oberflächenaktiver Eigenschaft wird somit die Eigenschaft eines Mikroorganismus verstanden, die die Oberflächenspannung reduziert, und diese Eigenschaft kann endogen oder exogen für die Zelle sein und die Produktion eines oberflächenaktiven Stoffes einschließen.

Mikroorganismen können nicht nur oberflächenaktive Eigenschaften besitzen, sondern auch eine Gaserzeugung bewirken, was die Ölgewinnung erleichtern kann. Darüber hinaus sind bei den früheren Methoden die eingeleiteten Mikroorganismen möglicherweise für ein Überleben in der speziellen Umgebung der jeweiligen Lagerstätte, die beispielsweise hinsichtlich Temperatur, Druck, Azidizität o. ä. sehr verschieden ist, nicht gut geeignet. Die Aussichten für eine erfolgreiche Fortpflanzung der Mikroorganismen durch die Lagerstätte sind somit nicht gut. Nach einem bevorzugten erfindungsgemäßen Merkmal weiß man bei Anwendung von Mikroorganismen, die bereits in der Lagerstätte vorhanden sind, von Anfang an, daß diese in der Umgebung der Lagerstätte überleben können, so daß man erwarten kann, daß sie bei Rückführung überleben und dies ohne ernstes Risiko negativer Umweltfolgen im Zusammenhang mit der Einführung exogener Mikroorganismen tun.

Im allgemeinen wird es auch der Fall sein, daß Mikroorganismen in einer Öllagerstätte sich in einem Nährstoffmangelzustand befinden, da die Bedingungen in Öllagerstätten generell für das Gedeihen einer Mikroorganismenpopulation nicht förderlich sind. Die Mikroorganismen nehmen die Grenze zwischen Öl- und Wasserphasen innerhalb der Lagerstätte ein und liegen physikalisch um diese Grenze herum in Übereinstimmung damit, ob sie nährstoffverarmt sind oder nicht. Wir haben gefunden, daß mit Einsetzen der Nährstoffverarmung die Mikroorganismen hydrophober werden. Diese Wirkung ist in einer Weise einbezogen, die mit den oberflächenaktivähnlichen Eigenschaften der Mikroorganismen nicht voll verständlich ist. Auf der einen Seite ist es möglich, daß der Mikroorganismus unter dieser Bedingung oberflächenaktive Stoffe produziert und absondert oder aber die Zellen des Mikroorganismus können selbst einen hydrophoben oder oberflächenaktivähnlichen Charakter annehmen. So werden die Mikroorganismenzellen selbst, lebensfähig, ruhend oder möglicherweise nach dem Absterben des Mikroorganismus, der oberflächenaktive Stoff.

Wenn bei einer Probe nach Entnahme aus einer Öllagerstätte bei der Analyse festgestellt wird, daß sie zahlreiche Organismen hat (z. B. mehr als etwa 10^3 Zellen pro Milliliter), wird davon ausgegangen, daß in der Lagerstätte ausreichend Organismen vorhanden sind, um eine ausreichende Erzeugung von oberflächenaktiven Stoffen in Anwendung der Erfindung abzusichern. In diesem Fall werden jene Nährstoffe, die das mikrobielle Wachstum begrenzen, der Lagerstätte zugeführt, wonach die Mikroorganismen mindestens einem Zyklus der Nährstoffeinschränkung ausgesetzt werden (indem die Mikroorganismen Nährstoffe erschöpfen können und anschließend die erschöpften Nährstoffe zugeführt werden), wodurch die oberflächenaktiven Eigenschaften der Mikroorganismen erhöht werden und die Ölgewinnung gesteigert wird.

Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Methode, wo Mikroorganismen aus einer Öllagerstätte entfernt werden und anschließend zur Erleichterung der Ölgewinnung wieder zurückgeführt werden, kann die Entnahme der Mikroorganismen aus der Lagerstätte auf jede herkömmliche Art und Weise geschehen. Normalerweise wird eine Probe aus der Lagerstätte über die Bohrlochverrohrung herausgeholt. Die Probe enthält das Formationswasser und Öl in der Lagerstätte zusammen mit den Mikroorganismen. Die entnommene Probe wird unter Anwendung von Methoden analysiert, die dem Fachmann an sich bekannt sind, z. B. Atomabsorptionsspektrophotometrie, um den oder die Nährstoffe zu bestimmen, welche das Wachstum der Organismen einzuschränken scheinen. Im typischen Fall zeigt eine solche Analyse das Fehlen von Stickstoff wie Nitraten und das Fehlen von Phosphaten. Die Organismen werden dann in einem Nährstoffmedium gezüchtet, das die zuvor bestimmten fehlenden Bestandteile liefert. Es kann das Wachstum der Mikroorganismen in einem ganzen Bereich von Nährstoffmedien bestimmt werden und das Medium, welches für ein maximales bakterielles Wachstum sorgt, wird für die Mikroorganismuskultur ausgewählt. Während des Züchtens der Mikroorganismen werden Proben entnommen und auf oberflächenaktive Eigenschaften getestet. So kann zum Beispiel ein Test durchgeführt werden, um die Fähigkeit zur Reduzierung der Grenzflächenspannung durch die Organismen zu bestimmen, und es kann ein Zweiwegevergleichsplan aufgestellt werden, der das Verhältnis zwischen Nährstoffverarmung und den daraus resultierenden oberflächenaktiven Eigenschaften der Organismen angibt. Eine Nährstoffverarmung kann natürlich vorkommen, wenn die Nährstoffe durch den mikrobiellen Stoffwechsel verbraucht werden, sie kann aber auch dadurch bewirkt werden, indem die Organismen in ein anderes Medium gegeben werden, z. B. in das ursprünglich aus der Lagerstätte entnommene Medium.

Die Mikroorganismen werden im allgemeinen mehreren Zyklen von Nährstoffzugabe und Nährstoffverarmung unterzogen, um die oberflächenaktiven Eigenschaften zu maximieren, was leicht durch Messen einer von den Mikroorganismen hervorgerufenen Reduzierung der Grenzflächenspannung festgestellt werden kann. Wenn die gewünschte Anzahl von Organismen erzeugt ist, die genügend nährstoffverarmt sind, um optimale Wirkungen in bezug auf eine Reduzierung der Grenzflächenspannung zu erreichen, werden die Organismen in die Öllagerstätte eingeleitet. Die Mikroorganismen können durch die Bohrlochverrohrung eingeführt werden, wonach sie sich von der Einleitungsstelle durch die Lagerstätte hindurch verteilen. Die Mikroorganismen durchdringen Gesteinsporen und wirken als oberflächenaktive Stoffe, so daß das eingeschlossene Öl in dem Gesteinsmaterial leicht durch das aus einem Bohrloch austretende Wasser herausgespült werden kann.

Es ist wichtig, zu bemerken, daß Mikroorganismen, die Zyklen von Nährstoffzugabe und Nährstoffverarmung ausgesetzt werden, ein bedeutend kleineres Zellvolumen haben als solche Mikroorganismen, die nur Bedingungen der Nährstoffzugabe ausgesetzt werden. Eine Reduzierung des Zellvolumens von 70% ist nicht ungewöhnlich. Daneben können solche Mikroorganismen ein kleineres Zellvolumen als jene Mikroorganismen haben, die nicht zur Verarbeitung aus dem Bohrloch entnommen worden sind. Mikroorganismen mit einem notwendig kleinen Zellvolumen können Gesteinsporen durchdringen, was im Zusammenhang mit den oberflächenaktiven Eigenschaften der Mikroorganismen die Ölgewinnung erleichtert. Mikroorganismen, die oberflächenaktive Eigenschaften haben und unter den Bedingungen in Öllagerstätten überleben können, jedoch nicht einer speziellen Lagerstätte entstammen, in die sie eingeleitet werden sollen, können zur Steigerung ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften in der beschriebenen Weise Zyklen der Nährstoffzugabe und der Nährstoffverarmung ausgesetzt werden. Solche Mikroorganismen können dann zur Steigerung der Ölgewinnung in eine Ölbohrung eingeführt werden.

Erfindungsgemäß ist überraschenderweise festgestellt worden, daß Arbeitswasser eine ausreichende Wassergrundlage bietet, in der die gewünschten Nährstoffe aufgelöst und/oder Mikroorganismen vor der Einleitung in die Lagerstätte eingeleitet werden können. Unter „Arbeitswasser“ verstehen wir die wäßrige Phase eines Öl-Wasser-Gemischs, das aus einer Lagerstätte ausgestoßen wird. Arbeitswasser kann auch als mit anfallendes Wasser bezeichnet werden. Das Arbeitswasser wird gepuffert, um Verträglichkeit mit der Ökologie der Lagerstätte zu erreichen, und häufig wird Carbonat oder Bicarbonat zur Herstellung der Pufferbedingungen angewendet. Die Wahl der Pufferverbindung ist abhängig von dem ökologischen pH-Wert der Lagerstätte, der in der Praxis zwischen 2 und 10 liegen kann. Bei einer bevorzugten Methode wird der gewünschte Nährstoff bzw. werden die gewünschten Nährstoffe, die wahlweise eine Kohlenstoffquelle und/oder exogene Mikroorganismen enthalten, dem Arbeitswasser zugegeben und erfindungsgemäß unter entsprechenden Bedingungen und für eine ausreichend lange Zeit in die Lagerstätte eingespritzt. Das ausgestoßene Wasser-Öl-Gemisch wird aufgefangen, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird aufgefangen und zur Bestimmung der Konzentration an Nährstoffen, Kohlenstoffquelle und/oder der darin ursprünglich enthaltenen Mikroorganismen analysiert. Notfalls wird die Konzentration an diesen Zusatzstoffen entsprechend eingestellt, auch wird erforderlichenfalls das Pufferungsvermögen eingestellt, bevor ein Wiedereinspritzen in die Lagerstätte erfolgt, wo der Zyklus wiederholt wird.

Darüber hinaus ist erfindungsgemäß überraschenderweise festgestellt worden, daß die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten zu dem Arbeitswasser für das Endergebnis einen erheblichen Unterschied ausmachte. Es ist daher ratsam, die einzelnen Lagerstätten mit Hilfe von Sandpackungen und Arbeitswasser, dem die in Beispiel 3 („Castenholz“ Medium) angegebenen Komponenten in unterschiedlicher Reihenfolge zugesetzt wurden, zu testen.

Unter Lagerstätte wird in der hier angewendeten Bedeutung jeder Vorkommensort verstanden. Darüber hinaus bezieht sich „Ölförderungsmittel“ auf Standardölgewinnungsverfahren wie zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, die Anwendung von Wasser oder Gas zur Erzeugung von Druck.

Weitere Einzelheiten von Methoden zur Steigerung der oberflächenaktiven Eigenschaften von Mikroorganismen und zur Ölgewinnung mit Hilfe von Mikroorganismen sind in den nachfolgenden nichteinschränkenden Beispielen gegeben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die dramatische Abnahme der Grenzflächenspannung, die durch die Anwendung von aufeinanderfolgenden nährstoffreichen und nährstoffbeschränkten Wachstumszyklen erreicht werden kann. Die Grenzflächenspannung wird in Millinewton pro Meter gemessen.

Eine Kultur von *Acinetobacter calcoaceticus* mit nichtnachweisbarer Erzeugung von oberflächenaktivem Stoff wurde in eine Nährbouillon (NB) der Konzentration 1/2 mit und ohne zugesetztem Paraffin eingepft. In früheren Versuchen ist gezeigt worden, daß eine NB der Konzentration 1/2 eine optimale Nährstoffverarmung für die Erzeugung von oberflächenaktivem Stoff aufweist. Alle Kulturen wurden über Nacht bei 32°C geimpft. Die Grenzflächenspannung der Medien wurde dann unter Anwendung der Tropfenbildungsmethode bei 24, 48 und 96 Stunden Bebrütung gegen Hexadekan gemessen.

	Medien	Grenzflächenspannung
Vergleichsproben	1/2 NB	29,56
	1/2 NB + Paraffin	27,32
24 Stunden	1/2 NB + Kultur	30,16
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	29,54
48 Stunden	1/2 NB + Kultur	26,94
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	29,56
96 Stunden	1/2 NB + Kultur	29,71
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	29,97

Die Kultur aus der 1/2 NB wurde dann in frische Medien abgeimpft, und der Vergleich wurde wiederholt.

	Medien	Grenzflächenspannung
24 Stunden	1/2 NB + Kultur	29,56
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	27,32
48 Stunden	1/2 NB + Kultur	14,66
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	14,04
96 Stunden	1/2 NB + Kultur	10,03
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	8,60

Die Kultur für die 1/2 NB + Paraffin + Kultur wurde in frische Medien abgeimpft, und der Versuch wurde wiederholt.

	Medien	Grenzflächenspannung
24 Stunden	1/2 NB + Kultur	23,25
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	20,91
48 Stunden	1/2 NB + Kultur	12,25
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	9,45
96 Stunden	1/2 NB + Kultur	10,12
	1/2 NB + Paraffin + Kultur	6,42

Diese Erscheinung wurde unter Anwendung einer Reihe von mesophilen und thermophilen Bakterienarten einschließlich *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus acidocaldarius*, *Thermus thermophilus* und *Thermus aquaticus* reproduziert.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt den Einfluß von Kohlenwasserstoffen, in diesem Fall mit Paraffin, auf die Reduktion der Grenzflächenspannung.

Eine Kultur *Thermus aquaticus* (T. aq) wurde in die Castenholtz-Medien (Castenholtz, R. W., [1969], Bacteriol. Rev. 33, 476) eingepft. Ein Rohr eines jeden Kulturpaars wurde mit Paraffin abgedeckt. Die Kulturen wurden dann bei 70°C bebrütet, und die Grenzflächenspannung wurde unter Anwendung der Tropfenbildungsmethode gegen Hexadekan gemessen.

Kultur	Bebrütungszeit (Tage)	Grenzflächenspannung
T. aq	2	43,96
	5	45,41
	7	44,97
	20	40,28
T. aq + Paraffin	2	45,58
	5	42,34
	7	39,40
	20	19,87

Kulturen mit den niedrigsten Grenzflächenspannungen wurden in frische Medien abgeimpft und drei weiteren Zyklen der Nährstoffeinschränkung und Nährstoffzugabe unterzogen. Die Ergebnisse des vierten Zyklus der Nährstoffeinschränkung waren wie folgt:

Kultur	Bebrütungszeit (Tage)	Grenzflächenspannung
T. aq	6	35,96
	11	33,94
	28	35,98
	32	32,23
T. aq + Paraffin	6	33,34
	11	28,93
	25	8,25
	32	5,23

Beispiel 3

Dieses Beispiel betrifft Tests an einer Probe aus Formationswasser und Öl aus einer als Alton bekannten Ölquelle im Surat-Becken von Südqueensland, Australien.

Probenahmeprotokoll für Lagerstättenflüssigkeiten:

I. Proben für mikrobiologische Untersuchungen

Die Hauptziele während der Probenahme bestanden darin, eine für die Lagerstättenflüssigkeiten repräsentative Probe zu sammeln und ein Vermischen von Probe und Luft so gering wie möglich zu halten. Es wurden also Proben aus der Altonquelle von einer Probenahmestelle am Bohrlochkopf unter Anwendung des nachfolgenden Protokolls genommen.

1. Die Probe wurde mit 50ml Plasteinwegspritzen entnommen. Die Spritzen wurden vollständig mit Probe gefüllt, so daß während des Ansaugens keine Luft aufgenommen wurde.
2. Die Nadel an der Probespritze wurde durch die Gummischeidewand einer Probeflasche eingeführt, die 0,1 ml 0,1%iges Resazurin (Redoxindikator) enthielt.
3. Eine zweite Nadel (B) wurde direkt durch die Scheidewand eingeführt.
4. Es wurden Lagerstättenflüssigkeiten in die Probeflasche eingespritzt, bis sie durch die Nadel B herausspritzen. Trat dies ein, wurde Nadel B schnell entfernt. Danach wurden Spritze und Nadel entfernt.
5. Alle Proben, die über mehr als 30 Minuten nach der Injektion rosafarben blieben, wurden mit aliquoten Mengen von 0,2ml 10%iger Na₂S · 9H₂O versetzt, bis die Lösung farblos wurde.
6. Die Proben wurden unmittelbar zur Analyse ins Labor gebracht.

II. Proben für chemische Untersuchungen

Proben für die chemische Analyse wurden nach Standardmethoden genommen, z. B. nach Collins, A. G., (1975), Geochemistry of oilfield waters, Developments in science series No. 1, Elsevier Scientific Publishing Company, New York.

Ersteinschätzung der Proben:

I. Mikrobiologisch

Die Mikroorganismen in den Öl und Wasser enthaltenden Proben wurden mit Hilfe von Phasenmikroskopie und Färbemitteln, z. B. Gram-Farbstoff, visuell untersucht. Es wurde eine Vielfalt von Mikroorganismen einschließlich einer Reihe von hochmobilen Formen beobachtet. Die Arten wurden nach Unterschieden in der Morphologie und Färbekennziffern in Gruppen eingeteilt. Die vorherrschenden Formen waren zwei unterschiedliche Bazillen, von denen der erste relativ kürzer und breiter war als der zweite. Der kürzere Organismus hatte gelegentlich angeschwollene Bereiche, insbesondere in den polaren Regionen, der längere Bazillus bildete manchmal kurze Ketten oder Klumpen. Der dritte Typ von Organismus war ein kleiner grampositiver Coccus. Die Anzahl der sichtbar gemachten Organismen war proportional zu der Ölmenge in der untersuchten Probe.

II. Chemisch

Die chemische Beschaffenheit des Öllagerstättenwassers wurde mit Hilfe einer Reihe von Analysen von Wasser und Öl-Wasserproben eingeschätzt. Diese Analysen wurden unter Anwendung von Standardverfahren durchgeführt, z. B. Collins, A. G., (1975), Geochemistry of oilfield waters, Developments in science series No. 1. Elsevier Scientific Publishing Company, New York; und American Petroleum Institute (1986) ... Zu diesen Verfahren gehören die Atomabsorptionsspektrofotometrie (AAS), die Flammenfotometrie und die Anwendung von selektiven Ionenelektroden, empfohlene Praxis zur Analyse von Öllagerstättenwasser. Repräsentativ für die Analyseergebnisse waren folgende:

Analyse	mg/l	Analyse	mg/l
Natrium	350	Bicarbonat	800
Calcium	3,5	Carbonat	50
Kalium	1,5	Chlorid	115
Magnesium	1,0	Sulfat	4,5
Zink	0,2	Nitrat	0,1
Eisen	Spuren	Phosphat	Spuren
Mangan	Spuren	pH-Wert	8,4

Es wurde geschlußfolgert, daß diese Ergebnisse recht typisch für die Ergebnisse waren, die mit frischem artesischem Wasser in Unteren Kreide-Jura-Wasserschichten in dem Bereich des Suratbeckens in der Umgebung des Alton-Bohrlochs gewonnen wurden.

Formulierung von Medien für das Bakterienwachstum:

Es wurden mehrere Kohlenstoffquellen auf ihre Fähigkeit zur Förderung des mikrobiellen Wachstums in den Öl-Wasser-Proben untersucht. Dazu gehörten unterschiedliche Konzentrationen von Laktat, Acetat, Propionat, Palmitat, Benzoat, Format, Kexadecan, Hexadecan, C₄C₆C₈-Gemisch und H₂/CO₂/Acetat. Keine der untersuchten Kohlenstoffquellen förderte das mikrobielle Wachstum.

Aus diesen Ergebnissen und den Ergebnissen der chemischen Analysen der Alton-Wasserprobe wurde gefolgert, daß Nitrat und Phosphat, potentiell unentbehrliche Nährstoffe, praktisch erschöpft waren. Es wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um zu bestimmen, ob eine fortlaufende Zugabe und Verarmung an diesen Nährstoffen zur Erzeugung von oberflächenaktiven Stoffen führen würde. Gleichzeitige Untersuchungen wurden durchgeführt, um zu bestimmen, ob der Zusatz von anerkannten Stimuli des bakteriellen Wachstums wie Pepton und Hefeextrakt die Erzeugung von oberflächenaktiven Eigenschaften fördern würde. Und schließlich wurden die Medien, die potentiell wünschenswerte Kennziffern aufwiesen auf die Gewinnung von Alton-Öl aus porösem Material geprüft.

I. Anfangswachstumsmedien

Die Formulierung der Anfangswachstumsmedien basierte auf den Ergebnissen der chemischen Analysen und der früheren Beobachtung, daß Bakterien in der Lagerstätte von Alton eine Bicarbonat/Carbonat-Pufferung benötigen.

Stoffe und Methoden

125ml große Wheaton-Flaschen wurden mit 25 ml Altonöl und 75 ml der zu untersuchenden Medien gefüllt. Daraufhin wurden die Flaschen verschlossen und bedeckt. Eine sterilisierte Probe Altonöl wurde zu Vergleichszwecken in ein Medium ohne Hilfsstoff eingimpft. Die Bestandteile der Grundmedien und die Hilfs- oder Zusatzstoffe, die hinzugegeben wurden, sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Chemische Bestandteile von Flüssigkeiten der Alton-Lagerstätte

	Bestandteil	mg/l
Grundmedien:	Ammoniumnitrat	500
	Nitriolotriessigsäure	100
	Calciumchlorid (dihydratisiert)	51,3
	Magnesiumcarbonat (hydratisiert)	40
	Natriumnitrat	689
	Kaliumnitrat	103
	Dinatriumhydrogenphosphat	280
Spurenelemente:	Eisen(III)-chlorid	0,28
	Manganchlorid	2,6
	Zinkchlorid	0,24
	Borsäure	0,5
	Kupferacetat	0,02
	Natriummolybdat	0,025
andere Nährstoffe:	Nährstoff	Endkonzentration
	Natriumcarbonat	0,5 %
	Hefeextrakt	0,1 %
	Pepton (vom Rind abgeleitet)	0,1 %

Aus diesen Komponenten wurden vier Kulturmedien und eine Vergleichsprobe hergestellt. Alle Kulturmedien und die Vergleichsprobe enthielten Grundmedien und Natriumcarbonat. Die hinzugegebenen Zusatzstoffe sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: Anfangsformulierung der Wachstumsmedien

Medien	Zusatzstoff
1	Spurenelemente, Hefeextrakt, Pepton
2	Hefeextrakt, Pepton
3	Spurenelemente, Pepton
4	Pepton
Vergleichsprobe	nichts

Alle Flaschen wurden mit Hilfe von 0,5ml einer 0,5%igen Natriumsulfidlösung chemisch reduziert und die anaerobe Natur der Flaschen durch das Vorhandensein von reduziertem 0,1%igen Resazurin nachgewiesen. Die Bebrütungstemperatur wurde auf etwa 72°C eingestellt, was ungefähr der Temperatur der Alton-Lagerstätte entspricht.

Die Proben wurden wöchentlich auf Wachstum und Grenzflächenspannung beobachtet. Das Wachstum wurde halbquantitativ mit Hilfe der Mikroskopie gemessen. Die Grenzflächenspannung wurde unter Anwendung der Tropfenbildungsmethode gegen Hexadecan gemessen (Harkins, M. E., und Brown, B., [1919] J. Amer. Chem. Soc. 41, S. 499). Bei dieser Methode wird eine Probe aus einer Spritze in eine Hexadecanlösung ausgestoßen. Das Flüssigkeitsvolumen, das zur Tropfenbildung benötigt wird, wird festgestellt, und die Grenzflächenspannung wird nach Standardformeln gemessen.

Ergebnisse:

Es gab keinen signifikanten Unterschied im halbquantitativen Wachstum zwischen den Medien.

Tabelle 3: Formulierung der Wachstumsmedien

Kultur	Ausgang	Woche 1	Woche 2	Woche 3	Woche 4
Medium 1	22,9	20,1	22,4	22,4	22,5
Medium 2	24,5	20,3	23,8	21,5	21,8
Medium 3	24,3	19,3	24,8	22,5	21,5
Medium 4	24,3	19,4	24,1	21,5	19,1
Medium (ohne Öl)	29,3				

Dieses Muster entspricht einem nährstoffeingeschränkten Zustand nach der Anfangsimpfung (Verzögerungsphase, Woche 1) mit anschließender aktiver Wachstumsperiode (Exponentialphase, Woche 2). Ein weiterer nährstoffeingeschränkter Zustand tritt bei nachfolgender Wucherung auf (stationäre Phase, Wochen 3 und 4). Die Medien 1 und 2 waren sehr reiche Medien. Folglich gab es bei diesen Medien nur eine partielle Nährstoffverarmung.

Schlußfolgerung:

1. Die Zugabe von Hefeextrakt war in diesem Zeitrahmen für eine Reduzierung der Grenzflächenspannung schädlich.
2. Die Zugabe der Spurenelementlösung hat weder das mikrobielle Wachstum noch eine Reduzierung der Grenzflächenspannung gefördert.

Im Ergebnis dieser Versuche wurde das Medium 4 für Ölgewinnungsexperimente gewählt.

Ölgewinnung aus Sandpackungen

Die Gewinnung von Restöl aus Sandpackungen wurde wie folgt untersucht:

Stoffe:

Sand	May & Baker, Charge MX6210, mit Säure gewaschen, mittelfein, 10 Stunden lang bei 170 °C sterilisiert, Korngröße: nicht mehr als 35% passieren ein 300-Mikrometer-Sieb, und nicht mehr als 20% passieren ein 150-Mikrometer-Sieb
Sand/Öl	5 ml Öl pro 34 g Sand
Medium	Medium 4 von oben
Tesatrohre	Pyrex 9827
Dichtungen	Zwischendichtungen Nr. 33 + Kabelabbindung

Methoden:**1. Sand/Öl-Gemisch**

Sand und Öl wurden in einer Charge bei Anwendung eines Verhältnisses von 5 ml Öl zu 34 g Sand vermischt. Dieses Verhältnis von Sand:Öl ist zuvor dadurch bestimmt worden, indem so lange Wasser in den Sand eingepreßt wurde, bis kein weiteres Restöl mehr gewonnen wurde. Die Rohre mit dem Sand/Öl-Gemisch wurden unter Anwendung eines 10 Minuten langen Ultraschallbades gefüllt.

2. Das Masseäquivalent von 5 ml Öl und 34 g Sand/Öl-Gemisch wurde in jedes Rohr gegeben. Dazu wurden 22 ml von Medium 4 mit und ohne Carbonat in jedes Rohr gefüllt. Die Rohre wurden verschlossen und die Deckel mit einem Band gesichert.

3. Alle Rohre wurden in einem Heißluftofen bei 72 °C bebrütet.

4. Die aus den Sandpackungen gewonnene Ölmenge wurde durch die Massedifferenz des Rohres nach Entnahme jeglichen Öls auf der Oberfläche des Wassers mit einer Spritze bestimmt.

5. Bei Abschluß des Versuchs wurde die in dem Sand zurückgebliebene Menge Öl durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel bestehend zu 87% aus Chloroform und zu 13% aus Methanol in einem Soxhlet-Apparat nachgewiesen.

Ergebnisse:**Tabelle 4:** Ölgewinnung aus Sandpackungen

Gemisch	Woche 3	Woche 6	Woche 9	Gesamt	Gewinnung in %
Medium	0,775	0,559	0,231	1,566	36,4
SDS	1,541	0,029	0,011	1,579	36,7

Diskussion:

Da die mikrobiologische Förderung der Ölgewinnung bei Anwendung des Mediums 4 der entsprach, die unter Anwendung eines kommerziellen oberflächenaktiven Stoffes erreicht wird, wurde dieses Medium zur Endprüfung angenommen.

Hochdruck- und Hochtemperaturversuche

Die Endphase des Vorexperimentierens bestand in der Analysierung der Ölgewinnung unter simulierten Bedingungen der Alton-Lagerstätte.

Stoffe und Methoden:

Die Gewinnung von Restöl unter Bedingungen, wie sie in Alton vorherrschen, wurde unter Anwendung einer speziell für diesen Zweck konstruierten Apparatur geprüft. Sie besteht aus einem Metallrohr in einem Wassermantel. Das Rohr wurde mit porösem Material und Probe gefüllt und dann verschlossen. Die Temperatur wird durch ein Kreislaufsystem aufrechterhalten, in dem H₂O durch ein Silikonölbad und um den Wassermantel des Kerns herum gepumpt wird. Die Temperatur wird durch einen Thermostaten bei 73 °C geregelt. Der Anfangsdruck von ungefähr 5000 kPa wird durch eine Haskell-Hydraulikpumpe erzeugt.

1. Das oben beschriebene Öl und Sand wurden vermischt, bis ein Ölüberschuß vorhanden war. Dieses Gemisch wurde abtropfen gelassen und in eine Säule aus rostfreiem Stahl gegeben. Die Säule aus rostfreiem Stahl wurde dann in den Kern der Hochdruck/Hochtemperaturzelle gegeben. Die Säule wurde nun unter Druck gesetzt und auf Temperatur gebracht.
2. Nach Äquilibration der mit Sand und Öl gefüllten Säule wurde diese in regelmäßigen Abständen mit Wasser geflutet. Dieser Prozeß wurde so lange wiederholt, bis kein weiteres Öl aus der Säule gewonnen wurde.
3. Medium 4, das so eingestellt worden war, daß es die in der Alton-Lagerstätte herrschenden chemischen Gleichgewichte widerspiegelte, wurde so lange in die Säule eingeführt, bis es das Wasser verdrängte. Die Säule wurde dann verschlossen und auf der entsprechenden Temperatur und Druck gehalten.
4. Der Säule wurden Proben entnommen, und die Ölabgabe wurde überwacht. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Nährstoffstatus der Bakterien geprüft, und je nach Ergebnis wurde eine Nährstoffüberflutung wiederholt oder zurückgehalten.
5. Wenn während dieses Prozesses Restöl nicht verdrängt wurde, wurde die Säule mit einer angereicherten Kultur von Bakterien aus der Alton-Lagerstätte geimpft, die im Labor nährstoffmäßig verarmt worden war. Die Säule wurde entspannt, und die Schritte 4 und 5 wurden so lange wiederholt, bis kein weiteres Restöl zurückgewonnen werden konnte.

Medien:

Das bei diesem Versuch verwendete Medium bestand aus Arbeitswasser aus der Alton-Lagerstätte, das durch die nachfolgenden Chemikalien ergänzt wurde:

	Chemikalie	g/1000 l
Sol ⁿ A (Lösung A)	Nitritotriessigsäure	100
	Na ₂ HPO ₄	280
	NH ₄ NO ₃	1 087
	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	51
	MgCO ₃	40
	NaNO ₃	69
	KNO ₃	103
	Pepton	1 000
Sol ⁿ B (Lösung B)	NaHCO ₃	3 000

Lösung A und Lösung B werden zusammengemischt und dann entweder mit konzentrierter Salzsäure oder mit Magnesiumcarbonat auf einen pH-Wert von 8,4 eingestellt. Danach wird das Pepton hinzugegeben. Dieses Medium wird filtersterilisiert und auf 73°C vorehitzt, bevor es in die Kolonne eingepreßt wird.

Ergebnis:

Das Sand/Öl-Gemisch bestand aus 751 g Sand und 123 ml Öl. Während des Einpressens von Wasser wurden 98 ml Öl gewonnen. Nach 2 Wochen wurden Nährstoffe eingepreßt.

Tabelle 5: Ölgewinnung aus dem Lagerstättensimulator

	Woche 1	Woche 2	Woche 3
Grenzflächenspannung	18,5	12,8	17,1
pH-Wert	9,32	9,45	8,86
gewonnenes Öl (ml)	1,5	3,4	1,1

in der Säule verbleibendes Gesamtöl: 123 - 98 = 25 ml
 rückgewonnenes Öl: 6 ml
 gewonnenes zusätzliches Restöl in %: 24 %

Beispiel 4a

Nachfolgend sind die Ergebnisse eines Vergleichfeldversuchs (d. h. Arbeitswasser ohne Nährstoffe) dargestellt. Der Feldversuch wurde am Bohrloch Alton-3 in Queensland, Australien, durchgeführt. Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt (Figur 1) und zeigen eindeutig, daß nach der Stilllegung im September 1988 Arbeitswasser allein zu keiner gesteigerten Ölgewinnung geführt hat.

Beispiel 4b

Es wurde ein Feldversuch durchgeführt, der unten umrissen ist und Arbeitswasser plus Nährstoffe einschloß. Die Ergebnisse sind in Figur 2 dargestellt.

Dem Bohrloch wurde allgemein gepuffertes Arbeitswasser mit den in Beispiel 3 angegebenen Nährstoffen zugeführt. Das Bohrloch wurde für einen Zeitraum von etwa drei Wochen stillgelegt, d. h. geschlossen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Bohrloch wieder für die Produktion geöffnet und auf die Ölproduktion hin eingeschätzt.

1. Einspritzprogramm

(a) Bohrlochstatus

Förderbalkenpumpe
 Produktionsverrohrung: 7 Zoll Außendurchmesser
 (kompl. Bohreinrichtung)
 von unten nach oben: 2 jts 26 # J-55
 37 jts 29 # N-80
 43 jts 23 # S-95
 67 jts 26 # J-55
 Produktionsrohre: 2-7/8 Zoll, 6,5 ppf,
 EUE Verb., Sorte J-55
 geschlitzter Liner: 6032 bis 6063 Fuß RKB
 6073 bis 6104 Fuß RKB
 Gesamtausfülltiefe: 6109 Fuß RKB

(b) Programm

- 1.0 Ring in Stellung schieben, d. h. zum Bohrpunkt, und aufbauen. Totpumpleitung auf Ringrohrseite installieren. Mit Hilfe von Bohrlochwasser gut totpumpen.
- 2.0 Pumpe heruntersetzen. Pumpgestängerohr ausbauen.
- 3.0 Eruptionskreuz herunterschrauben. BOP's c/w 2-7/8 Zoll Rohrbacken installieren.
- 4.0 Tubing-Ankerfänger und RIH mit 2-7/8 Zoll Strangschwanz PBDT abnehmen, um Vorhandensein oder Fehlen von Füllung am Boden zu bestätigen.
 Beachte: BHA-Komplettierung von der letzten Neukomplettierung ist wie folgt (von unten nach oben):

	Länge (Fuß)	obere Einstellung bei (Fuß RKB)
Gasanker, Außendurchmesser 3 Zoll	25,6	5 972,03
Pumpensitznippel	1,56	5 970,47
2-7/8 Zoll x 7 Zoll TAC	2,56	5 967,91
190 jts, 7-7/7 Zoll Tubing	5 953,31	14,60

Komplettierung abgesetzt bei 5997,64 Fuß RKB

- 5.0 PBDT bei oder unterhalb des unteren Schusses markiert, POOH mit Komplettierungsstrang. Außerhalb des Bohrlochs verlaschen.
- 6.0 RIH mit 7 Zoll RTTS an 2-7/8 Zoll Rohrarbeitsstrang c/w 2 Verbindungen bzw. Längen von 2-7/8 Zoll Rohrstinger unterhalb von RTTS. Unterteil von Stinger an oberem Schuß absetzen.
- 7.0 Tubing darüber kreisen lassen, um Wasser zu mischen (etwa 35 Barrel). RTTS einstellen. Beginn Einspritzflüssigkeitsplan wie folgt:
 etwa 53 Barrel Mischwasser (Nährstofflösung)
 etwa 35 Barrel ergaben Wasserverdrängung

Anmerkungen:

- (i) Flüssigkeitseinspritzung bei 0,5 Barrel/Minute bei 2 200 psig
 - (ii) Eine Gesamtmenge von 15 000 Litern (94,3 Barrel) Nährstofflösung wurde hergestellt. Unter Berücksichtigung von 7 % Behälterboden ergab dies eine pumpbare Menge von etwa 86 Barrel. 25 Barrel wurden eingespritzt, während das Nährstoffgemisch optimiert wurde, der Rest wurde nach 9-12stündigem Einfluß der Atmosphäre und nachfolgender pH-Wert-Einstellung über etwa 3 Stunden eingespritzt.
 - (iii) Die gesamte in die Formation eingespritzte Flüssigkeit wurde durch 28 und 10 Mikrometer Filter gefiltert.
- 8.0 Packer und POOH abnehmen.
 - 9.0 Bohrloch nach vorheriger fertiger Bohranlage wieder komplettieren.
 10. Herunterschrauben von BOP's. N/U Eruptionskreuz.
 11. Bohrpunkt abbauen und abtransportieren.
 12. Pumpgestängerohr wieder einbauen. Pumpe in Abstand bringen und in PSN absetzen. Sonde auf Pumpe bringen.

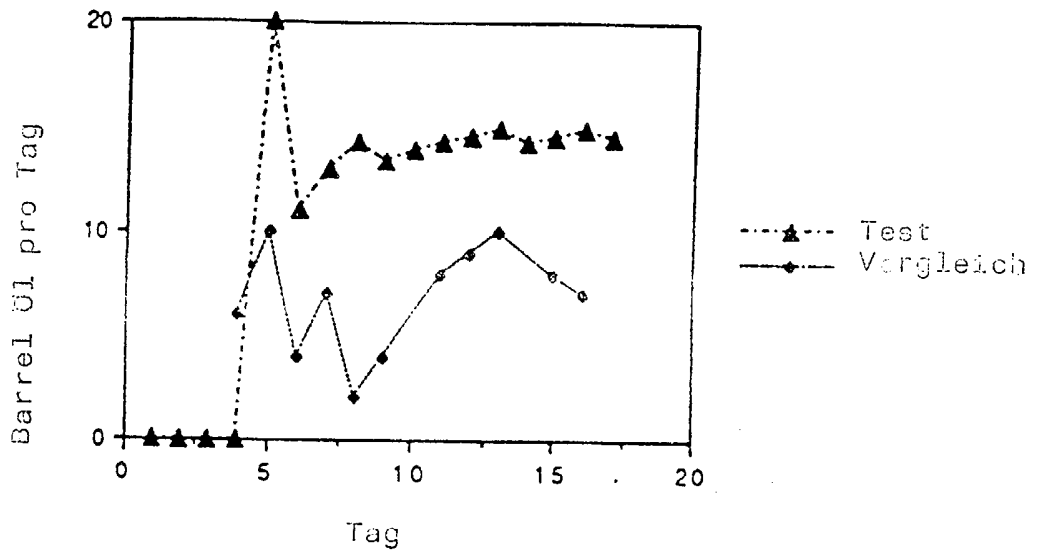
2. Ergebnisse

Absperrung erfolgte am 26. Januar 1989, am 17. Februar 1989 erfolgte Aussperrung.
 Folgende Ergebnisse wurden gewonnen.

Datum	17/2	18/2	19/2	20/2	21/2	22/2	23/2	24/2	25/2	26/2	27/2	23/2	1/3
Bruttobarrel/Tag	156	140	156	143	143	129	128	129	122	120	120	117	116
Öl	-	-	-	-	20	11	13	14,2	13,3	13,4	14,2	14,5	14,9

Die Ergebnisse zeigen deutlich eine gesteigerte Gewinnung von Öl aus der Lagerstätte.
 Die beschriebene Anordnung ist lediglich zur Erklärung vorgebracht, und viele Modifikationen sind möglich, ohne vom Geist und Umfang der Erfindung abzuweichen, die jedes hierin beschriebene neue Merkmal und Kombination von neuen Merkmalen einschließt.

Daten vom Versuch Alton-3



FIGUR 2