



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 1001866

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 03.07.78 (21) 2632147/22-03

(23) Приоритет - (32) 25.07.77

(31) 77 23008 (33) Франция

Опубликовано 28.02.83. Бюллетень № 8

Дата опубликования описания 28.02.83

(51) М. Кл.³

E 21 B 43/22

(53) УДК 622.276.
.43(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Даниель Баллерини, Одиль Шоде, Ги Шовето (Франция),
Норбер Колер (Бельгия) и Жан-Поль Вандекастель (Франция)

(71) Заявители

Иностранные фирмы
'Энститю Франсэ дю Петроль' и 'Рон-Пуленк Эндюстри'
(Франция)

(54) СОСТАВ ДЛЯ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ

1

Изобретение относится к добыче нефти из нефтяных месторождений, в частности к способам разработки с использованием вытесняющих агентов, включающих биополимеры.

Известен состав для вытеснения нефти на основе биополимера, используемого в твердой форме [1].

Недостатком данного состава являются неудовлетворительные фильтрационные свойства состава и нестабильность в пластовых условиях.

Известен состав для вытеснения нефти, включающий раствор полисахарида и добавку [2].

Недостатком известного состава являются низкие фильтрационные свойства.

Цель изобретения - повышение фильтрационных свойств состава.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве раствора полисахарида используют фильтрат культуральной жидкости микроорганизма *Xanthomonas campestris*, производящего полисахарид, а в качестве добавки - бактерицидный агент, компоненты взяты при следующих количественных соотношениях, вес.ч.:

2

Фильтрат культуральной жидкости 100
Бактерицидный агент 0,001-0,2

В качестве бактерицидного агента используют азид натрия или смесь 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она и 2-метил-4-изотиазолин-3-она в количестве 0,001-0,1 вес.ч.

В состав вводят ферментационную среду, подвергнутую простой физической обработке для удаления большей части присутствующих клеток (очистки) фильтрованием или центрифугированием, за исключением любой обработки для выделения осадком. Обработанные таким путем среды, добавленные к бактерициду, показали отличные свойства фильтрации как при сильном, так и слабом градиенте давления.

Ферментативные или химические обработки для очистки не позволяют получать хорошие результаты.

Состав для вытеснения нефти может использоваться один или в сочетании с закачкой растворов поверхностно-активных веществ или как под-

вижный буфер вслед за закачкой микцеллярных эмульсий.

Приготовление ферментационных сред осуществляют ферментацией по известным методам. Наиболее подходящим микроорганизмом является *Xanthomonas campestris*. Прерывают ферментацию, когда достигают достаточной концентрации биополимера в растворе, что легко определяется измерением вязкости, затем отделяют клетки микроорганизмов способами твердого, жидкого фракционирования, как например, фильтрованием через слои диатомовой земли или калиброванный фильтр, например, типа Миллипора. Предпочитают фильтрующие поверхности или фильтрующие агенты, имеющие средний диаметр пор, равный или ниже 3 мк, преимущественно ниже 1 мк. Предпочитаемый вариант исполнения заключается в реализации этого фракционирования центрифугированием, в частности с 4000 г, преимущественно с 6000-60000 г. Было установлено, что растворы, полученные ультрацентрифугированием, имеют более низкую тенденцию к забиванию пористой среды, еще более низкую, чем полученную простым фильтрованием.

Раствор биополимера преимущественно стабилизируется против возможного бактериального разложения добавлением таких бактерицидов, как азид натрия, формальдегид, щелочные соли хлорфенолов, как продаваемые фирмой "Рон-Пуленк" под маркой Криптожил, некоторые соли ртути, как например, тиосалицилаты этилртути, соли фенолртути (например, ацетат, борат, нитрат) хлоргексидин, 1,2-бензизотиазолон, продаваемый фирмой "Империл Кемикл Индастрис" под маркой Проксель АБ Пейт, 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он и 2-метил-4-изотиазолин-3-он, продаваемые фирмой "Ром и Хаас" под маркой Катон и т.д. Предпочитаемый вариант изобретения заключается в стабилизации суспензии, очищении клеточных остатков добавлением азид натрия (NaN_3), используемого из расчета, например, от 10 до 2000 вес.ч. на миллион (ппм), преимущественно от 100 до 1000 ппм. Другой предпочитаемый вариант реализации заключается в использовании Катона в предпочитаемом количестве от 10 до 1000 ппм. Было установлено, хотя это еще не может быть объяснено, что эти два соединения имеют не только защитное бактерицидное действие, то также оказывают прямое воздействие на способность сред проходить через пористую среду. Это действие не получалось при такой высокой степени с обычными бактерицидами.

В частности, если некоторые бактерициды оказываются эквивалентными, когда они испытываются на поверхности, наблюдают их различное поведение в присутствии бактерий месторождения, в контакте с элементами этого месторождения (камень, вода, нефть).

Раствор биополимера может храниться в резервуарах на складе и транспортироваться до скважины любым подходящим средством.

Раствор биополимера может доводиться до требуемой концентрации или вязкости разбавлением при помощи воды месторождения или введением раствора. Полезные концентрации биополимера обычно составляют 0,005 и 1,0 вес.%, преимущественно 0,05-0,25 вес.%. Подобные концентрации обеспечивают в воде, содержащей изменяемые количества солей вязкость, по меньшей мере 2 сП при температуре пласта, но в некоторых случаях могут преимущественно использоваться вязкости порядка 30 сП или больше. Подобные вязкости обычно достаточны для обеспечения эффективного снижения подвижности впрыскиваемой воды. Если необходимо, можно подгонять pH раствора биополимера к pH равновесия с образованием и контролируемым содержанием кислорода.

Обработанный таким путем раствор биополимера может затем подаваться насосом в нефтяной пласт через одну или несколько нагнетательных скважин обычным образом.

Испытание по вытеканию проводят следующим образом.

Чтобы обнаружить явление забивания в условиях месторождения раствор биополимера, приготовленный в стандартных условиях, сначала очищается фильтрованием при постоянной нагрузке 1 кг/см^2 на 3 фильтрах Миллипор (фирмы "Миллипор Фильтр Корпорейшн", Бедфорд, Масс., США) 3μ и диаметром 142 мм, затем на фильтре Миллипор $0,8 \mu$ такого же размера. Раствор биополимера освобождается почти от всех бактериальных остатков и следовательно, совершенно прозрачный.

Затем при помощи насоса вводят с постоянной скоростью этот очищенный раствор через фильтр Миллипор с диаметром пор выше $0,8 \mu$. Это введение производят со скоростями, соответствующими тем скоростям, которые встречаются внутри пласта. При помощи дифференциального датчика давления регистрируют в зависимости от времени потери загрузки и фильтра. В случае необходимости может измеряться вязкость различных фракций на входе и выходе фильтра.

Параллельно с этим испытанием по вытеканию можно осуществить введение такого же биополимера, очищенного вышеописанным способом, в пористую среду с диаметром пор, который можно сравнить с диаметром используемого фильтра Миллипор. Производят также измерение потерь напора на входе и на выходе из этой пористой среды и делают вывод о способности к забиванию различных растворов полисахарида.

Все результаты по вытеканию, а также сравнительного испытания по введению в пористую среду выражены в снижении определяемой подвижности R_M

$$R_M = \frac{k_{\text{воды растворения}} \eta_{\text{раствора биополимера}}}{k_{\text{раствора биополимера}} \eta_{\text{воды растворения}}}$$

где k — проницаемость фильтра или соответствующей жидкой пористой среды, д;

η — вязкость этих же жидкостей, сП.

На практике показано, что R_M соответствует расходу, указанному по отношению к потерям напора через фильтр или пористую среду раствора полисахарида, с одной стороны, и воды растворения, с другой стороны, при одинаковых условиях рН и температуры.

На фиг.1 и 2 показана зависимость величин снижения подвижности R_M от объема V , выраженного в см³, от раствора полисахарида, вводимого через фильтр Миллипор, согласно примерам 1 — 6, приведенным ниже, из которых примеры 3 и 6 характеризуют предлагаемый состав, а примеры 1, 2, 4, 5 даны в качестве сравнения.

Пример 1. Коммерческий полисахарид в порошке (Келзан MF), продаваемый фирмой "Келко" и синтезируемый действием микроорганизма *Xanthomonas campestris* на углеводы, диспергируется обычным методом в рассоле, содержащем 5 г NaCl на литр при рН 8, предварительно отфильтрованным на фильтре Миллипор 0,22 μ . Концентрация полисахарида в этом растворе доводится до 400 ппм разбавлением при помощи этого же предварительно отфильтрованного рассола, поддерживают раствор в состоянии покоя в атмосфере азота в течение 24 ч в соответствующем резервуаре.

Потом производят фильтрование при нагрузке 1 кг/см² этого раствора, на первую очередь, на 3 фильтрах Миллипор 3 μ и диаметром 142 мм, а затем на фильтре Миллипор 0,8 μ и с таким же диаметром. Эта обработка очисткой имеет целью освобож-

дение раствора от бактериальных остатков.

Затем указанный раствор вводится при помощи насоса при постоянном расходе, соответствующем повышению на 0,25 м/день, через фильтр Миллипор 3,0 и диаметром 47 мм, и содержащее в носителе фильтра поддерживается при постоянной температуре 30°С. Измеряют потери нагрузки на входе и выходе из фильтра с течением времени и выводят кривую снижения подвижности R_M в зависимости от вводимого объема V (кривая 1, фиг.1). Установлено, что R_M повышается очень быстро с вводимым объемом и достигает величин порядка 850 и 1360 на 100 и 200 см³ вводимого раствора.

Раствор, идентичный предыдущему, готовят и предварительно отфильтровывают в таких же условиях, которые описаны выше, и содержит бактерицид (азид натрия с 0,04 вес.%), его вводят при постоянной скорости 0,05 м/день в керн песчаника Фонтебло длиной 2 см и диаметром 5 см, проницаемость воды составляет приблизительно 45 миллидарси, пористость 9%. Измеряют развитие потерь напора на концах этого керна и делают вывод о снижении подвижности R_M . Установлено, что это снижение подвижности очень быстро возрастает в зависимости от числа объемов пор (V_p) вводимого раствора Келзана с относительной вязкостью 2,1 (табл.1).

Раствор Келзана МГ, освобожденный от бактериальных остатков, забивает одновременно фильтр Миллипор 3 μ и среду сравниваемой проницаемости. Это забивание имеет место несмотря на предварительную очистку раствора полисахарида пропусканием при сильном давлении через 3 фильтра Миллипор 3 и фильтр 0,8 μ .

Пример 2. Испытание по введению на фильтрах Миллипор применялось в экспериментальных условиях, идентичных условиям примера 1 с Ксанфлором, полисахаридом в порошке, используемом на месторождении и применяемом фирмой "Ксанко, нефтяной отдел фирмы "Келко".

Установлено (фиг.1, кривая 2), что снижение подвижности возрастает с вводимым объемом и достигает величины порядка R_M 300 и 400 из 100 и 200 см³ раствора, вводимого с постоянной скоростью 0,25 м/день через фильтр Миллипор 3 μ .

Пример 3. Готовят ферментацией раствор биополимера типа Ксантана, используя *Xanthomonas campestris* штамм/NRR6 в 1459, полученный из U.S.D.A. (Департамента сельского хозяйства США). Используют питатель-

ную среду, имеющую следующий состав, г/л:

Пептон	4
Дрожжевой экстракт	3
Мальцэкстракт	3
K_2HPO_4	5
$MgSO_4$	0,5
Глюкоза	30
Дистиллированная вода	До 1 л (дополняется).

Штамм *Xanthomonas campestris* сначала выращивается в трубках с агар-агаром (питательная среда плюс агар-агар с 1 вес.%) в течение нескольких дней при 30°C. При помощи подобной трубки засевают колбу Фернбаха, содержащую 250 мл стерилизованной среды, и перемешивают в течение 72 ч на переменной мешалке при 30°C. По истечении указанного времени концентрация бактериальных клеток составляет приблизительно 3 г/л (сухой вес). Отделяют более значительную часть клеток центрифугированием при нагрузке 30000 г (20 мин при 5°C). Вязкость раствора, измеренного при помощи вискозиметра Брукфильда типа LVT (25°C, 30 об/мин, модуль 4), составляет 390 сП. Концентрация соответствующего полисахарида, измеренная взвешиванием после осаждения, промывки, затем сушки, составляет приблизительно 1,4 г/л. Потом добавляют 0,04 вес.% (объем азид натрия к раствору) и разбавляют в рассоле, дисциллированной воде плюс 5 г/л NaCl, чтобы содержание полисахарида было приблизительно 400 ппм и вязкость приблизительно 2 сП.

Как и для примера 1, производят затем очистку этого сырого раствора биополимера пропусканием, в первую очередь, через 3 фильтра Миллипор 3μ и затем через фильтр Миллипор 0,8μ при постоянном давлении 1 кг/см².

Потом производят введение этого раствора при помощи насоса из расчета, соответствующего постоянно скорости циркуляции 0,25 м/день, через фильтр Миллипор 3μ, экспериментальная схема такая же, как схема примера 1.

Измеряют потери загрузки на входе и выходе фильтра в зависимости от времени и составляют кривую снижения R_M зависимости от вводимого объема V (кривая 3, фиг. 1 и 2). Установлено, что R_M остается постоянным в зависимости от вводимого объема и это несмотря на относительно более высокий вводимый объем, чем в опытах 1 и 2.

Прямое использование ферментационной среды, предварительно очи-

щенного и стабилизированного при помощи эффективного бактерицида, но без выделения полисахарида в форме порошка, не дает, следовательно, повода к забиванию фильтра Миллипор 3μ.

Пример 4. Во фракции ферментационного раствора, полученной в примере 3, или в новом ферментационном растворе, приготовленном в условиях этого примера и освобожденном от максимальной части клеток центрифугированием, отделяют биополимер, добавляя чистый метанол таким образом, чтобы его концентрация в конечной смеси была приблизительно 50 вес.%. Полученный таким образом осадок фильтруется, затем промывается чистым метанолом. Выделенный полисахарид затем снова растворяется в растворе с 5 г/л NaCl при концентрации 400 ппм и подвергается испытанию на вытекание при постоянном расходе через фильтр Миллипор 3. Получают кривую 4 (фиг. 2), которая показывает постоянное повышение уменьшения подвижности R_M в зависимости от объема V вводимого раствора. $R_M = 2000$ на 480 см³ вводимого раствора.

Пример 5. Другая фракция полисахарида, полученного в примере 3, сушится в сушильном шкафу (60°C) в течение 16 ч. Полученный продукт затем снова растворяется и доводится до концентрации 400 ппм в растворе с 5 г/л NaCl. Подвергают полученный раствор испытанию на вытекание при постоянном расходе через фильтр Миллипор 3μ и получают кривую 5 (фиг. 2), которая также показывает постоянное повышение R_M . Получают, например, величину R_M , равную приблизительно 200 на 600 см³ вводимого раствора.

Пример 6. Готовят раствор такого же биополимера, как в примере 3, но более концентрированный. Для этого культивируют *Xanthomonas campestris* (штамм NRR 4 в 1459), как в примере 3, в колбах Фернбаха. Затем используют эти колбы (2 колбы по 250 мл) для посева в ферментер с полезным объемом 3 л, снабженный для работы стерильной азрированной средой и снабженный также системами регулирования pH и температуры. Скорость перемещения составляет 1100 об/мин, расход воздуха 0,5 V_M (объем воздуха/объем реактора/мин), температура 30°C. Величина pH поддерживается при 6,5 автоматическим добавлением нормального раствора KOH. Добавляют также после некоторого времени ферментации дополнительную глюкозу, вводя ее постепенно в раствор при помощи насоса. Все-

го использовалось для ферментации 50 г/л глюкозы. Результаты, соответствующие этой ферментации, приведены в табл.2.

По истечении 70 ч вязкость всегда измерялась вискозиметром Брукфильда при таких же условиях, как описано выше, она составляла 10700 сП в соответствии с концентрацией биополимера, всегда измерялась взвешиванием после осаждения, промывки и сушки и составляла 22,8 г/л.

Ферментационная среда, после центрифугирования при 30000 г (20 мин при 5°С) и добавления 0,04 вес.% на один объем азид натрия, доводилась разбавлением до условий вязкости, близких к условиям примера 3, затем обрабатывалась и испытывалась, как указано в этом примере. Получают кривую 6 (фиг.2), которая практически не показывает забивания после подачи 600 см³ вводимого раствора из фильтра Миллипор 3μ.

Другая часть этого ферментационного фильтрата, освобожденного от клеточных остатков центрифугированием при 30000 г (20 мин при 5°С) также доводилась разбавлением до

вязкости, близкой к вязкости предыдущих примеров, затем очищалась, как в примере 1, пропусканием при давлении 1 кг/см² через 3 фильтра 3μ, затем через фильтр 0,8μ.

- 5 Этот раствор, содержащий бактерицид (азид натрия, 0,04 вес.% объем), вводился при постоянной скорости 0,05 м/день в керн песчаника Фонтебло, идентичный примеру 1. Измеряют прогрессирование потерь напора на концах этого керна и делают вывод о развитии снижения подвижности R_м. Установлено, что это снижение подвижности медленно возрастает в зависимости от числа объемов пор вводимого фильтрата культуральной жидкости с относительной вязкостью ≈ 2 (табл.3), чтобы в конце стабилизироваться до величины R_м, которая немного ниже 4 на более 170 вводимых объемов пор.

- 10
- 15
- 20
- 25
- Сравнивая результаты табл. 3 с результатом табл. 1, было установлено, что ферментационная среда, центрифугированная и защищенная эффективным бактерицидом, забивает пористую среду значительно меньше, чем коммерческий продукт в порошке, используемый в таких условиях.

Таблица 1

Объемы пор (V _p), см ³	0,8	11,2	15,4	26,5	32,4	41,7	47	58,2	73	79	103	118
Снижение подвижности (R _м)	1,69	4,03	4,29	4,9	5,2	7,3	8,7	14,8	18,1	20,9	28,7	30,7

Таблица 2

Время ферментации, ч	Сухой вес клеточек, г·л ⁻¹	Сухой вес биополимера, г·л ⁻¹	Вязкость, сП
0	0,9	-	-
20	4,6	-	600
27	4,6	6,5	1200
44	6,4	10,8	3600
51	6,3	17,0	4300
70	6,1	22,8	10700

Таблица 3

Объем пор (V _p), см ³	1	2,4	5,2	15,0	23,0	30,5	60,8	81,4	99,7	127	173
Снижение подвижности (R _м)	2,33	2,44	2,50	2,84	2,95	3,18	3,75	3,81	3,86	3,92	3,92

Формула изобретения

1. Состав для вытеснения нефти, включающий раствор полисахарида и добавку, отличающийся тем, что, с целью повышения фильтрационных свойств состава, в качестве раствора полисахарида используют фильтрат культуральной жидкости микроорганизма *Xanthomonas campestris*, производящего полисахарид, а в качестве добавки - бактерицидный агент, причем компоненты взяты в следующих количественных соотношениях, вес.ч.:

Фильтрат культуральной жидкости	100
Бактерицидный агент	0,001-0,2

5

10

15

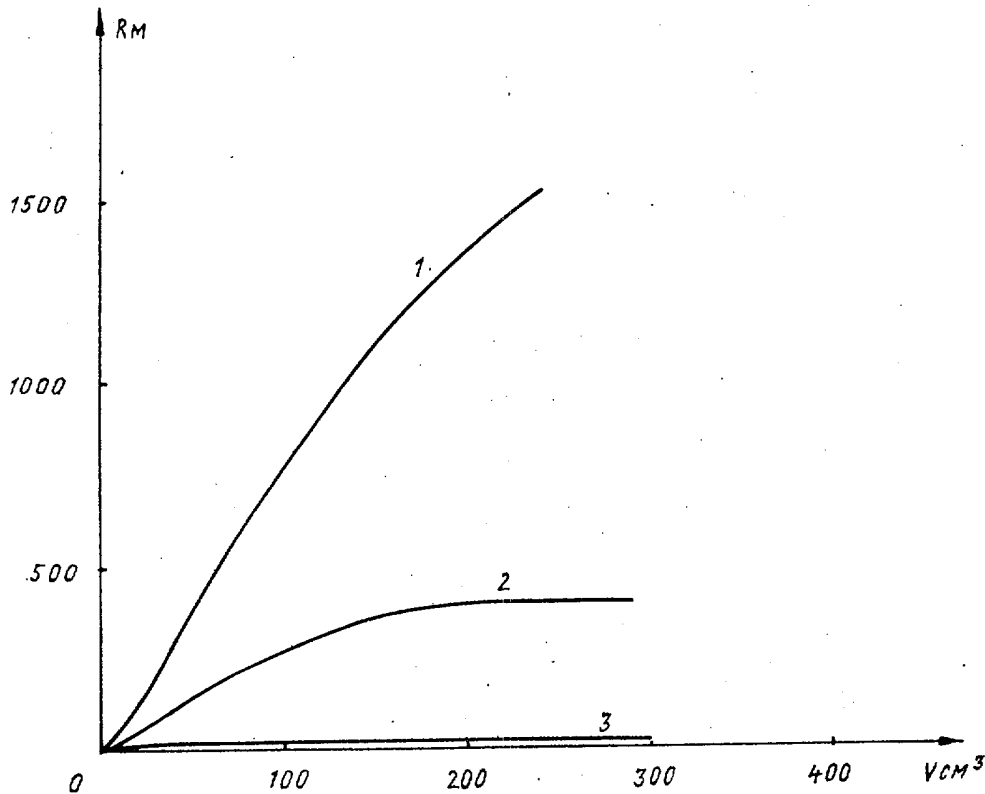
2. Состав по п. 1, отличающийся тем, что в качестве бактерицидного агента используют азид натрия.

3. Состав по п. 1, отличающийся тем, что в качестве бактерицидного агента используют смесь 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он и 2-метил-4-изотиазолин-3-он в количестве 0,001-0,1 вес.ч.

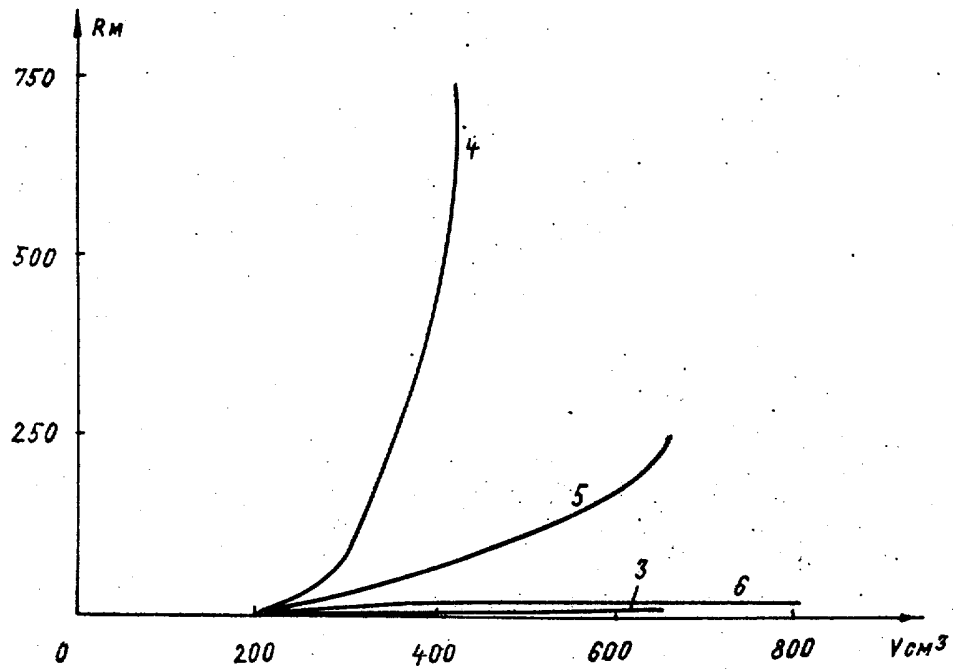
Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3766983, кл.166-274, опублик. 23.10.73.

2. Патент США № 3532166, кл.166-274, опублик. 06.10.70.



Фиг.1



Фиг. 2

Редактор В. Пилипенко Составитель А. Звездина Корректор М. Демчик
 Техред А. Бабинец

Заказ 1469/79 Тираж 601 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4