



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.XII.1966 (P 118 025)

Pierwszeństwo: 17.XII.1965 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 31.V.1969

Kl. 5 a, 43/22

MKP E 21 b

43/22

UKD 622.245.544

Współtwórcy wynalazku: John A. Davis, William J. Kunzman

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

Emulsja do wydobywania ropy naftowej z roponośnych formacji

1

Przedmiotem wynalazku jest emulsja do wydobywania ropy naftowej z roponośnych formacji za pomocą tłoczenia tej emulsji przez formację, której temperatura jest wyższa niż około 27°C.

Zapotrzebowanie na emulsje trwałe na dużych głębokościach i w podwyższonej temperaturze datuje się od czasu, kiedy stwierdzono, że emulsje, a zwłaszcza zewnętrzne emulsje olejowe, mogą stanowić skuteczny środek do zalewania złóż przy wydobywaniu ropy naftowej.

Wiadomo, że małe ilości soli kwasów i zasad podwyższają trwałość struktury emulsji natomiast większe ilości soli niszczą struktury emulsji oleju w wodzie lub wody w oleju w widoczny sposób. Obecnie stwierdzono, że wprowadzenie soli, kwasów i/lub zasad do emulsji olejowej zewnętrznej stanowi jeden z tanich sposobów zwiększania trwałości emulsji w wysokiej temperaturze. Te dodatki zwane są dalej „jonowymi dodatkami”. Stwierdzono także, że ilość dodatków jonowych, wymagana do utrwalenia danej emulsji w wysokiej temperaturze, przeważnie niszczy te emulsje w niższej temperaturze.

Zjawisko to jest przedstawione graficznie na wykresie, który pokazuje wpływ soli na termiczną trwałość emulsji, składającej się w stosunku wagowym z 55,9% nafty, 10,6% sulfonianu powierzchniowo czynnego, 3,5% izopropanolu i 30% wody. Będący w sprzedaży sulfonian zawiera 62% czy-

2

stego środka powierzchniowo czynnego. Jak wykazano na wykresie, mikroemulsja zawierająca w stosunku wagowym 4% siarczanu sodu (w odniesieniu do czystego sulfonianu powierzchniowo czynnego) jest nietrwała w temperaturze poniżej 24°C, gdyż wydziela się faza podobna do wody.

Gdy ciecz zostaje podgrzana do temperatury powyżej 24°C, wówczas układ staje się jednofazowy i trwały aż do osiągnięcia temperatury około 49°C. Powyżej tej temperatury ciecz rozdziela się i tworzy się górna faza podobna do węglowodoru. Takie samo zjawisko można zaobserwować przy zastosowaniu 10% soli, z tą różnicą, że przy tym stężeniu, zakres temperatury, w którym emulsja jest ustabilizowana, wynosi od około 77–93°C. Przy badaniu obu tych mieszanek mikroemulsja była utrzymywana pod ciśnieniem wyższym od tego, w którym następuje wydzielanie się pęcherzyków ze składników układu.

Wiele dodatków jonowych wywołuje ten żądany skutek, chociaż ogólnie biorąc wymagane stężenie soli zmniejsza się w miarę wzrostu wartościowości jonów, tworzących dodatki jonowe. Rozpuszczalność i stała jonizacji dodatków w mieszaninie, stężenie środka powierzchniowo czynnego oraz współdziałającego z nim środka powierzchniowo czynnego w roztworze, rodzaj środka powierzchniowo czynnego i współdziałającego w roztworze oraz rodzaj węglowodoru, wszystko to wpływa do pewnego stopnia na niezbędną ilość do-

datku jonowego, koniecznego do uzyskania stabilizacji w określonym zakresie temperatury.

Niezbędne stężenie dodatku dla pewnego zakresu temperatury można łatwo określić poprzez utrzymywanie częściowo utrwalonej emulsji lub mieszanie składników emulsji w różnych temperaturach w żądanych granicach temperatury, przy ciągłym powolnym mieszaniu i dodawaniu dodatku do mieszaniny aż stabilizacja zostanie osiągnięta.

Chociaż wynalazek ma ogólne zastosowanie do emulsji mających niepolarną fazę zewnętrzną, to jednak najkorzystniej jest stosować go do stabilizacji mikroemulsji. Mikroemulsje w znaczeniu jak tutaj, mają równowagę faz zbliżoną raczej do największego możliwego rozproszenia niż do koagulacji. Mikroemulsje mogą wykazywać zmętnienie i mogą być wyraźnie zabarwione, jeżeli są wytworzone z węglowodorów, takich jak niektóre gatunki surowej ropy zawierające barwne zanieczyszczenia.

Wiele rozpuszczalnych w wodzie soli nieorganicznych może być stosowanych w celu osiągnięcia żądanej stabilizacji, lecz najważniejsze są sole silnych kwasów i metali alkalicznych. Specjalnie przydatne są sole metali alkalicznych i kwasu solnego lub siarkowego. Najważniejsze kwasy to: siarkowy, solny, azotowy, fosforowy i octowy. Z wodorotlenków najodpowiedniejsze są wodorotlenki metali alkalicznych, zwłaszcza wodorotlenek sodu, chociaż i inne zasady, jak wodorotlenek amonowy są również skuteczne.

Emulsje, według wynalazku składają się przede wszystkim ze środków powierzchniowo czynnych w pierwszym rzędzie rozpuszczających się w oleju, lecz które także mogą być i częściowo rozpuszczalne w wodzie, albo z mieszanin środków powierzchniowo czynnych rozpuszczających się w oleju i w wodzie. Emulsje powstałe z anionowych środków powierzchniowo czynnych, takich jak monosulfoniany alkiloarylo-naftenowe wyższego rzędu są szczególnie korzystne. Z węglowodorów stosowanych do wytwarzania emulsji według wynalazku należy przede wszystkim wymienić surową ropę naftową lub jej frakcje, jak benzynę pierwszej destylacji, naftę itp. Wewnętrzną fazę takiej emulsji najlepiej tworzyć z wody. Jako współdziałające środki powierzchniowo czynne według wynalazku stosuje się co najmniej częściowo rozpuszczalne w wodzie alkohole, ketony o małym ciężarze cząsteczkowym, eter, aminy itp.

Przeważnie emulsje stabilizuje się do użytku w temperaturach przekraczających 27–38°C, a korzystnie 38–52°C. Najlepiej jednak, aby emulsje były stabilizowane do użytku w temperaturach co najmniej około 52–63°C.

Wynalazek jest wyjaśniony bardziej szczegółowo w następujących przykładach.

Przykład I. Wpływ siarczanu sodowego na trwałość mikroemulsji, utworzonej z 40% wody, 33,6% propanu, 15% nafty, 8,4% handlowego sulfonianu (62% czysty sulfonian produkcji Shell Oil Company), 3,0% izopropanolu oraz siarczanu sodowego, jest podany poniżej.

Na ₂ SO ₄ Stężenie w wodzie (w częściach na milion)	Dolna granica temperatury stabilności °C	Górna granica temperatury stabilności °C
5.250	24	29.4
7.875	26	54.4
10.500	30	55.5

Przykład II. Wpływ soli na mikroemulsję, zawierającą w stosunku objętościowym 47,5% nafty, 8,4% benzyny pierwszej destylacji, 30,0% wody, 10,6% sulfonianu powierzchniowo czynnego, 3,5% alkoholu izopropylowego oraz soli jak poniżej, jest następujący:

Na ₂ SO ₄ Stężenie w wodzie (części na milion)	Dolna granica temperatury stabilności °C	Górna granica temperatury stabilności °C
6.570	<21	36
13.140	38	51
19.710	51	77

Przykład III. Wpływ siarczanu sodowego na szereg mikroemulsji wytworzonych z benzyny pierwszej destylacji z nafty wykazuje tabela podana poniżej. Mikroemulsja zawiera w stosunku objętościowym 55,9% węglowodoru, 30,0% wody 10,6% handlowego sulfonianu, 3,5% alkoholu izopropylowego oraz niżej podane ilości siarczanu sodowego.

Węglowódor % nafty	Na ₂ SO ₄ Stężenie w wodzie (części na milion)	Dolna gra- nica tempe- ratury sta- bilności °C	Górna gra- nica tempe- ratury sta- bilności °C
95	6.570	<21	34
95	13.140	<21	46
95	19.710	47	60
85	6.570	<21	36
85	13.140	38	51
85	19.710	51	77
70	6.570	<21	51
70	13.140	54	60
50	6.570	35	59
50	13.140	66	>101
50	19.710	—	—
25	6.570	40	73
25	13.140	71	>104
25	19.710	—	—

Przykład IV. Wpływ soli na mikroemulsję, wytworzoną z rozpuszczalnego oleju, zawierającą w stosunku objętościowym 79,8% nafty, 15,2% handlowego sulfonianu powierzchniowo czynnego oraz 5% izopropanolu jest podany w poniższej tabeli.

% wody w jednostce masy	Na ₂ SO ₄ Stężenie w wodzie (części na milion)	Dolna granica temperatury stabilności °C	Górna granica temperatury stabilności °C
7,5	34.800	—	>71
10.0	25.000	—	13
20.7	10.800	—	31
30.0	6.600	—	47
45.0	3.450	—	77
10.0	51.200	—	>77
15.0	32.000	—	>77
17.5	26.700	31	49
20.0	22.600	27	45
25.0	17.000	31	48
35.0	10.500	32	54
45.0	6.900	—	71
10.0	76.800	—	>77
20.0	33.900	59	>82
25.0	25.500	30	71
30.0	19.800	43	64
35.0	15.750	32	57
40.0	12.700	42	60—62
45.0	10.350	40	71
50.0	8.500	38	77
55.0	6.950	25	>77

Przykład ten wskazuje, że można łatwo określić optimum nasycenia soli dla stabilności poszczególnych emulsji w żądanej temperaturze.

Przykład V. Poniższa tabela wykazuje wpływ soli na mikroemulsję, zawierającą w stosunku objętościowym 67.2% nafty, 20.0% wody, 12.8% arkadu 2C-75 (75% czystego chlorku dwukokodwumetylo-amonowego powierzchniowo czynnego, produkowanego przez Armour and Company).

Na ₂ SO ₄ Stężenie w wodzie (części na milion)	Dolna granica temperatury stabilności °C	Górna granica temperatury stabilności °C
2.000	16	68
3.000	13	76
4.000	15	90

Przykład VI. Mikroemulsja utworzona z 30% wody, 55.9% nafty, 3.5% izopropanolu i 10,6% jednosulfonianu powierzchniowo czynnego firmy Shell jest przy nasyceniu 1% wodorotlenkiem sodu (procent wagowy w stosunku do ciężaru czystego sulfonianu, który jako 62% jest w sprzedaży) trwała w temperaturze 18—38°C. Przy stężeniu 2% wodorotlenku sodu mikroemulsja jest trwała w granicach temperatury 38—54°C. Mikroemulsja jest stabilna w granicach temperatury 54—73°C przy stężeniu 3% wodorotlenku sodu.

Przykład VII. Mikroemulsja utworzona z 63.7% nafty, 20.4% wody, 12.4% jednosulfonianu powierzchniowo czynnego firmy Shell i 3,5% izopropanolu jest trwała w podanych niżej granicach temperatury i przy podanych stężeniach kwasu siarkowego (procent wagowy w stosunku do czystego sulfonianu).

Stężenie kwasu siarkowego	Dolna granica trwałości °C	Górna granica trwałości °C
0.162	17	46
0.325	37	93

Zastrzeżenia patentowe

- Emulsja do wydobywania ropy naftowej z roponośnych formacji za pomocą tłoczenia emulsji przez formację, której temperatura jest wyższa od około 27°C, **znamienna tym**, że zawiera dodatek czynnego środka jonowego, w ilości dostatecznej do utrwalenia emulsji w temperaturze wyższej od około 27°C, a korzystnie wyższej od temperatury około 52°C.
- Emulsja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że ma postać zewnętrznej mikroemulsji olejowej.
- Emulsja według zastrz. 1 i 2 **znamienna tym**, że jako czynny środek jonowy zawiera kwas mineralny, wodorotlenek alkaliczny lub rozpuszczalną w wodzie sól nieorganiczną.

