



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57598

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 5 a, 43/22

Zgłoszono: 12.I.1968 (P 124 668)

Pierwszeństwo: 23.I.1967 Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP E 21 b

43/22

Opublikowano: 20.VI.1969

UKD 622.245.544

Współtwórcy wynalazku: Stanley C. Jones, Lawrence R. Sanders, William C. Tosch, Charles B. Wenger

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

Sposób wydobywania węglowodorów z roponośnych formacji podziemnych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wydobywania ropy naftowej z roponośnych formacji podziemnych. Wprawdzie sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do wtórnego i trzeciorzędnego wydobywania ropy, ale może być stosowany również przy wydobywaniu pierwotnym, na przykład wtedy, gdy prężność gazu naturalnego nie jest dostateczna dla zapewnienia żądanej wielkości wydobywania z formacji.

Przy wydobywaniu ropy do formacji wtłacza się różnego rodzaju czynniki, zwłaszcza oleje rozpuszczalne. Pod określeniem „oleje rozpuszczalne” rozumie się zestawy znane pod nazwą „mikroemulsji”, „emulsji przezroczystych”, „emulsji drobnych” itp. Zasadniczo oleje rozpuszczalne są to klarowne, trwałe dyspersje cieczy spolaryzowanej, na przykład wody, w czynniku niepolarnym, na przykład w węglowodorze.

Jak wiadomo, wydajność procesu wydobywania ropy jest określana ilością ropy wydobytej w operacjach zalewania złoża w porównaniu do ilości ropy w formacjach w momencie rozpoczynania zalewania. Aby uzyskać dobrą wydajność, czynniki użyte do zalewania powinny mieć ruchliwość przynajmniej w fali czołowej, w przybliżeniu taką, lub nieco mniejszą niż ruchliwość cieczy w formacji, które mają być przemieszczane.

Takie rozpuszczalne oleje korzystnie składają się z mieszaniny ciekłej, surowej ropy lub jej frakcji, wody oraz środka powierzchniowo czynnego.

2

W większości takich rozpuszczalnych olejów stosuje się również dodatek współdziałającego środka powierzchniowo czynnego, na przykład rozpuszczalnego w wodzie alkoholu, aby uzyskać odpowiednią lepkość i nadać preparatowi trwałość w warunkach panujących w zbiorniku.

Jednakże niezależnie od składu kompozycji wstrzykiwanej początkowo, rozpuszczalny w wodzie alkohol czy inny rozpuszczalny w wodzie dodatkowy środek powierzchniowo czynny ulega stopniowo wylugowywaniu z ładunku wstrzykiwanego przez wodę rodzimą, zazwyczaj występującą w formacjach roponośnych. Również i przy wydobywaniu trzeciorzędnym taki dodatkowy środek powierzchniowo czynny może być wylugowywany przez wodę z wtórnego zalewania, co oczywiście stanowi poważną wadę znanych metod.

Sposób według wynalazku umożliwia uniknięcie lub zmniejszenie tego wylugowywania dodatkowego środka powierzchniowo czynnego z cieczy użytej do zalewania i związanej z tym utraty trwałości i lepkości tego środka. Sposób ten polega na tym, że co najmniej część rozpuszczalnego w wodzie, dodatkowego środka powierzchniowo czynnego zastępuje się dodatkowym środkiem powierzchniowo czynnym zasadniczo nierozpuszczalnym w wodzie, a zasadniczo rozpuszczalnym w ropie naftowej. Dzięki temu, rozpuszczalna w ropie ciecz użyta do zalewania nabiera bardzo dobrych właściwości i może być przesyłana przez

formację na znacznie większe odległości, nie ulegając przy tym szkodliwemu wymywaniu dodatkowego środka powierzchniowo czynnego przez rodzimą wodę, znajdującą się w formacji.

Według wynalazku, rozpuszczalna w ropie ciecz stosowana do wypychania ropy przez zalewanie formacji zawiera korzystnie około 20–80%, zwłaszcza około 25–75%, a najkorzystniej około 30–70% objętościowych węglowodoru, na przykład surowej ropy naftowej, nafty, benzyny, propanu, butanów, pentanów lub ich mieszanin.

Poza tym ciecz ta zawiera 2–20, korzystnie 3–15, a najlepiej 5–12% objętościowych niejonowego, kationowego lub anionowego środka powierzchniowo czynnego lub ich mieszanin. Takimi środkami powierzchniowo czynnymi są na przykład: siarczany monolaurynianu glicerylosodowego, burztynian dwuheksylosodowy, naftalenosulfonian heksadecylu, siarczany dwuetylenoglikolu, monomirystynian dwusulfooctanu glicerolu, siarczanolaurynian p-toluidyny, siarczanolaurynian p-chloroaniliny, sól sodowa p-siarczany etyloanilidu oleinowego, mirystynian trójetanolaminy, oleamid n-metylotauryny, monostearynian pentaerytrytu, monolaurynian poliglicerolu, oleinian trójetanolaminy, stearynian morfliny, chlorek heksadecylotrójmetyloamoniowy, chlorek dwutetradecyldwumetyloamoniowy, siarczany n-dodecyldwuetylenoglikolu, siarczany monobutylofenylofenolosodowy i laurynian trójetanolaminy.

Jako anionowe środki powierzchniowo czynne stosuje się według wynalazku na przykład wyższe monosulfoniany alkiloarylowe, zwłaszcza monosulfoniany alkilonaftenowe o przybliżonym wzorze $C_nH_{2n-10}SO_3Na$, w którym n oznacza liczbę 20–30, a rodnik alkilowy zawiera 10–25 atomów węgla. Szczególnie korzystne są sole sodowe kwasów dwualkilobursztynowych, zwłaszcza te, w których rodnik alkilowy zawiera około 6–10 atomów węgla.

Rodzaj użytego środka powierzchniowego czynnego zależy od temperatury formacji, jej twardości, zasolenia oraz pH wody rodzimej i wody użytej do wytworzenia cieczy do zalewania. Na przykład środek powierzchniowo czynny w postaci oleinianu sodu jest nieodpowiedni, jeżeli formacja zawiera stosunkowo wysokie stężenie jonów wapnia i magnezu, gdyż to powoduje wytrącanie mydła wapniowego i magnezowego co z kolei przyczynia się do zatkania formacji. Jeżeli zaś w surowej ropie znajduje się naturalny środek powierzchniowo czynny, to do cieczy do zalewania trzeba stosować środek powierzchniowo czynny o podobnym ładunku jonowym, aby uniknąć wytrącania nierozpuszczalnego produktu reakcji.

Według wynalazku stosuje się do zalewania ciecz, która zawiera 5–70%, zwłaszcza 10–65%, a najkorzystniej 20–60% wody w stosunku objętościowym. Można do tego celu stosować wodę zasoloną. Poza tym ciecz według wynalazku zawiera 0,01–10%, korzystnie 0,05–5%, a najkorzystniej 0,1–2% dodatkowego środka powierzchniowo czynnego, który powinien być rozpuszczalny w ropie, a zasadniczo nierozpuszczalny w wodzie.

Dopuszcza się nieznaczną rozpuszczalność tego środka w wodzie, nie przekraczającą około 10%, ale ogólnie biorąc należy tę rozpuszczalność uwzględniać i dodawać pewną nadwyżkę tego środka. Najbardziej odpowiednie są środki zupełnie nierozpuszczalne w wodzie, a całkowicie rozpuszczalne w fazie węglowodorowej, to jest w węglowodorze stanowiącym składnik cieczy do zalewania.

Takimi środkami są na przykład: nonylofenol, 2-octanol, związki nonylofenolopolioksyetylenowe o zawartości około 40–50% wagowych tlenu etylenu, preparat OX-126 wytwarzany przez firmę Aquaness Chemical Company, heksylokarbitol, glikol polipropylenowy sprzedawany pod nazwą Pluracol P1010 firmy Wyandotte Chemicals Corporation, alkohol n-amyłowy, alkohol heksadecylowy, cykloheksanol, izooktanol, alkohol benzylowy, alkohol heksylowy, alkohol izoamyłowy, alkohol izobutyłowy, krezol, oktylofenol oraz wiele innych produktów sprzedawanych pod różnymi nazwami.

Środkami tymi zastępuje się całkowicie lub częściowo znane środki powierzchniowo czynne, takie jak niższe alkohole, mające mniej niż około 4 atomy węgla w głównym łańcuchu, zwłaszcza alkohol izopropylowy, metylowy, etylowy, II-rzędowy butylowy, III-rzędowy butylowy, III-rzędowy amyłowy i niektóre ketony, na przykład aceton.

Ogólnie biorąc, ciecz do zalewania według wynalazku wytwarza się w ten sposób, że przygotowuje się preparat wstępny, składający się z sulfonianu oraz benzyny pierwszej destylacji lub innego węglowodoru i dodatkowego środka powierzchniowo czynnego rozpuszczalnego w oleju, a zasadniczo nierozpuszczalnego w wodzie. Ten wstępny preparat miesza się następnie z wodą, w celu otrzymania ostatecznego składu cieczy do zalewania formacji.

Stosuje się przy tym znane sposoby mieszania mechanicznego. W razie trudności w uzyskaniu dobrej mieszaniny można stosować mieszanie silnie ścinające. Oczywiście ciecze do zalewania według wynalazku powinny być zestawiane tak, aby odpowiadały cechom ogólnie wymagany od tego rodzaju substancji, na przykład nie powinno w nich występować zjawisko Tyndall'a, a przy przechowywaniu powinny zachować stałość fazy.

W praktyce te rozpuszczalne w ropie naftowej ciecze wtryskuje się w znany sposób co najmniej w jeden otwór zasilający, umieszczony w formacji podziemnej, po czym przesuwa się je poprzez formację tak, aby przemieścić ropę naftową w stronę co najmniej jednego odwiertu wydobywczego.

Przemieszczanie tej cieczy przeprowadza się na przykład za pomocą wody, roztworów wodnych o podwyższonej lepkości lub innych płynów, stosowanych jako czynniki przemieszczające przy znanym wydobywaniu wtórnym lub trzeciorzędowym. Stosuje się znane metody wtryskiwania, na przykład zalewanie znane pod nazwą „zalewania według schematu”, to jest przez szereg otworów zasilających, w celu utworzenia ruchomej ściany cieczy, przy czym można stosować płyn przepychający, lub inne znane metody.

Najkorzystniej jest według wynalazku stosować zasadniczo nierozpuszczalny w wodzie, a rozpuszczalny w ropie naftowej środek powierzchniowo czynny, gdyż wówczas unika się nadmiernego wzrostu lepkości olejów przy zetknięciu się z różnymi solankami. Taki przykład stosowania sposobu według wynalazku jest podany poniżej.

Przykład. Przygotowuje się wstępny preparat cieczy do zalewania formacji, zawierający w stosunku objętościowym 17% sulfonianu alkilaryloamoniowego i 83% „ciężkiej” nafty. Do 28 części objętościowych tego preparatu dodaje się 12 części roztworu wodnego o zawartości około 400 części rozpuszczonych ciał stałych na milion części wody. Dodatkowo dodaje się do tego roztworu wodnego, chlorku sodu, a następnie 8—10 części objętościowych alkoholu izopropylowego. Do tak otrzymanego podstawowego preparatu dodaje się różne ilości nonylofenolu, w celu otrzymania rozpuszczalnych olejów. Te rozpuszczalne oleje wytrząsa się z wodą w której na milion części rozpuszczone jest łącznie około 30 000 części substancji stałych (około 18 000 części objętościowych jonów chloru). Próbkę tę pozostawia się do odstania, po czym na dnie tworzą się warstwy solanki, a powyżej warstwa cieczy do zalewania. Następnie mierzy się lepkość wspomnianą górnej warstwy. Wyniki pomiaru podano poniżej w tablicy. Wspomniany wyżej nonylofenol dodaje się w postaci roztworu, zawierającego w stosunku objętościowym 50% nonylofenolu i 50% „ciężkiej” nafty.

Tablica

Ilość Na Cl w mg dodana do 12 ml wody	Ilość roztworu nonylofenolu dodana do 40,8 ml rozpuszczalnego oleju do zalewania	Lepkość oleju do zalewania przed zetknięciem się z solanką cP	Lepkość oleju do zalewania po zetknięciu się z solanką cP	Zawartość wody w oleju do zalewania po zetknięciu się z solanką % obj.
0	0,00	21,3	570	25,7
0	0,08	26,2	107	21,4
0	0,12	29,5	46	21,1
0	0,16	37,5	23,7	19,8
50	0,00	24,9	545	25,3
50	0,08	36,0	103	21,1
50	0,12	48,1	40	19,2

Wyniki analizy solanki otrzymanej w dolnych warstwach próbek wykazują, że alkohol izopropylowy został wylugowany z rozpuszczalnych olejów. W próbkach, w których nie zastosowano rozpuszczalnego w ropie dodatkowego środka powierzchniowo czynnego, lepkość otrzymanej cieczy jest bardzo wysoka, a mianowicie wynosi 570 i 545 cP.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydobywania węglowodorów z ropo-
nośnych formacji podziemnych, w których wykonany jest co najmniej jeden otwór zasila-
jący, w którym to otworze zasila się ciecz, **znamienny tym**, że do formacji podziemnej

wprowadza się co najmniej jedną porcję cieczy zawierającej w stosunku objętościowym około 20—80% węglowodorów, około 0,01—10% środka powierzchniowo czynnego, rozpuszczalnego w ropie, a słabo rozpuszczalnego w wodzie, około 2—20% zasadniczego środka powierzchniowo czynnego i około 5—70% wody, przy czym tę porcję cieczy przesuwają się przez formację w takim kierunku, aby przemieścić ropę w kierunku co najmniej jednego odwiertu wydobywczego, przez który jest ona wydobywana.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że porcję cieczy przesuwają się przez formację pod ciśnieniem innej cieczy.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że ciecz zawiera głównie wodę.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że ciecz zawiera głównie roztwór wodny o podwyższonej lepkości.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do zalewania formacji stosuje się ciecz składającą się w stosunku objętościowym z około 25—75% węglowodorów, około 0,05—5% dodatkowego środka powierzchniowo czynnego nierozpuszczalnego w wodzie, około 3—15% środka powierzchniowo czynnego i około 10—65% wody.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do zalewania formacji stosuje się ciecz, która zawiera około 0,1—10% powierzchniowo czynnego rozpuszczalnego w wodzie i ropie naftowej.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy środek powierzchniowo czynny zawiera co najmniej jeden z następujących związków: nonylofenol, 2-oktanol, heksylokarbitol, alkohol n-amyłowy, alkohol heksodecylowy, glikol propylenowy oraz związki nonylofenolu z polioksyetylenem, zawierające około 40—50% tlenu etylenu i zasadniczo nierozpuszczalne w wodzie alkohole alifatyczne.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy środek powierzchniowo czynny zawiera głównie nonylofenol.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy środek powierzchniowo czynny zawiera głównie 2-oktanol.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy środek powierzchniowo czynny zawiera głównie heksylokarbitol.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy środek powierzchniowo czynny zawiera głównie alkohol n-amyłowy.
12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy środek powierzchniowo czynny zawiera głównie alkohol heksadecylowy.
13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy środek powierzchniowo czynny zawiera głównie glikol polipropylenowy.
14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy środek powierzchniowo czynny zawiera głównie związki nonylofenolu z polioksyetylenem.