



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.VIII.1964 (P 105 510)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.X.1967

Kl 5 a, 41

MKP E 21 b

44/00
BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
PRL

Twórca wynalazku: Claude Peter Coppel

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

Sposób wydobywania ropy naftowej przy użyciu emulsji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wtórnego wydobywania ropy naftowej przy użyciu emulsji jako mieszących się materiałów wymywających we froncie wypierania ropy.

W celu uzyskania wysokich wydajności produkcyjnych, w sposobie według wynalazku stosuje się emulsje o zewnętrznej fazie olejowej. Mimo iż emulsje o zewnętrznej fazie olejowej nie mieszą się ani z ropą w złożu, ani z materiałem naporowym, to dzięki posiadanym korzystnym właściwościom, są zgodne zarówno z ropą jak i materiałem naporowym.

Lepkość emulsji może się zmieniać stopniowo od wysokiej wartości przy czołowej krawędzi frontu wypierania do wartości niskiej przy jego tylnej krawędzi.

W celu zwiększenia zgodności frontu wypierania z ropą naftową i wodą naporową emulsyjne płyny przemieszczające typu W/O mogą w sposób ciągły przechodzić od emulsji typu W/O przy czołowej krawędzi frontu wypierania do emulsji typu O/W przy tylnej krawędzi frontu. Określenie „zgodność” jest w tym przypadku synonimem określenia „mieszalność” z zastrzeżeniem, że faza wewnętrzna w zasadzie nie miesza się z materiałem fazy zewnętrznej oleju rozpuszczalnego lub w emulsji, z którą ma się stykać.

Sposób według wynalazku polega na wtłaczaniu do podziemnych przepuszczalnych złóż zawierających płyny naftowe, poprzez jeden lub więcej od-

2

wiertów zasilających, płynu przemieszczającego, składającego się z emulsji o zewnętrznej fazie olejowej (woda w oleju) oraz w następnej kolejności, na wtłoczeniu w złożę materiału naporowego, najkorzystniej — wody. Ropę wydobywa się ze złoża poprzez jeden lub więcej odwiertów eksploatacyjnych w miarę wypierania jej przez materiał wypierający.

Emulsje stosowane w sposobie według wynalazku są ruchliwe i trwałe w stosunku do jonów zawartych w złożu. W celu zapewnienia optymalnych warunków eksploatacji, płyny przemieszczające mogą zawierać dodatki, na przykład na kwaśnych polach naftowych można stosować inhibitory korozji, a w razie potrzeby i środki bakteriobójcze.

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

Najodpowiedniejszym materiałem polarnym jest woda. Do innych przydatnych materiałów polarnych należą nisko cząsteczkowe alkohole na przykład metanol i glikol etylenowy, estry na przy-

kład octanu etylu, i mrówczan metylu, ketony na przykład aceton i keton metyloetylowy, oraz amidy jak formamid i acetamid.

Środki powierzchniowo-czynne, emulgatory, odpowiednie dla sporządzania różnych materiałów micelarnych, stosowanych w sposób według wynalazku mogą być substancjami niejonowymi lub anionoczynnymi albo kationoczynnymi, przy czym mogą być rozpuszczalne albo w oleju albo w wodzie. Można również stosować kompozycje, które jednocześnie zawierają substancje powierzchniowo-czynne rozpuszczalne w oleju oraz rozpuszczalne w wodzie. Bardziej odpowiednie są jednak substancje powierzchniowo-czynne rozpuszczalne w oleju.

Do substancji powierzchniowo-czynnych stosowanych w sposób według wynalazku należą na przykład jednolaurowoglicerylosiarczan sodowy, dwuheksylobursztynian sodowy, heksadecylo-naftalenosulfonian, siarczan glikolu dwuetylenowego, dwusulfocetanomonocmirystynian glicerolu, laurynian siarczanu p-toluidyny, laurynian siarczanu p-chloroaniliny, sól sodowa siarczanu oleiloetylo-anilidu, mirystynian trójetanolaminy, oleiloamid N-metylotauryny, monostearynian pentaerytrytu, monolaurynian poligliceryny, oleinian trójetanolaminy, sterynian morfoliny, chlorek heksadecylotrójmetyloamoniowy, chlorek dwutetradecylodwu-metyloamoniowy, siarczan glikolu n-dodecylo-dwuetylenowego, sól sodowa siarczanu monobutylofenylofenolu, oraz laurynian trójetanolaminy albo monolaurynian lub mirystynian glikolu polietylenowego.

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

Emulsje oparte na rozpuszczalnikach chlorowanych użytych jako faza niepolarna sporządza się najkorzystniej przy użyciu niejonotwórczych substancji powierzchniowo-czynnych, takich jak siarczano sodowe pochodne 3,9-dwuetylotrójdekanolu-6 lub 7-etylo-2-metylundekanolu-4. Emulgatory aminowe, na przykład 1-hydroksyetylo-2-heptadecenyloglioksalidyna, są najbardziej odpowiednie w przypadku, gdy woda złożowa jest kwaśna lub gdy zawiera stosunkowo duże ilości jonów wapnia albo metali ciężkich.

Typ stosowanej substancji powierzchniowo-czynnej zależy od temperatury złoża, twardości, zasolenia i pH wody związanej oraz wody użytej do sporządzenia materiału wypierającego. Użycie takiego detergentu jak oleinian sodowy w złożu zawierającym jony wapniowe i magnezowe w stosunkowo wysokim stężeniu nie dałoby pożądaných wyników, bowiem wytrącone mydła wapniowe i magnezowe obniżyłyby przepuszczalność złoża.

Podobnie, gdy ropa naftowa w złożu zawiera naturalne detergenty, należy stosować substancję po-

wierzchniowo-czynną o podobnym ładunku jonowym, aby uniknąć wytrącenia się nierozpuszczalnego produktu reakcji.

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

Emulsje stosowane w sposób według wynalazku sporządza się według metod ogólnie przyjętych w przemyśle przy wytwarzaniu emulsji takich jak oleje tnące, środki polerujące do metali i podłóg, apretury do papierów i tekstylii oraz zaprawy i środki polerujące do skóry, metali i samochodów. W zasadzie proces polega na rozpuszczeniu emulgatora w jednym lub obu niemieszających się materiałach, z których sporządza się emulsję, po czym ciągle mieszając, jeden z materiałów wprowadza się do drugiego.

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

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

Korzystnie jest wtlaczać w złożo materiał wypierający je w ilości co najmniej od 1 do 20% objętości porów w złożu. Można również stosować 30% lub więcej emulsji. Jednak tak duże fronty wypierania mogą okazać się nieekonomiczne.

Lepkość składnika olejowego decyduje o stopniu lepkości wszystkich kompozycji zawierających ten składnik. Tak więc wszystkie kompozycje sporządzone ze składnika naftowego o wysokiej lepkości będą miały wyższą lepkość niż podobne kompozycje zawierające lżejszą ropę naftową.

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

Po zakończeniu wtlaczania materiału wypierającego w złożo, wtlacza się następnie materiał naporowy, zwykle poprzez te same odwierty zasil-

jące, w celu przetłoczenia poprzez złożę materiału wypierającego i ropy naftowej przed nim.

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

Opisany wyżej podstawowy proces można również modyfikować. Na przykład lepkość emulsji można obniżać w sposób ciągły od wartości równej lepkości ropy w złożu — na czołowej krawędzi micelnarnej frontu wypierania — do wartości równej lepkości materiału naporowego — na tylnej krawędzi frontu. Albo po emulsyjnym płynie przemieszczającym może następować zagęszczony płyn przemieszczający i w końcu materiał naporowy użyty w celu przetłoczenia emulsyjnego i zagęszczonego płynu przemieszczającego przez złożę. W tym ostatnim przypadku, można stosować wiele materiałów w celu sporządzenia zagęszczonego płynu przemieszczającego. Na przykład, jako środki zagęszczające przy zawadnianiu proponowano cukry, dekstrany, karboksymetylocelulozę, aminy, polimery, glicerynę, alkohole oraz mieszaniny tych substancji.

Znane płyny przemieszczające mieszające się z węglowodorami zawierają poliizobutylen lub kauczuk, rozpuszczone w benzenie. W szczególności użytecznych zagęszczonych płynach zawadniających stosuje się w stężeniu do 1% wagowo kwas poliakrylowy o ciężarze cząsteczkowym około 1 do 10 milionów. Przy stężeniu 1,0% uzyskuje się lepkości powyżej 50 cP.

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

Poniższe szczególne przykłady dokładniej ilustrują sposób według wynalazku, lecz nie ograniczają go do zastosowanych naft, składników, środków powierzchniowo-czynnych, alkoholi oraz sposobów postępowania.

Przykład II. Sporządzono cztery emulsje wody w cetanie wychodząc z 28,5 ml cetanu, 20 ml wody, 1,12 g Atpet'u 200 (niepełny ester tłuszczowy sorbitanu) i 0,38 g G-3300 (sulfonian alkiloarylowy). Detergenty te rozpuszczono w cetanie i do otrzymanej mieszaniny, ciągle mieszając wprowadzono wodę. Lepkość emulsji wynosiła 23—27 cP.

Emulsję wypierano cetan (lepkość 3,34 cP) z nasyconego rdzenia elektrokorundowego o długości 2,54 cm i średnicy 1,81 cm i o przepuszczalności 300 md. Spadek ciśnienia na długości rdzenia wynosił 0,0703 at. Dla przejścia poprzez rdzeń emulsje wymagały 14,13; 15,0; 30,0 i 18,3 min., przy czym

odzyskiwano 102,1; 105,4; 104,7 i 103,8% wypieranego oleju. Wartości te przewyższają 100%, prawdopodobnie w wyniku tego, że pozostała w rdzeniu faza emulsyjna nieco wzbogaca się w wodę.

5 Przykład III. Przeprowadzono inną serię doświadczeń odzyskiwania cetanu z rdzenia, stosując ropę naftową Tip Top w postaci emulsji W/O sporządzonej z 25 ml ropy naftowej, 20 ml wody, 2 g Atpet'u 200 i 3 g G-3300. Z kolei po emulsji stosowano zagęszczony gliceryną płyn zawadniający. Poniższe wyniki uzyskano przy wypieraniu cetanu z rdzenia o objętości porów 10,3 ml.

Tablica 1

15	Objętość emulsji objętość porów	Płyn zagęszczony	Lepkość płynu zagęszczonego (cP)	Objętość cetanu wypartego przy wtłoczeniu 10 ml
20	1,0	—	—	10,0
	0,30	H ₂ O — gliceryna	20,0	10,0
	0,10	H ₂ O — gliceryna	20,0	9,7

25 Próby te wykazują, że emulsja ma zdolność wypierania płynu mieszającego się z nią przy dużej objętości płynu przemieszczającego (30% lub więcej) i jest skuteczna w prawie równym stopniu jeszcze przy 10%-owej objętości tego płynu.

30 Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydobywania ropy naftowej przy użyciu emulsji z przepuszczalnych podziemnych złóż zawierających ropę, **znamienny tym**, że poprzez jeden lub więcej odwiertów zasilających wtłacza się w złożę płyn przemieszczający składający się z emulsji o zewnętrznej fazie olejowej w ilości co najmniej około 1 do 20% objętości porów w zawadnianym złożu, przy czym lepkość płynu przemieszczającego przy krawędzi czołowej (frontu wypierania) jest co najmniej równa lepkości ropy w złożu, po czym w złożę wtłacza się płyn w celu wyparcia emulsji o zewnętrznej fazie olejowej w stronę jednego lub więcej odwiertów eksploatacyjnych i wydobywania przez nie ropy naftowej w znacznych ilościach.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w złożę wtłacza się kolejno płyn przemieszczający składający się z emulsji o zewnętrznej fazie olejowej, a następnie płyn przemieszczający składający się z emulsji o zewnętrznej fazie wodnej.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że po wtłoczeniu jednego lub więcej emulsyjnych płynów przemieszczających, w złożę wtłacza się poprzez odwierty zasilające zagęszczony płyn przemieszczający.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w złożę wtłacza się emulsję o zewnętrznej fazie olejowej w ilości co najmniej 2—10% objętościowo w stosunku do objętości porów w złożu.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w złożę wtłacza się emulsję o zewnętrznej fazie olejowej w ilości co najmniej 2,5—5% objętościowo w stosunku do objętości porów w złożu.