



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111373014 A

(43)申请公布日 2020.07.03

(21)申请号 201880075323.3

(22)申请日 2018.09.19

(30)优先权数据

17192299.0 2017.09.21 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.05.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/075345 2018.09.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/057769 EN 2019.03.28

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 C·比特纳 A·K·米什拉

K·科恩

C·M·埃尔南德斯莫拉莱斯

P·洛哈提拉帕尔 H·C·拉茨

M·比舍尔

G·阿尔瓦雷斯于尔根森

T·阿尔特曼 B·文茨克

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭立兵 林柏楠

(51)Int.Cl.

C09K 8/584(2006.01)

C11D 1/29(2006.01)

权利要求书3页 说明书30页

(54)发明名称

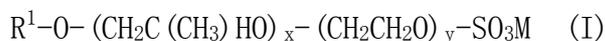
用于强化采油的鲁棒性的烷基醚硫酸盐混合物

(57)摘要

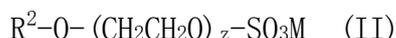
本发明涉及一种矿物油开采方法,其中将包含至少一种通式 $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ 的阴离子表面活性剂和至少一种通式 $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-SO_3M$ 的阴离子表面活性剂的表面活性剂混合物和碱的水性盐水表面活性剂制剂经注入井眼注入矿物油矿床,并经生产井眼从矿床中采出原油。本发明进一步涉及所述表面活性剂混合物、包含所述表面活性剂混合物的浓缩物和制造方法,以及所述表面活性剂混合物和浓缩物在从地下矿物油矿床开采矿物油中的用途。

1. 一种从地下矿物油矿床开采矿物油的方法,其中将用于将油-水之间的界面张力降低至在矿床温度下 $<0.1\text{mN/m}$,优选降低至在矿床温度下 $<0.05\text{mN/m}$ 的包含表面活性剂混合物的水性盐水表面活性剂制剂经至少一个注入井注入矿物油矿床并经至少一个生产井从矿床中采出原油,其中所述表面活性剂混合物包含

至少一种通式(I)的阴离子表面活性剂(A)



和至少一种通式(II)的阴离子表面活性剂(B)



其中在所述表面活性剂混合物中存在按重量计99:1至51:49的阴离子表面活性剂(A)与阴离子表面活性剂(B)的比率,

其中

R^1 是具有16至18个碳原子的直链或支化、饱和或不饱和、脂族伯烷基;且

R^2 是具有12至17个碳原子的直链或支化、饱和脂族伯烷基;且

M是Na、K、 NH_4 或 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$;且

x是3至25的数;且

y是0至20的数;且

z是1至30的数;

其中x+y的总和是3至35的数并且x+y个烷氧基化物基团可以无规分布、交替或嵌段排列

且其中所述水性盐水表面活性剂制剂进一步包含碱,其优选选自碱金属氢氧化物,如氢氧化钠或氢氧化钾,或碳酸盐,如碳酸钠或碳酸氢钠,或含N化合物,如氨、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氢氧化胆碱或乙酸胆碱,或两种或更多种这些碱的混合物。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述水性盐水表面活性剂制剂包含软化水。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中所述表面活性剂混合物的浓度为水性盐水表面活性剂制剂的总量的0.03重量%至0.99重量%,优选0.05重量%至0.49重量%。

4. 根据权利要求1至3任一项的方法,其中阴离子表面活性剂(A)与阴离子表面活性剂(B)的比率为按重量计95:5至55:45,优选按重量计95:5至65:35,更优选按重量计95:5至75:25。

5. 根据权利要求1至4任一项的方法,其中所述水性盐水表面活性剂制剂进一步包含碱,其选自碳酸盐,如碳酸钠或碳酸氢钠。

6. 根据权利要求1至5任一项的方法,其中满足至少一个下列条件:

R^1 是具有16至18个碳原子的直链、饱和或不饱和,优选饱和、脂族伯烷基;

R^2 是具有12至17,优选12至14个碳原子的直链饱和脂族伯烷基;

M是Na;

x是3至15的数;

y是0至10的数;

z是1至5的数;

x+y的总和是3至25的数。

7. 权利要求6的方法,其中

R¹是具有16至18个碳原子的直链、饱和、脂族伯烷基；

R²是具有12至14个碳原子的直链饱和脂族伯烷基；

M是Na；

x是3至15的数；

y是0至10的数；

z是1至5的数；且

x+y的总和是3至25的数。

8. 根据权利要求7的方法，其中z是1至5的数。

9. 根据权利要求1至8任一项的方法，其中所述水性表面活性剂制剂进一步包含增稠聚合物，优选选自生物聚合物或选自基于丙烯酰胺的共聚物。

10. 根据权利要求1至9任一项的方法，其中地下矿物油矿床由砂岩构成且矿床温度低于90℃，优选低于80℃，最优选低于70℃。

11. 根据权利要求1至10任一项的方法，其中由包含如权利要求1至9任一项中所述的表面活性剂混合物和至少水和/或助溶剂，优选基于浓缩物的总量计50重量%至90重量%的表面活性剂混合物、5重量%至30重量%的水和5重量%至20重量%的助溶剂的浓缩物制备所述水性盐水表面活性剂制剂。

12. 根据权利要求11的方法，其中

a) 助溶剂选自具有3至8个碳原子的脂族醇或选自烷基单乙二醇、烷基二乙二醇或烷基三乙二醇，其中烷基是具有3至6个碳原子的脂族烷基；

和/或

b) 所述浓缩物具有在50℃和10s⁻¹下<15000mPas，优选<10000mPas，更优选<5000mPas，最优选<3000mPas的粘度；

和/或

c) 按重量计的助溶剂的量等于或低于按重量计的水的量。

13. 如权利要求1至9任一项中所述的表面活性剂混合物。

14. 一种生产根据权利要求13的通式(I)的阴离子表面活性剂(A)和通式(II)的阴离子表面活性剂(B)的表面活性剂混合物的方法，其中阴离子表面活性剂(A)和阴离子表面活性剂(B)分开通过醇R¹OH和R²OH在容器中的烷氧化、接着在降膜式反应器中用三氧化硫硫酸化(包括此后的中和步骤)制造并最终混合。

15. 一种浓缩物，其包含如权利要求1至9任一项中所述的表面活性剂混合物并进一步包含至少水和/或助溶剂。

16. 权利要求15的浓缩物，其中所述浓缩物包含基于浓缩物的总量计50重量%至90重量%的表面活性剂混合物、5重量%至30重量%的水和5重量%至20重量%的助溶剂。

17. 权利要求15或16的浓缩物，其中

a) 助溶剂选自烷基单乙二醇、烷基二乙二醇或烷基三乙二醇，其中烷基是具有4个碳原子的直链饱和脂族伯烷基；

和/或

b) 所述浓缩物具有在50℃和10s⁻¹下<15000mPas，优选<10000mPas，更优选<5000mPas，最优选<3000mPas的粘度；

和/或

c) 按重量计的助溶剂的量等于或低于按重量计的水的量。

18. 根据权利要求13的表面活性剂混合物或权利要求15至17任一项的浓缩物在从地下矿物油矿床开采矿物油中的用途。

用于强化采油的鲁棒性的烷基醚硫酸盐混合物

[0001] 本发明涉及一种矿物油开采方法,其中将用于将在矿床温度下油-水之间的界面张力降低至 $<0.1\text{mN/m}$ 的水性盐水表面活性剂制剂经注入井眼(注入井)注入矿物油矿床,并经生产井眼(生产井)从矿床中采出原油。水性盐水表面活性剂制剂包含至少一种通式 $\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)HO)}_x\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_y\text{-SO}_3\text{M}$ 的阴离子表面活性剂和至少一种通式 $\text{R}^2\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-SO}_3\text{M}$ 的阴离子表面活性剂的表面活性剂混合物,其中在表面活性剂混合物中存在按重量计99:1至51:49的阴离子表面活性剂(A)与阴离子表面活性剂(B)的比率。本发明进一步涉及所述表面活性剂混合物、由所述表面活性剂混合物制成的浓缩物和制造方法,以及所述表面活性剂混合物和浓缩物在从地下矿物油矿床开采矿物油中的用途。

[0002] 在天然矿物油矿床中,矿物油存在于多孔储集岩的孔穴中,它们在地表附近被不透性的上覆岩层封闭。这些孔穴可以是极小孔穴、毛细管、孔隙等。细的孔颈(pore neck)可具有例如仅大约 $1\mu\text{m}$ 的直径。除矿物油,包括天然气成分外,矿床通常还包含具有或大或小的盐含量的水。

[0003] 如果矿物油矿床具有足够的自生压力,在开始钻探矿床后,矿物油由于自生压力自动经由井流向表面(一次矿物油开采)。但是,即使一开始存在足够的自生压力,矿床的自生压力通常在矿物油采出过程中相对快速衰减,因此根据矿床类型,以这种方式通常只能开采矿床中存在的矿物油量的仅少量。

[0004] 因此,当一次采油量衰减时,已知方法是除被称为生产井的用于开采矿物油的井外还在含矿物油地层中钻出其它井。通过这些所谓的注入井,将水注入矿床以保持压力或再次提高压力。水的注入迫使矿物油从注入井朝生产井的方向逐渐经过地层中的孔穴。这一技术被称为水驱并且是所谓的二次采油技术之一。但是,在水驱的情况下,始终存在流动水不是均匀流过地层并由此驱动油而是从注入井流向生产井(特别是沿具有低流阻的路径),未驱动油,同时仅极少流过具有高流阻的地层区域的风险。这由经生产井采出的水的比例进一步提高的事实看出。借助一次和二次采油,通常可开采矿床中存在的矿物油量的不超过大约30%至35%。

[0005] 如果借助一次或二次矿物油开采不可能或不再可能实现经济上可行的开采,已知方法是使用三次矿物油开采(也称为“强化采油(Enhanced Oil Recovery) (EOR)”)技术提高油产率。三次矿物油开采包括使用合适的化学品,如表面活性剂和/或聚合物作为采油辅助剂的方法。使用化学品的三次采油的综述可见于例如D.G.Kessel的文章,Journal of Petroleum Science and Engineering,2(1989)81-101。

[0006] 三次矿物油开采技术之一被称为“聚合物驱油”。聚合物驱油涉及将增稠聚合物的水溶液经注入井注入矿物油矿床,该聚合物水溶液的粘度匹配矿物油的粘度。如同水驱的情况那样,聚合物溶液的注入迫使矿物油从注入井朝生产井的方向经过地层中的所述孔穴,并经生产井采出矿物油。利用具有与矿物油大致相同粘度的聚合物制剂,聚合物制剂(polymer formation)无作用地突围到生产井中的风险降低。因此,比使用流动水时均匀得多地驱动矿物油,并可以驱动地层中的额外矿物油。

[0007] 疏水缔合共聚物用于聚合物驱油的用途是已知的。“疏水缔合共聚物”被本领域技

术人员理解为是指具有疏水侧基或端基,例如相对较长烷基链的水溶性聚合物。在水溶液中,这样的疏水基团可与自己或与其它具有疏水基团的物质缔合。这导致形成带来(附加)增稠作用的缔合网络。疏水缔合共聚物用于三次矿物油开采的细节描述在例如Taylor, K.C.和Nasr-El-Din, H.A.在J.Petr.Sci.Eng.1998,19,265-280中的综述文章中。

[0008] 三次矿物油开采的另一形式是用于通过毛细力采出截留在孔隙中的油的表面活性剂驱油,通常与用于控制流动性(均匀流过矿床)的聚合物驱油结合。

[0009] 粘性力和毛细力作用于在二次采油接近结束时截留在矿床岩石的孔隙中的矿物油,这两种力相对于彼此的比率决定微观油回收(microscopic oil removal)。被称为毛细管数的无量纲参数用于描述这些力的作用。其是粘性力(施压相的速度 \times 粘度)与毛细力(油-水之间的界面张力 \times 岩石的润湿)的比率:

$$[0010] \quad N_c = \frac{\mu v}{\sigma \cos \theta}$$

[0011] 在这一公式中, μ 是驱动矿物油的流体的粘度, v 是达西速度(每单位面积流速), σ 是驱动矿物油的液体和矿物油之间的界面张力, θ 是矿物油和岩石之间的接触角(C.Melrose,C.F.Brandner,J.Canadian Petr.Techn.58,October-December,1974,第54-62页)。毛细管数越高,油的驱动(mobilization)越高,因此油采出程度也越高。

[0012] 已知的是在二次矿物油开采接近结束时的毛细管数为大约 10^{-6} 并且为了驱动额外的矿物油,必须将毛细管数提高到大约 10^{-3} 至 10^{-2} 。

[0013] 为此,可以进行特定形式的驱油法-被称为Winsor III型微乳液驱油。在Winsor III型微乳液驱油中,注入的表面活性剂应当与矿床中存在的水相和油相形成Winsor III型微乳液。Winsor III型微乳液不是含有特别小的微滴的乳液,而是水、油和表面活性剂的热力学稳定的液体混合物。

[0014] 其三个优点在于

[0015] -由此实现矿物油和水相之间的极低界面张力 σ ,

[0016] -其通常具有极低粘度并因此不截留在多孔基质中,

[0017] -其在甚至最小能量输入下形成并可无限长期保持稳定(相反,常规乳液需要储层中基本不存在的高剪切力,并且仅动力学稳定)。

[0018] Winsor III型微乳液与过量水和过量油处于平衡。在微乳液形成的这些条件下,表面活性剂覆盖油-水界面并将界面张力 σ 更优选降低到 $<10^{-2}$ mN/m的值(超低界面张力)。为了实现最佳结果,在指定的表面活性剂量下,水-微乳液-油体系中的微乳液比例自然应该在最大值,因为这能够实现较低界面张力。

[0019] 由此,有可能改变油微滴的形式(将油水之间的界面张力降低到不再偏向于最小界面状态且球形不再优选的程度),并且可通过注入的水迫使它们经过毛细管口。

[0020] 当所有油-水界面被表面活性剂覆盖时,在过量表面活性剂存在下,形成Winsor III型微乳液。其因此构成造成油相和水相之间的极低界面张力的表面活性剂的储备。借助具有低粘度的Winsor III型微乳液,其也在驱油过程中移过多孔矿床岩石。相反,乳液可能保持悬浮在多孔基质中并堵塞矿床。如果Winsor III型微乳液遇到尚未被表面活性剂覆盖的油-水界面,来自微乳液的表面活性剂可显著降低这一新界面的界面张力并驱动油(例如通过油微滴的变形)。

[0021] 油微滴可随后合并产生连续油带(oil bank)。这具有两个优点:

[0022] 首先,随着连续油带推进经过新的多孔岩石,那里存在的油微滴可与该油带聚结。

[0023] 此外,油微滴合并产生油带显著降低油-水界面,因此再次释放不再需要的表面活性剂。此后,释放的表面活性剂可如上所述驱动留在地层中的油微滴。

[0024] Winsor III型微乳液驱油因此是特别高效的方法并且需要比乳液驱油法少得多的表面活性剂。在微乳液驱油中,表面活性剂通常任选与助溶剂和/或碱性盐一起注入(任选在螯合剂存在下)。随后,为控制流动性(mobility),注入增稠聚合物溶液。另一变体是注入增稠聚合物和表面活性剂、助溶剂和/或碱性盐的混合物(任选含螯合剂),然后注入用于控制流动性的增稠聚合物溶液。这些溶液通常应该澄清以防止堵塞储层。

[0025] 本领域技术人员根据给定油层中存在的条件(例如温度和盐含量)调节使用参数,例如所用表面活性剂的类型、浓度和相互混合比。

现有技术

[0026] WO 2011/110 502 A1描述了在三次矿物油开采中使用 $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_m(CH_2CH_2O)_n-XY^M$ 类型的阴离子表面活性剂,其基于具有16至18个碳原子的直链饱和或不饱和烷基 R^1 。Y尤其可以是硫酸根基团,且X尤其可以是具有最多10个碳原子的烷基或亚烷基。此外,m是0至99,优选3至20的数,且n是0至99的数。这些阴离子表面活性剂尤其可通过适当的烷氧基化物与氯磺酸和氢氧化钠的反应获得。

[0027] WO 2011/110 503 A1描述了在三次矿物油开采中使用 $R^1-O-(D)_n-(B)_m-(A)_1-XY^M$ 类型的阴离子表面活性剂,其基于具有8至30个碳原子的直链或支化的饱和或不饱和烷基或烷基芳基 R^1 。D代表亚丁氧基(butyleneoxy group),B代表亚丙氧基(propyleneoxy group),且A代表亚乙氧基(ethyleneoxy group)。Y尤其可以是硫酸根基团,且X尤其可以是具有最多10个碳原子的烷基或亚烷基。此外,1是0至99的数,m是0至99的数,且n是0至99的数。这些阴离子表面活性剂尤其可通过适当的烷氧基化物与氯磺酸和氢氧化钠的反应获得。

[0028] WO 2011/045 254 A1描述了基于具有8至32个碳原子的直链或支化的饱和或不饱和烷基或烷基芳基 R^1 的 $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ 类型的阴离子表面活性剂与基于具有8至32个碳原子的直链或支化的饱和或不饱和烷基或烷基芳基 R^2 并基于亲水基团Y的 R^2-Y 类型的表面活性剂结合用于三次矿物油开采。此外,x是4至30的数,且y是0至30的数,且 $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x(CH_2CH_2O)_y-H$ 通过使用双金属氰化物催化剂的烷氧基化制造。这些阴离子表面活性剂尤其可通过适当的烷氧基化物与氯磺酸和氢氧化钠的反应获得。

[0029] D.L.Zhang等人在SPE-Paper No.99744(SPE=Society of Petroleum Engineers)中描述了内烯烃磺酸盐的低耐盐性。例如,包含15至18个碳原子的内烯烃磺酸盐在20℃下可溶于包含2重量%氯化钠的盐水。如果加入0.1重量%氯化钙,则烯烃磺酸盐沉淀。包含15至18个碳原子的内烯烃磺酸盐在20℃下不溶于包含4重量%氯化钠的盐水。

[0030] US 2016/0215200 A1描述了烷基丙氧基硫酸盐与来自烷基丙氧基乙氧基硫酸盐类或来自烷基乙氧基硫酸盐类的第二阴离子表面活性剂的组合。

[0031] 发明目的

[0032] 需要用具有下列要求的表面活性剂制剂从具有含盐沉积水(deposit water)并尤

其具有低于90℃,优选低于80℃,最优选低于70℃的矿床温度的矿床中高效回收油:

[0033] -表面活性剂稳定性;和/或

[0034] -耐盐性(甚至在许多一价离子以及多价阳离子存在下的水溶性:例如具有二价阳离子,如Ca²⁺和/或Mg²⁺的盐水);和/或

[0035] -为了可持续性,低使用浓度(<1重量%,优选<0.5重量%)以使成本和材料消耗保持低;和/或

[0036] -在储层温度下几乎完全溶解在澄清溶液中。

[0037] 主要表面活性剂通常提供油-水界面张力的所需降低,但其(在表面温度下)和在矿床温度下并非清澈可溶于注入水。如果主要表面活性剂独自在表面温度下不是清澈可溶,则必须加热注入水,这是能量密集和高成本的。如果主要表面活性剂独自在储层温度下不是清澈可溶,则其可堵塞多孔介质并由此堵塞注入区。第二表面活性剂的添加可改进总体表面活性剂可溶性(但是,改进的可溶性通常不伴随着油-水界面张力的所需降低:为了一种效果要牺牲另一效果)。此外,在驱油法的过程中,主要表面活性剂与第二表面活性剂的比率会改变(例如由于选择性吸附或滞留)。然后,仍必须面对表面活性剂制剂的可溶性。

[0038] 对于表面活性剂混合物,进一步的要求是重要的:

[0039] -简单注入多孔地层(由于在储层温度下几乎完全溶解在澄清溶液中);和/或

[0040] -表面活性剂与原油的良好相互作用以实现原油-水之间的界面张力的足够降低(特别是在富含石蜡(paraffin)的原油的情况下,这是难以实现的);和/或

[0041] -在矿床温度下相对于原油的低界面张力(<0.1mN/m,优选<0.05mN/m,更优选<0.01mN/m),即使使用仅一种表面活性剂(或两种仅在少数方面不同的非常类似的表面活性剂-例如烷氧基化程度的小差异);和/或

[0042] -所有表面活性剂在岩石表面的低吸附并且没有或只有最低程度的由制剂中的一种表面活性剂的选择性吸附或滞留造成的表面活性剂比的变化;和/或

[0043] -简单生产方法,以使表面活性剂制剂的成本保持低;

[0044] (烷基苯磺酸盐或烯烃磺酸盐容易制造,但它们通常表现出低耐盐性(沉淀);烷基醚硫酸盐、烷基醚羧酸盐和烷基醚磺酸盐更耐盐得多。但是,烷基醚磺酸盐的制造涉及多得多的步骤,这是烷基醚磺酸盐非常昂贵);和/或

[0045] -作为表面活性剂浓缩物的供应形式,其在至少20℃下可以是液体(这避免需要熔融该浓缩物或在现场不断加热)并且应优选具有在50℃和10s⁻¹下<5000mPas的粘度和高活性物含量以使运输成本和由运输造成的能量消耗保持低;和/或

[0046] -其不应具有任何环境有害性质(烷基酚乙氧基化物或它们的降解产物已知能够充当内分泌干扰物)。

[0047] 在这方面,在使用表面活性剂制剂的驱油法的过程中特别难实现<0.1mN/m,尤其是<0.05mN/m的低界面张力,尤其是在富石蜡的原油的情况下。

[0048] 驱油法是工业规模方法。尽管所用化学品通常仅用作稀释溶液,但每天注入的体积高并且该注入通常持续数月至数年。普通油田的化学需求量很可能是每年5000至50 000吨聚合物。因此,对于经济上可行的方法,极高效率,即每单位体积的效果非常重要。效率的甚至轻微改进也可带来经济可行性的显著改进。因此,在表面活性剂的低使用浓度下将油-水之间的界面张力降低至<0.1mN/m是合意的(所有表面活性剂的总量应该理想地占注入的

含表面活性剂的水溶液的<1重量%，优选<0.5重量%）。注入的含表面活性剂的水溶液被理解为是指所谓注入的表面活性剂段塞 (slug)。该表面活性剂段塞填充一部分孔隙体积并可能除表面活性剂外还任选包含另外的添加剂，例如增稠聚合物。孔隙体积的所需部分可以例如是2%至60%，优选3%至25%。

[0049] 因此需要在上述条件下的采油中没有至少一些上述缺点和/或实现最大数量的上述性质或要求的包含烷基醚硫酸盐的鲁棒性的表面活性剂混合物。

[0050] 本发明的一般描述

[0051] 为了实现上述目的，因此已经发现，令人惊讶地，通过一种从地下矿物油矿床开采矿物油的方法（任选借助Winsor III型微乳液驱油）至少部分满足这些需求，其中将用于将在矿床温度下油-水之间的界面张力降低至<0.1mN/m，优选降低至<0.05mN/m的包含表面活性剂混合物的水性盐水表面活性剂制剂经至少一个注入井注入矿物油矿床并经至少一个生产井从矿床中采出原油，其中所述表面活性剂混合物包含至少一种通式(I)的阴离子表面活性剂(A)

[0052] $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ (I)

[0053] 和至少一种通式(II)的阴离子表面活性剂(B)

[0054] $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-SO_3M$ (II)

[0055] 其中在所述表面活性剂混合物中存在按重量计99:1至51:49的阴离子表面活性剂(A)与阴离子表面活性剂(B)的比率，其中

[0056] R^1 是具有16至18个碳原子的直链或支化，优选直链，饱和或不饱和、脂族伯烷基；

[0057] R^2 是具有12至17，优选12至14个碳原子的直链或支化，优选直链，饱和脂族伯烷基；

[0058] M是Na、K、 NH_4 或 $NH(CH_2CH_2OH)_3$ ；

[0059] x是3至25的数；

[0060] y是0至20的数；且

[0061] z是1至30的数；

[0062] 其中x+y的总和是3至35的数并且x+y个烷氧基化物基团可以无规分布、交替或嵌段排列。

[0063] 水性盐水表面活性剂制剂被理解为是指至少（例如在注入操作过程中）溶解在盐水中的表面活性剂混合物。盐水尤其可以是河水、海水、来自矿床附近的含水层的水、所谓注入水、沉积水、再注入的所谓生产水或上述水的混合物。但是，盐水也可以获自更咸的水：例如部分脱盐、脱除多价阳离子或通过用淡水或饮用水稀释。该表面活性剂混合物优选可作为浓缩物提供，其由于制备，也可能包含盐。这更详细描述在下列段落中。

[0064] 本发明的另一方面是如本文所述的表面活性剂混合物。相应地，要求保护一种表面活性剂混合物，其包含

[0065] 至少一种通式(I)的阴离子表面活性剂(A)

[0066] $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ (I)

[0067] 和至少一种通式(II)的阴离子表面活性剂(B)

[0068] $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-SO_3M$ (II)

[0069] 其中在所述表面活性剂混合物中存在按重量计99:1至51:49的阴离子表面活性剂

(A) 与阴离子表面活性剂 (B) 的比率, 其中

[0070] R^1 是具有 16 至 18 个碳原子的直链或支化, 优选直链, 饱和或不饱和、脂族伯烷基;

[0071] R^2 是具有 12 至 17, 优选 12 至 14 个碳原子的直链或支化, 优选直链, 饱和脂族伯烷基;

[0072] M 是 Na、K、 NH_4 、或 $NH(CH_2CH_2OH)_3$;

[0073] x 是 3 至 25 的数;

[0074] y 是 0 至 20 的数; 且

[0075] z 是 1 至 30 的数;

[0076] 其中 x+y 的总和是 3 至 35 的数并且 x+y 个烷氧基化物基团可以无规分布、交替或嵌段排列。

[0077] 进一步细节将在以下描述。

[0078] 相应地, 本发明还涉及一种生产如本文所述的通式 (I) 的阴离子表面活性剂 (A) 和通式 (II) 的阴离子表面活性剂 (B) 的表面活性剂混合物的方法, 其中阴离子表面活性剂 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 分开通过醇 R^1OH 和 R^2OH 在容器中的烷氧基化、接着在降膜式反应器中用三氧化硫磺酸化 (包括此后的中和步骤) 制造并最终混合。

[0079] 本发明的另一方面涉及一种浓缩物, 其包含如本文所述的表面活性剂混合物并进一步包含至少水和/或助溶剂。相应地, 该浓缩物包含如本文所述的含有至少一种表面活性剂 (A) 和至少一种表面活性剂 (B) 的表面活性剂混合物和水, 或该浓缩物包含如本文所述的含有至少一种表面活性剂 (A) 和至少一种表面活性剂 (B) 的表面活性剂混合物和助溶剂, 或该浓缩物包含如本文所述的含有至少一种表面活性剂 (A) 和至少一种表面活性剂 (B) 的表面活性剂混合物和水以及助溶剂。

[0080] 本领域技术人员清楚的是, 助溶剂不同于如本文中进一步描述的水。

[0081] 本发明的另一方面涉及如本文所述的表面活性剂混合物或本发明的浓缩物在从地下矿物油矿床开采矿物油中的用途。

[0082] 本发明的进一步细节

[0083] 本发明涉及一种从地下矿物油矿床开采矿物油的方法 (任选借助 Winsor III 型微乳液驱油), 其中将用于将在矿床温度下油-水之间的界面张力降低至 $<0.1\text{mN/m}$ (优选 $<0.05\text{mN/m}$) 的包含表面活性剂混合物的水性盐水表面活性剂制剂经至少一个注入井注入矿物油矿床并经至少一个生产井从矿床中采出原油, 其中所述表面活性剂混合物包含至少一种通式 (I) 的阴离子表面活性剂 (A)

[0084] $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ (I)

[0085] 和至少一种通式 (II) 的阴离子表面活性剂 (B)

[0086] $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-SO_3M$ (II)

[0087] 其中在所述表面活性剂混合物中存在按重量计 99:1 至 51:49 的阴离子表面活性剂 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 的比率,

[0088] 其中

[0089] R^1 是具有 16 至 18 个碳原子的直链或支化, 优选直链, 饱和或不饱和、脂族伯烷基; 且

[0090] R^2 是具有 12 至 17, 优选 12 至 14 个碳原子的直链或支化, 优选直链, 饱和脂族伯烷基

基；

[0091] M是Na、K、NH₄或NH(CH₂CH₂OH)₃；

[0092] x是3至25的数；

[0093] y是0至20的数；

[0094] z是1至30的数；

[0095] 且其中x+y的总和是3至35的数并且x+y个烷氧基化物基团可以无规分布、交替或嵌段排列。

[0096] 在上文定义的通式中，x、y和z各自是包括0的自然数，即0、1、2等。但是，聚烷氧基化物领域中的本领域技术人员清楚的是，这一定义是单一表面活性剂在各自情况中的定义。在存在包含该通式的多种表面活性剂的表面活性剂混合物或表面活性剂制剂的情况下，数值x、y和z各自是所有表面活性剂分子的平均值，因为用环氧乙烷或环氧丙烷将醇烷氧基化在每种情况下提供一定的链长分布。这种分布可以以原则上已知的方式通过所谓的分子量分布D描述。D=M_w/M_n是重均摩尔质量和数均摩尔质量的比率。分子量分布可通过本领域技术人员已知的方法，例如借助凝胶渗透色谱法测定。

[0097] 亚烷氧基(alkyleneoxy)可以无规分布、交替或嵌段，即以两个、三个、四个或更多个嵌段排列。

[0098] 优选地，x个亚丙氧基和y个亚乙氧基至少部分嵌段排列(按数量计，优选到至少50%的程度，更优选到至少60%的程度，再更优选到至少70%的程度，更优选到至少80%的程度，更优选到至少90%的程度，尤其是完全)。

[0099] 在本发明中，“嵌段排列”是指至少一个亚烷氧基具有化学上相同的相邻亚烷氧基，以使这至少两个亚烷氧基单元形成嵌段。

[0100] 更优选地，排列嵌段序列以从式(I)中的R¹-O基团开始，接着具有x个亚丙氧基的亚丙氧基嵌段，最后具有y个亚乙氧基的亚乙氧基嵌段。

[0101] 该表面活性剂混合物包含至少一种式(I)的阴离子表面活性剂和至少一种式(II)的阴离子表面活性剂。但是，如上文解释，该表面活性剂混合物通常包含多于仅一种式(I)的阴离子表面活性剂和多于一种式(II)的阴离子表面活性剂。该表面活性剂混合物还可包含不同于表面活性剂(A)和(B)的附加表面活性剂。但是，该表面活性剂混合物优选由至少一种式(I)的阴离子表面活性剂和至少一种式(II)的阴离子表面活性剂组成。

[0102] 优选地，表面活性剂混合物(所有表面活性剂一起)的浓度为水性盐水表面活性剂制剂的总量的0.03重量%至0.99重量%，优选0.05重量%至0.49重量%。

[0103] 优选地，R¹是具有16至18个碳原子的直链、饱和或不饱和、脂族伯烷基。更优选地，R¹是具有16至18个碳原子的直链饱和脂族伯烷基。优选地，R²是具有12至14个碳原子的直链或支化饱和脂族伯烷基。更优选地，R²是具有12至14个碳原子的直链饱和脂族伯烷基。优选地，M是Na。优选地，x是3至15的数。优选地，y是0至10的数。优选地，z是1至5的数。优选地，x+y的总和是3至25的数。

[0104] 优选地，R¹是具有16至18个碳原子的直链、饱和、脂族伯烷基；R²是具有12至14个碳原子的直链饱和脂族伯烷基；M是Na；x是3至15的数；y是0至10的数；z是1至5的数；和x+y的总和是3至25的数。

[0105] 在本发明的另一特定实施方案中，R¹是具有16个碳原子的直链饱和脂族伯烷基和

具有18个碳原子的直链饱和脂族伯烷基的混合物,其中具有16个碳原子的烷基与具有18个碳原子的烷基优选为在摩尔基础上20:80至40:60的比率。

[0106] 在表面活性剂混合物中,阴离子表面活性剂(A)与阴离子表面活性剂(B)的比率为按重量计99:1至51:49。如上文解释,该比率在油回收过程中可能改变。因此,给定比率应被理解为初始比率,通常如在注入时给出。也对生产本发明的表面活性剂混合物和浓缩物的方法给出这一初始比率。

[0107] 在一个优选实施方案中,阴离子表面活性剂(A)与阴离子表面活性剂(B)的比率为按重量计95:5至55:45,更优选按重量计95:5至65:35,再更优选按重量计95:5至75:25。

[0108] 从地下矿物油矿床开采矿物油的方法(任选借助Winsor III型微乳液驱油)包含注入用于将在矿床温度下油-水之间的界面张力降低至 $<0.1\text{mN/m}$ 的包含表面活性剂混合物的水性盐水表面活性剂制剂。优选地,将在矿床温度下油-水之间的界面张力降低至 $<0.05\text{mN/m}$ (甚至更优选 $<0.01\text{mN/m}$)。

[0109] 在一个优选实施方案中,该水性盐水表面活性剂制剂除表面活性剂混合物外还包含碱,其优选选自碱金属氢氧化物,如氢氧化钠或氢氧化钾,或选自碳酸盐,如碳酸钠或碳酸氢钠,或选自含N化合物,如氨、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氢氧化胆碱或乙酸胆碱。

[0110] 术语“碱”还包含不同碱,如两种或更多种所提到的碱的混合物。

[0111] 在进一步优选的实施方案中,该水性盐水表面活性剂制剂进一步包含增稠聚合物,优选选自生物聚合物或选自基于丙烯酰胺的共聚物。基于丙烯酰胺的共聚物可以例如尤其由下列单元组成:

[0112] -丙烯酰胺和丙烯酸钠盐,

[0113] -丙烯酰胺和丙烯酸钠盐和AMPS(2-丙烯酰胺基-2-乙基丙磺酸钠盐)。

[0114] 在进一步优选的实施方案中,地下矿物油矿床由砂岩构成且矿床温度低于 90°C ,优选低于 80°C ,最优选低于 70°C 。

[0115] 在进一步优选的实施方案中,通式(I)的阴离子表面活性剂(A)和通式(II)的阴离子表面活性剂(B)的混合物以包含表面活性剂混合物和至少水和/或助溶剂,优选包含基于浓缩物的总量计50重量%至90重量%的表面活性剂混合物、5重量%至30重量%的水和5重量%至20重量%的助溶剂的浓缩物的形式提供。

[0116] 因此在根据本发明的生产矿物油的方法中,优选使用一种制剂,其中由包含本发明的表面活性剂混合物和至少水和/或助溶剂,优选基于浓缩物的总量计50重量%至90重量%的表面活性剂混合物、5重量%至30重量%的水和5重量%至20重量%的助溶剂的浓缩物制备水性盐水表面活性剂制剂。

[0117] 在这方面,优选的是:

[0118] a) 助溶剂选自具有3至8个碳原子的脂族醇或选自烷基单乙二醇、烷基二乙二醇或烷基三乙二醇,其中烷基是具有3至6个碳原子的脂族烷基;

[0119] 和/或

[0120] b) 所述浓缩物具有在 50°C 和 10s^{-1} 下 $<15000\text{mPas}$,优选 $<10000\text{mPas}$,更优选 $<5000\text{mPas}$,最优选 $<3000\text{mPas}$ 的粘度,

[0121] 和/或

[0122] c) 所述浓缩物中按重量计的助溶剂的量等于或低于按重量计的水的量。

[0123] 因此给出下列优选:a)、b)、c)、a)和b)、a)和c)、b)和c)以及a)、b)和c)。

[0124] 这样的浓度的优点在于通式(I)的阴离子表面活性剂(A)和通式(II)的阴离子表面活性剂(B)已经以正确的化学计量混合并且油田操作人员只需要将浓缩物溶解在注入水中。只需要一个浓缩物储罐。两种表面活性剂各自作为浓缩物分开交付的缺点在于需要两个储罐并且要求有经验的工作人员勘查以正确比率混合。可在环境温度(例如20°C)下或在升高的温度(例如60°C)下将交付的包含通式(I)的阴离子表面活性剂(A)和通式(II)的阴离子表面活性剂(B)的所需混合物的浓缩物从储罐计量到注入水中。例如,在碱(alkali)-表面活性剂-聚合物驱油的情况下,注入水可以已包含碱,但其可在表面活性剂的溶解步骤后加入。此后,将溶解在注入水中的碱-表面活性剂混合物与(例如预溶解在注入水或补充水中的)聚合物混合。最后,可将在注入水中的碱-表面活性剂-聚合物混合物经注入井泵入矿物油矿床。

[0125] 通式(I)的阴离子表面活性剂(A)和通式(II)的阴离子表面活性剂(B)可如下形成。首先,其要求制备相应的醇,其可例如如下制备:

[0126] -直链脂族伯醇通过将脂肪酸(由天然植物或动物脂肪和油制备)氢化或通过将脂肪酸甲基酯氢化制备。

[0127] -或者,直链脂族伯醇可通过经铝催化剂将乙烯低聚、然后添加水以释放醇的齐格勒法制备。

[0128] 随后,将伯醇 R^1OH 或 R^2OH 烷氧基化以产生通式(I)的阴离子表面活性剂(A)和通式(II)的阴离子表面活性剂(B)的相应的前体(prestige)。这样的烷氧基化的实施原则上是本领域技术人员已知的。本领域技术人员同样已知的是,反应条件,尤其是催化剂选择,可影响烷氧基化物的分子量分布。

[0129] 根据这些通式的表面活性剂可优选通过碱催化的烷氧基化制备。在这种情况下,醇 R^1OH 或 R^2OH 可在压力反应器中与碱金属氢氧化物(例如 $NaOH$ 、 KOH 、 $CsOH$),优选氢氧化钾,或与碱金属醇盐,例如甲醇钠或甲醇钾混合。可借助减压(例如<100毫巴)和/或提高温度(30至150°C)抽出仍存在于反应物中的水(或 $MeOH$)。此后,该醇以相应醇盐的形式存在。此后用惰性气体(例如氮气)惰性化并在60至180°C的温度下逐步添加环氧烷至不大于20巴(优选不大于10巴)的压力。在一个优选实施方案中,最初在120°C下计量加入环氧烷。在反应过程中,释放的反应热使温度升至175°C。但是,可借助冷却使反应温度保持在120°C至175°C之间。在本发明的进一步优选的实施方案中,在使用 R^1OH 的情况下,在120至170°C的温度下加入环氧丙烷,随后在120至170°C的温度下加入环氧乙烷。在本发明的进一步优选的实施方案中,在使用 R^2OH 的情况下,在120至170°C的温度下加入环氧乙烷。在反应结束时,可以例如通过添加酸(例如乙酸或磷酸)中和催化剂并且视需要滤出。但是,该材料也可能保持未中和。

[0130] 一种替代方案是使用胺作为用于 R^1OH 或 R^2OH 的碱催化的烷氧基化的催化剂。例如,可使用咪唑或N,N-二甲基乙醇胺作为催化剂。也可借助其它方法,例如通过酸催化的烷氧基化进行醇 R^1OH 或 R^2OH 的烷氧基化。此外,有可能使用例如如DE 4325237 A1中所述的双氢氧化物粘土,或有可能使用双金属氧化物催化剂(DMC催化剂)。合适的DMC催化剂公开在例如DE 10243361 A1中,尤其在段落[0029]至[0041]和其中引用的文献中。例如,有可能使用Zn-Co类型的催化剂。为了实施该反应,可以将醇 R^1OH 或 R^2OH 与催化剂混合,该混合物如上所

述脱水并与如所述的环氧烷反应。通常使用基于该混合物计最多1000ppm的催化剂,并且由于如此少量,该催化剂可留在产物中。催化剂的量通常可小于1000ppm,例如250ppm或更小。

[0131] 最后,引入阴离子基团-硫酸根基团。这原则上是本领域技术人员已知的。有可能例如使用与硫酸、氨基磺酸或氯磺酸的反应。或者,有可能在降膜式反应器中使用三氧化硫,随后中和。后一路线是优选的,因为这是最经济的方法。与氮气混合的气态三氧化硫(在该混合物中1至9体积%三氧化硫)在降膜式反应器(优选来自Ballestra公司的降膜式反应器)中与烷基烷氧基化物($R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-H$ 或 $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-H$)反应。液体烷基烷氧基化物以薄膜形式沿降膜式反应器的壁向下流动。与气体(例如氮气)混合的气态三氧化硫也流经该管并与烷基烷氧基化物反应。在反应中使反应温度保持在15至90°C之间(优选在20至80°C之间)。所得半硫酸酯用氢氧化钠、氢氧化钾、氨水或三乙醇胺/水中和。此外,可在中和步骤的过程中加入助溶剂以破坏凝胶相(目的是降低粘度)和避免不完全中和。

[0132] 本发明涉及包含通式(I)的阴离子表面活性剂(A)和通式(II)的阴离子表面活性剂(B)的表面活性剂混合物的制造方法。

[0133] 根据本发明,阴离子表面活性剂(A)和阴离子表面活性剂(B)分开通过醇 R^1OH 和 R^2OH 在容器中的烷氧基化、接着在降膜式反应器中用三氧化硫硫酸化(包括此后的中和步骤)制造并最终混合。

[0134] 本发明还涉及包含本文所述的表面活性剂混合物并进一步包含水和/或助溶剂的浓缩物。

[0135] 因此该浓缩物包含具有按重量计55:45至95:5,优选按重量计65:35至95:5,最优选按重量计75:25至95:5的阴离子表面活性剂(A)与阴离子表面活性剂(B)的比率的表面活性剂混合物。

[0136] 因此,包含表面活性剂混合物的浓缩物优选包含基于浓缩物的总量计50重量%至90重量%的表面活性剂混合物、5重量%至30重量%的水和5重量%至20重量%的助溶剂,其中优选地

[0137] a) 助溶剂选自具有3至8个碳原子的脂族醇或选自烷基单乙二醇、烷基二乙二醇或烷基三乙二醇,其中烷基是具有3至6个碳原子的脂族烃基;

[0138] 和/或

[0139] b) 所述浓缩物具有在50°C和 $10s^{-1}$ 下 $<15000mPas$,优选 $<10000mPas$,更优选 $<5000mPas$,最优选 $<3000mPas$ 的粘度,

[0140] 和/或

[0141] c) 所述浓缩物中按重量计的助溶剂的量等于或低于按重量计的水的量。

[0142] 因此给出下列优选:a)、b)、c)、a)和b)、a)和c)、b)和c)以及a)、b)和c)。

[0143] 该浓缩物优选包含至少一种有机助溶剂。这些优选是完全水混溶性溶剂,但也有可能使用只有部分水混溶性的溶剂。一般而言,溶解度应该为至少50g/l,优选至少100g/l。实例包括脂族 C_4 至 C_8 醇,优选 C_4 至 C_6 醇,其可被1至5,优选1至3个亚乙氧基单元取代以实现足够的水溶性。进一步的实例包括具有2至8个碳原子的脂族二醇,其也可任选具有进一步的取代。例如,助溶剂可以是选自2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丁基乙二醇、丁基二乙二醇和丁基三乙二醇的至少一种。

[0144] 如本文所述的表面活性剂混合物和本发明的浓缩物可用于从地下矿物油矿床开采矿物油。

[0145] 根据本发明的另一方面,在根据本发明的矿物油开采方法中,可加入用于控制流动性的聚合物或泡沫。该聚合物可任选与表面活性剂制剂一起、在表面活性剂制剂之前注入矿床。其也可仅与表面活性剂制剂一起或仅在表面活性剂制剂之后注入。该聚合物可以是基于丙烯酰胺的共聚物或生物聚合物。该共聚物可以例如尤其由下列单元组成:

[0146] -丙烯酰胺和丙烯酸钠盐

[0147] -丙烯酰胺和丙烯酸钠盐和N-乙烯基吡咯烷酮

[0148] -丙烯酰胺和丙烯酸钠盐和AMPS (2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸钠盐)

[0149] -丙烯酰胺和丙烯酸钠盐和AMPS (2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸钠盐) 和N-乙烯基吡咯烷酮。

[0150] 该共聚物还可另外包含缔合基团。可用的共聚物描述在EP 2432807或W0 2014095621中。进一步可用的共聚物描述在US 7700702中。

[0151] 该聚合物可通过添加进一步的添加剂,如抗微生物剂、稳定剂、自由基清除剂和抑制剂稳定。

[0152] 可在矿床表面或原位在矿床中通过注入气体,如氮气或气态烃,如甲烷、乙烷或丙烷制造泡沫。可以通过添加所要求保护的表面活性剂混合物或其它表面活性剂制造和稳定该泡沫。

[0153] 任选地,也有可能将碱,如碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐添加到该表面活性剂制剂中,在这种情况下该添加任选与络合剂或聚丙烯酸酯的添加结合以防止由多价阳离子的存在造成的沉淀。此外,也有可能将助溶剂添加到该制剂中。

[0154] 这产生下列(联合)方法:

[0155] -表面活性剂驱油

[0156] -Winsor III型微乳液驱油

[0157] -表面活性剂/聚合物驱油

[0158] -Winsor III型微乳液/聚合物驱油

[0159] -碱/表面活性剂/聚合物驱油

[0160] -碱/Winsor III型微乳液/聚合物驱油

[0161] -表面活性剂/泡沫驱油

[0162] -Winsor III型微乳液/泡沫驱油

[0163] -碱/表面活性剂/泡沫驱油

[0164] -碱/Winsor III型微乳液/泡沫驱油

[0165] 在本发明的一个优选实施方案中,使用前四种方法之一(表面活性剂驱油、Winsor III型微乳液驱油、表面活性剂/聚合物驱油或Winsor III型微乳液/聚合物驱油)。特别优选的是Winsor III型微乳液/聚合物驱油。

[0166] 在Winsor III型微乳液/聚合物驱油中,在第一步骤中,表面活性剂制剂与或不与聚合物一起注入。该表面活性剂制剂在与原油接触时导致形成Winsor III型微乳液。在第二步骤中,仅注入聚合物。在每种情况下在第一步骤中,有可能使用具有比第二步骤中高的盐度的水性制剂。或者,这两个步骤也可以都用相等盐度的水进行。

[0167] 在一个实施方案中,该方法当然也可以与水驱结合。在水驱的情况下,经至少一个注入井将水注入矿物油矿床,并经至少一个生产井从矿床中采出原油。该水可以是淡水或盐水,如海水或沉积水。在水驱后,可以使用本发明的方法。

[0168] 为了实施本发明的方法,在矿物油矿床中挖出至少一个生产井和至少一个注入井。通常为矿床提供几个注入井和几个生产井。这些井可以是垂直和/或水平的。将所述水溶性组分的水性制剂经所述至少一个注入井注入矿物油矿床,并经至少一个生产井从矿床中采出原油。由于注入的水性制剂生成的压力(被称为“驱油(flood)”),矿物油朝生产井的方向流动并经生产井开采。术语“矿物油”在本文中当然不仅是指单相油;相反,该术语还包含普通原油-水乳液。本领域技术人员清楚的是,矿物油矿床也可具有一定的温度分布。所述矿床温度基于在注入井和生产井之间的通过驱油被水溶液覆盖的矿床区域。测定矿物油矿床的温度分布的方法原则上是本领域技术人员已知的。通常由在地层中的特定位置的温度测量与模拟计算结合测定温度分布;该模拟计算也计入引入地层中的热量和从地层中除去的热量。

[0169] 本发明的方法尤其可用于具有5mD至4D,优选50mD至2D,更优选200mD至1D的平均孔隙率的矿物油矿床。本领域技术人员以单位“达西”(缩写为“D”或“mD”,即“毫达西”)报道矿物油地层的渗透率,并可由矿物油地层中的液相的流速 v_s 施加的压力差测定。可在岩心驱油试验中用取自地层的钻孔岩心测定流速。其细节可见于例如K.Weggen、G.Pusch、H.Rischmüller,“Oil and Gas”,第37页及其后,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,在线版本,Wiley-VCH,Weinheim 2010。本领域技术人员清楚的是,矿物油矿床中的渗透率不需要均匀,而是通常具有一定分布,并且对矿物油矿床报道的渗透率因此是平均渗透率。

[0170] 为了实施采油方法,使用除水外还包含至少通式(I)的阴离子表面活性剂(A)和通式(II)的阴离子表面活性剂(B)的所述表面活性剂混合物的水性制剂。

[0171] 任选地,该制剂可另外包含附加表面活性剂。这些是例如烷基芳基磺酸盐或烯烴磺酸盐(α -烯烴磺酸盐或内烯烴磺酸盐)类型的阴离子表面活性剂和/或烷基乙氧基化物或烷基聚葡萄糖苷类型的非离子表面活性剂。这些附加表面活性剂尤其也可以是低聚或聚合表面活性剂。有利的是使用这样的聚合助表面活性剂以减少形成微乳液所需的表面活性剂的量。这样的聚合助表面活性剂因此也被称为“微乳液增进剂(microemulsion boosters)”。这样的聚合表面活性剂的实例包含两亲嵌段共聚物,其包含至少一种亲水嵌段和至少一种疏水嵌段。实例包含聚环氧丙烷-聚环氧乙烷嵌段共聚物、聚异丁烯-聚环氧乙烷嵌段共聚物和具有聚环氧乙烷侧链和疏水主链的梳形聚合物,其中主链优选基本包含烯烴或(甲基)丙烯酸酯作为单体。术语“聚环氧乙烷”在此在每种情况下应该包括包含如上文定义的环氧丙烷单元的聚环氧乙烷嵌段。这样的表面活性剂的进一步细节公开在W0 2006/131541 A1中。

[0172] 该制剂在含盐水中配制。当然,也可能存在不同盐的混合物。例如,有可能使用海水配制水性制剂,或有可能使用采出的地层水,其由此再使用。在海上开采平台的情况下,该制剂通常在海水中配制。在陆上开采设施的情况下,该聚合物可有利地首先溶解在淡水中并可用地层水将所得溶液稀释至所需使用浓度。

[0173] 或者,可借助脱盐技术(例如使用用于超滤、纳滤、反渗透和正向渗透的膜,或例如

用二价阴离子沉淀二价阳离子)降低注入水的盐含量。

[0174] 该盐尤其可以是碱金属盐和碱土金属盐。典型阴离子的实例包括 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和/或 Ca^{2+} ，且典型阳离子的实例包括氯离子、溴离子、碳酸氢根、硫酸根或硼酸根。如果将注入水软化，则不存在碱土金属离子。

[0175] 一般而言，存在至少一种或多于一种碱金属离子，尤其是至少 Na^+ 。此外，也可存在碱土金属离子，在这种情况下碱金属离子/碱土金属离子的重量比通常 ≥ 2 ，优选 ≥ 3 。如果将注入水软化，则不存在碱土金属离子。

[0176] 存在的阴离子通常是至少一种或多于一种卤素离子，尤其是至少 Cl^- 。一般而言， Cl^- 的量为所有阴离子的总和的至少50重量%，优选至少65重量%。

[0177] 该水性制剂中的所有盐的总量可达到该制剂中的所有组分的总和的350 000ppm(重量份)，例如500ppm至350 000ppm，尤其是2000ppm至250 000ppm。如果使用海水配制该制剂，盐含量可为2000ppm至40 000ppm，并且如果使用地层水，盐含量可为2000ppm至250 000ppm，例如3000ppm至100 000ppm。碱土金属离子的量可优选为0至53 000ppm，更优选0ppm至20 000ppm，再更优选0至6000ppm。

[0178] 可以使用添加剂，以例如防止不想要的副作用，例如不想要的盐沉淀，或稳定所用聚合物。在驱油法中注入地层的含聚合物的制剂仅非常逐渐地朝生产井的方向流动，意味着它们在地层条件下长时间留在地层中。聚合物的降解导致粘度降低。这必须通过使用更高量的聚合物虑及，或不得不接受该方法的效率变差。在每种情况下，该方法的经济可行性变差。许多机制可能对该聚合物的降解负责。借助合适的添加剂，可以根据条件防止或至少延迟聚合物降解。

[0179] 在本发明的一个实施方案中，所用水性组合物包含至少一种氧清除剂。氧清除剂与可能存在于该水性制剂中的氧反应并由此防止氧侵袭聚合物或聚醚基团。氧清除剂的实例包含亚硫酸盐，例如 Na_2SO_3 ，亚硫酸氢盐、亚磷酸盐、次磷酸盐或连二亚硫酸盐。

[0180] 在本发明的进一步实施方案中，所用水性制剂包含至少一种自由基清除剂。自由基清除剂可用于防止聚合物被自由基降解。这种类型的化合物可与自由基形成稳定化合物。自由基清除剂原则上是本领域技术人员已知的。例如，它们可以是选自硫化合物、仲胺、位阻胺、N-氧化物、亚硝基化合物、芳族羟基化合物或酮的稳定剂。硫化合物的实例包括硫脲、取代硫脲如N,N'-二甲基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、N,N'-二苯基硫脲、硫氰酸盐，例如硫氰酸铵或硫氰酸钾，二硫化四甲基秋兰姆和硫醇，如2-巯基苯并噻唑或2-巯基苯并咪唑或其盐，例如钠盐，二甲基二硫代氨基甲酸钠、2,2'-二硫代双(苯并噻唑)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)。进一步实例包括吩噻嗪、羧化吩噻嗪的盐、羧化吩噻嗪、亚甲基蓝、双氰胺、胍、氰胺、对甲氧基酚、对甲氧基酚的钠盐、2-甲基氢醌、2-甲基氢醌的盐、2,6-二-叔丁基-4-甲基酚、丁基羟基苯甲醚、8-羟基喹啉、2,5-二(叔戊基)-氢醌、5-羟基-1,4-萘醌、2,5-二(叔戊基)氢醌、二甲酮、3,4,5-三羟基苯甲酸丙酯、铵N-亚硝基苯基羟胺、4-羟基-2,2,6,6-四甲氧基哌啶、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺和1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇。优选的是位阻胺，如1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和硫化合物、巯基化合物，尤其是2-巯基苯并噻唑或2-巯基苯并咪唑或其盐，例如钠盐，特别优选的是2-巯基苯并噻唑或其盐。

[0181] 在本发明的进一步实施方案中，所用水性制剂包含至少一种牺牲试剂。牺牲试剂可与自由基反应并由此使它们无害。实例尤其包括醇。醇可被自由基氧化，例如氧化成酮。

实例包括单醇和多醇,例如1-丙醇、2-丙醇、丙二醇、甘油、丁二醇或季戊四醇。

[0182] 在本发明的进一步实施方案中,所用水性制剂包含至少一种络合剂。当然有可能使用各种络合剂的混合物。络合剂通常是可尤其络合二价和更高价金属离子,例如 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 的阴离子化合物。由此可以例如防止任何不想要的沉淀。此外,可以防止存在的任何多价金属离子借助存在的酸性基团,尤其是COOH基团与该聚合物交联。络合剂尤其可以是羧酸或磷酸衍生物。络合剂的实例包括乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺琥珀酸(EDDS)、二亚乙基三胺五亚甲基磷酸(DTPMP)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)和次氨基三乙酸(NTA)。当然,也可能涉及各自的相应盐,例如相应的钠盐。在本发明的一个特别优选的实施方案中,使用MGDA作为络合剂。

[0183] 替代上述螯合剂或除上述螯合剂外,也有可能使用聚丙烯酸酯。

[0184] 在本发明的进一步实施方案中,该制剂包含至少一种有机助溶剂。这些优选是完全水混溶性溶剂,但也有可能使用只有部分水混溶性的溶剂。一般而言,溶解度应该为至少50g/l,优选至少100g/l。实例包括脂族 C_4 至 C_8 醇,优选 C_4 至 C_6 醇,其可被1至5,优选1至3个亚乙氧基单元取代以实现足够的水溶性。进一步的实例包括具有2至8个碳原子的脂族二醇,其也可任选具有进一步的取代。例如,助溶剂可以是选自2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丁基乙二醇、丁基二乙二醇和丁基三乙二醇的至少一种。

[0185] 设定水性制剂中的聚合物浓度以使该水性制剂具有最终用途所需的粘度。该制剂的粘度通常应该为至少5mPas(在 $25^\circ C$ 和 $7s^{-1}$ 剪切速率下测量),优选至少10mPas。

[0186] 根据本发明,该制剂中的聚合物浓度为水性制剂的所有组分的总和的0.02重量%至2重量%。该量优选为0.05重量%至0.5重量%,更优选0.1重量%至0.3重量%,例如0.1重量%至0.2重量%。

[0187] 该水性含聚合物制剂可通过最初加入水、以粉末形式撒入聚合物和将其与水混合制备。用于溶解聚合物和将水溶液注入地下地层的装置原则上是本领域技术人员已知的。

[0188] 该水性制剂的注入可借助常规装置进行。该制剂可借助常规泵注入一个或多个注入井。注入井通常内衬用水泥胶结固定的钢管并且钢管在所需点有孔。该制剂从注入井经穿孔进入矿物油地层。借助泵以原则上已知的方式施加的压力用于设定该制剂的流速和因此也设定该水性制剂借以进入地层的剪切应力。本领域技术人员可以原则上已知的方式基于Hagen-Poiseuille定律使用流体进入地层时经过的面积、平均孔隙半径和体积流率计算进入地层时的剪切应力。可以如所述以原则上已知的方式得出地层的平均渗透率。当然,注入地层的水性聚合物制剂的体积流率越大,剪切应力越大。

[0189] 本领域技术人员可根据地层中的条件设定注入速率。优选地,水性聚合物制剂进入地层时的剪切率为至少 $30\ 000s^{-1}$,优选至少 $60\ 000s^{-1}$,更优选至少 $90\ 000s^{-1}$ 。

[0190] 在本发明的一个实施方案中,本发明的方法是一种驱油法,其中使用碱和通常络合剂或聚丙烯酸酯。当沉积水中的多价阳离子的比例低(100-400ppm)时情况通常如此。一个例外是偏硼酸钠,即使无络合剂,其也可在显著量的多价阳离子存在下用作碱。

[0191] 该水性制剂的pH通常为至少8,优选至少9,尤其是9至13,优选10至12,例如10.5至11。

[0192] 原则上有可能使用可用于获得所需pH的任何种类的碱,并且本领域技术人员会作出合适的选择。合适的碱的实例包括碱金属氢氧化物,例如NaOH或KOH,或碱金属碳酸盐,例

如 Na_2CO_3 。此外,该碱可以是碱性盐,例如羧酸、磷酸的碱金属盐,或尤其是碱形式的包含酸性基团的络合剂,如 EDTANa_4 。

[0193] 矿物油通常还包含各种羧酸,例如环烷酸,其被该碱性制剂转化成相应的盐。该盐充当天然存在的表面活性剂并因此支持采油过程。

[0194] 借助络合剂,可以有利地防止在碱性水性制剂与相应的金属离子接触和/或对该方法使用包含相应的盐的水性制剂时微溶性盐,尤其是Ca和Mg盐的不合意沉淀。由本领域技术人员选择络合剂的量。其可以例如是该水性制剂的所有组分的总和的0.1重量%至4重量%。

[0195] 但是,在本发明的一个特别优选的实施方案中,使用其中使用碱(例如碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐)的矿物油开采方法。

[0196] 下列实施例旨在详细例示本发明及其优点:

[0197] 包含阴离子表面活性剂(A)和阴离子表面活性剂(B)的混合物的制备:

[0198] 所用缩写:

[0199] EO 亚乙氧基

[0200] PO 亚丙氧基

[0201] BuO 1,2-亚丁氧基

[0202] 下列醇用于该合成:

醇	描述
C ₁₆ C ₁₈	由直链饱和伯C ₁₆ H ₃₃ -OH和C ₁₈ H ₃₇ -OH组成的市售牛脂脂肪醇混合物
C ₁₂ C ₁₄	由直链饱和伯C ₁₂ H ₂₅ -OH和C ₁₄ H ₂₉ -OH组成的市售脂肪醇混合物

[0204] 1a) C₁₆C₁₈-7P0-H

[0205] 相当于通式(I) $\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)HO)}_x\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_y\text{-H}$ 的表面活性剂(A)的前体(中间体),其中 $\text{R}^1=\text{C}_{16}\text{H}_{33}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $x=7$ 和 $y=0$

[0206] 在具有锚式搅拌器的2升压力高压釜中最初加入384克(1.5摩尔,1.0当量)C₁₆C₁₈醇并启动搅拌器。此后,加入5.2克50%KOH水溶液(0.046摩尔KOH,2.6克KOH),施加25毫巴的减压,并将混合物加热到100°C和在此保持120分钟以馏出水。该混合物用N₂吹扫三次。此后,测试该容器的压力保持,设定1.0巴表压(2.0巴绝对压力),将混合物加热到130°C,然后将压力设定至2.0巴绝对压力。在150转/分钟下,在130°C下在7小时内计量加入609克(10.5摩尔,7.0当量)环氧丙烷;p_{max}为4.0巴绝对压力。将该混合物在130°C下搅拌另外2小时。压力恒定,冷却到100°C并减压到1.0巴绝对压力。施加<10毫巴的真空并抽出残留氧化物2小时。用N₂破坏真空并在80°C下在N₂下淹析产物。在旋转蒸发器中,该混合物在100°C和<10毫巴下搅拌3小时。然后将其装入带有搅拌器的烧瓶中并加入2.76克(0.046摩尔)乙酸。分析(质谱,GPC,1H NMR在CDCl₃中,1H NMR在MeOD中)证实平均组成C₁₆C₁₈-7P0-H。

[0207] 2a) C₁₂C₁₄-2E0-H

[0208] 相当于通式(II) $\text{R}^2\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-H}$ 的表面活性剂(B)的前体,其中 $\text{R}^2=\text{C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 和 $z=2$

[0209] 在具有锚式搅拌器的2升压力高压釜中最初加入290克(3.0摩尔,1.0当量)C₁₂C₁₄醇并启动搅拌器。此后,加入10.4克50%KOH水溶液(0.092摩尔KOH,5.2克KOH),施加35毫巴的减压,并将混合物加热到100°C和在此保持120分钟以馏出水。该混合物用N₂吹扫三次。此

后,测试该容器的压力保持,设定1.0巴表压(2.0巴绝对压力),将混合物加热到130℃,然后将压力设定至2.0巴绝对压力。在150转/分钟下,在130℃下在3小时内计量加入264克(6摩尔,2.0当量)环氧乙烷;pmax为4.0巴绝对压力。将该混合物在130℃下搅拌另外2小时。压力恒定,冷却到100℃并减压到1.0巴绝对压力。施加35毫巴的真空并抽出残留氧化物2小时。用N₂破坏真空并在80℃下在N₂下淬析产物。在旋转蒸发器中,该混合物在100℃和35毫巴下搅拌3小时。然后将其装入带有搅拌器的烧瓶中并加入5.52克(0.092摩尔)乙酸。分析(质谱,GPC,1H NMR在CDCl₃中,1H NMR在MeOD中)证实平均组成C₁₂C₁₄-2EO-H。

[0210] 1b) C₁₆C₁₈-7PO-SO₄Na

[0211] 相当于通式(I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M的表面活性剂(A),其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0和M=Na

[0212] 在具有锚式搅拌器的1升圆底烧瓶中,将C₁₆C₁₈-7PO-H(166.9克,0.25摩尔,1.0当量)在搅拌下溶解在二氯甲烷(330克)中并冷却到5至10℃。此后,逐滴加入氯磺酸(37.7克,0.325摩尔,1.3当量)以使温度不超过10℃。允许混合物升温到21℃并在氮气料流下在此温度下搅拌4小时,然后将上述反应混合物逐滴添加到具有锚式搅拌器的2升圆底烧瓶中,其包含最多在15℃下NaOH(0.3375摩尔NaOH,13.5克NaOH,1.35当量)在水(400克)中的搅拌溶液。通过添加HCl/水调节所得pH到8至9。使用旋转蒸发器在50℃和30毫巴下除去二氯甲烷。测定水含量(Karl-Fischer法),加入丁基二乙二醇(48克),然后使用旋转蒸发器在50℃和30毫巴下进一步加入水直至实现28重量%的水含量。该溶液包含57重量%表面活性剂、14重量%助溶剂、28重量%水和小于1重量%盐。产物通过¹H NMR表征并证实所需结构。硫酸化程度明显高于90摩尔%。

[0213] 2b) C₁₂C₁₄-2EO-SO₄Na

[0214] 相当于通式(II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M的表面活性剂(B),其中R¹=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2和M=Na

[0215] 在具有锚式搅拌器的1升圆底烧瓶中,将C₁₂C₁₄-2EO-H(140.5克,0.50摩尔,1.0当量)在搅拌下溶解在二氯甲烷(280克)中并冷却到5至10℃。此后,逐滴加入氯磺酸(75.4克,0.65摩尔,1.3当量)以使温度不超过10℃。允许混合物升温到21℃并在氮气料流下在此温度下搅拌4小时,然后将上述反应混合物逐滴添加到具有锚式搅拌器的2升圆底烧瓶中,其包含最多在15℃下NaOH(0.675摩尔NaOH,27克NaOH,1.35当量)在水(300克)中的搅拌溶液。通过添加HCl/水调节所得pH到8至9。使用旋转蒸发器在50℃和30毫巴下除去二氯甲烷。测定水含量(Karl-Fischer法),然后使用旋转蒸发器在50℃和30毫巴下进一步加入水直至实现30重量%的水含量。该溶液包含69重量%表面活性剂、30重量%水和小于1重量%盐。产物通过¹H NMR表征并证实所需结构。硫酸化程度明显高于90摩尔%。

[0216] 3a) C₁₆C₁₈-7PO-SO₄Na:C₁₂C₁₄-2EO-SO₄Na的大约9:1混合物的浓缩物

[0217] 相当于R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0和M=Na的通式(I)

[0218] R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M的表面活性剂(A)与R¹=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2和M=Na的通式(II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-H的表面活性剂(B)在89:11重量比下的混合物

[0219] 在具有搅拌棒的100毫升圆底烧瓶中,加入15克来自实施例2a)的C₁₆C₁₈-7PO-SO₄Na的表面活性剂溶液(其包含57重量%表面活性剂、14重量%丁基二乙二醇、28重量%水和小于1重量%盐)并在搅拌下加热到50℃。然后加入1.38克来自实施例2b)的C₁₂C₁₄-

2E0-SO₄Na的表面活性剂溶液(其包含69重量%表面活性剂、30重量%水和小于1重量%盐)。混合物在50℃下搅拌1小时,然后冷却到20℃。所得浓缩物包含大约9:1比率(按重量计)的C16C18-7P0-SO₄Na:C12C14-2E0-SO₄Na。浓缩物中的总表面活性剂含量为大约58重量%,助溶剂丁基二乙二醇的含量为大约13重量%,水含量为大约28重量%,且盐含量小于1重量%。

[0220] 3b) C16C18-7P0-SO₄Na:C12C14-2E0-SO₄Na的大约6:4混合物的浓缩物

[0221] 相当于 $R^1=C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$ 、 $x=7$ 、 $y=0$ 和 $M=Na$ 的通式(I)

[0222] $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ 的表面活性剂(A)与 $R^1=C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$ 、 $z=2$ 和 $M=Na$ 的通式(II) $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-H$ 的表面活性剂(B)在60:40重量比下的混合物

[0223] 在具有搅拌棒的100毫升圆底烧瓶中,加入9克来自实施例2a)的C16C18-7P0-SO₄Na的表面活性剂溶液(其包含57重量%表面活性剂、14重量%丁基二乙二醇、28重量%水和小于1重量%盐)并在搅拌下加热到50℃。然后加入5克来自实施例2b)的C12C14-2E0-SO₄Na的表面活性剂溶液(其包含69重量%表面活性剂、30重量%水和小于1重量%盐)。混合物在50℃下搅拌1小时,然后冷却到20℃。所得浓缩物包含大约6:4比率(按重量计)的C16C18-7P0-SO₄Na:C12C14-2E0-SO₄Na。浓缩物中的总表面活性剂含量为大约61重量%,助溶剂丁基二乙二醇的含量为大约9重量%,水含量为大约29重量%,且盐含量小于1重量%。

[0224] 以类似方式制备另外的表面活性剂和浓缩物。例如,根据上述程序制造C16C18-7P0-SO₄Na的无助溶剂的水性浓缩物,但没有添加助溶剂丁基二乙二醇。为了应对在合成过程中在20℃下的凝胶形成,可以烷基醚硫酸盐的较低浓度(30重量%和更低)为目标。如果需要较高浓度,可以在旋转蒸发器中在50℃下在减压下除去水。

[0225] 包含阴离子表面活性剂(A)和阴离子表面活性剂(B)的混合物的测试:

[0226] 试验方法:

[0227] 稳定性的测定

[0228] 通过在适当温度下储存12周后在20℃下的视觉评估测定阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)混合物的浓缩物的稳定性。该浓缩物包含水和丁基二乙二醇,以及制备实施例中描述的阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)混合物。注意浓缩物是否保持均匀或是否发生妨碍均匀取样的显著相分离。此外,将浓缩物(如果可能)加热到50℃并再在20℃下冷却,并观察是否发生不可逆相分离。

[0229] 粘度的测定

[0230] 用Anton Parr MCR302粘度计测定阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)混合物的浓缩物的动态粘度(dynamic viscosity)。该浓缩物包含水和丁基二乙二醇(BDG),以及制备实施例中描述的阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)混合物。在10、20和(任选)100s⁻¹的剪切率和20和50℃的温度下测定粘度。

[0231] 溶解度的测定

[0232] 在每种情况下将以要检查的浓度处于具有特定盐组成的盐水中的表面活性剂在20-30℃下搅拌30分钟。此后,该混合物逐步加热直至开始浑浊或相分离。此后小心冷却,并记录溶液再变清澈或散射变轻微的点。这被记录为浊点。

[0233] 在特定的固定温度下,记录表面活性剂在盐水中的溶液的外观。清澈的溶液或轻微散射并通过轻微剪切再变得颜色略浅(但没有随时间经过变成泡沫)的溶液被认为可接

受。所述轻微散射的表面活性剂溶液经孔径 $2\mu\text{m}$ 的过滤器过滤。完全没有发现脱除。

[0234] 界面张力的测定

[0235] 通过在来自DataPhysics的SVT20上的旋滴法测定在温度下在表面活性剂溶液存在下原油相对于盐水的界面张力。为此,在温度下将油微滴注入装有盐水表面活性剂溶液的毛细管,观察在大约4500转/分钟下的微滴膨胀并记录随时间经过的界面张力演化。如Hans-Dieter **Dörfler**在“**Grenzflächen** und kolloid-disperse Systeme” [Interfaces and Colloidally Disperse Systems], Springer Verlag Berlin Heidelberg 2002中所述通过下列公式由圆筒直径 d_z 、旋转速度 w 和密度差计算界面张力IFT(或 s_{11}):

$$[0236] \quad (d_1-d_2) : s_{11} = 0.25 \cdot d_z^3 \cdot w^2 \cdot (d_1-d_2)$$

[0237] API比重(American Petroleum Institute gravity)是在美国对原油常使用的常规密度单位。其在全球用于原油的表征和质量标准。API比重如下由基于水计原油在 60°F (15.56°C)下的相对密度 p_{rel} 计算

$$[0238] \quad \text{API比重} = (141.5/p_{\text{rel}}) - 131.5$$

[0239] 在岩心驱油试验(coreflood test)中测定油驱动(oil mobilization)和表面活性剂吸附率

[0240] 预先制备原油(例如过滤和通过添加环己烷调节粘度)和合成盐水(盐溶解、过滤、调节pH值、盐度测定、脱气)。在干状态下测量新的砂岩岩心(质量、孔隙体积、孔隙率),然后用盐水饱和。例如在示踪试验之前和之后测定盐水渗透率。然后,在储层温度下注入原油并老化。在油渗透率测定和 S_{oi} 和 S_{wir} 计算后,用(盐水)水驱动岩心。将化学品溶解在注入水中并脱气。追踪化学品的注入并分析流出物(收集油和水相,通过HPLC分析测定表面活性剂的保留)。

[0241] 试验结果:

[0242] 获得下列试验结果:

[0243] 浓缩物的稳定性和粘度的试验结果显示在表1中。

[0244] 表1、阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)的浓缩物

Ex.	表面活性剂浓缩物	在 20°C 和不同剪切率下的粘度	在 50°C 和不同剪切率下的粘度	在 20°C 下储存 12 周后的外观	加热到 50°C 后的外观
[0245] 1	C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a : C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 的大约 9 : 1 (按重量计) 混合物的浓缩物 [浓缩物中的表面活性剂含量为大约 58 重量%, 助溶剂丁基二乙二醇的含量为大约 13 重量%, 水的含量为大约 28 重量%, 且盐含量小于 1 重量%] ^c	3030 mPas (10 s ⁻¹) 1900 mPas (20 s ⁻¹) <1000 mPas (100 s ⁻¹)	1850 mPas (10 s ⁻¹) 1240 mPas (20 s ⁻¹) <<1000 mPas (100 s ⁻¹)	在 20°C 和在低剪切下均匀、可流动液体	在 50°C 和在低剪切下均匀、可流动液体

[0246]

2	<p>C16C18 - 7 PO - SO₄Na^a : C12C14 - 2 EO - SO₄Na^b 的大约 8 : 2 (按重量计) 混合物的浓缩物 [浓缩物中的表面活性剂含量为大约 78 重量%, 助溶剂丁基二乙二醇的含量为大约 8 重量%, 水的含量为大约 13 重量%, 且盐含量小于 1 重量%]</p>	<p>830 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>770 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>690 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>290 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>210 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>190 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>在 20°C 和在低剪切下均匀、可流动液体</p>	<p>在 50°C 和在低剪切下均匀、易流动液体</p>
3	<p>C16C18 - 7 PO - SO₄Na^a : C12C14 - 2 EO - SO₄Na^b 的大约 7 : 3 (按重量计) 混合物的浓缩物 [浓缩物中的表面活性剂含量为大约 77 重量%, 助溶剂丁基二乙二醇的含量为大约 7 重量%, 水的含量为大约 15 重量%, 且盐含量小于 1 重量%]</p>	<p>5000 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>4000 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>2170 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>3750 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>2360 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>390 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>在 20°C 下均匀、粘性和可流动液体</p>	<p>在 50°C 下均匀、粘性和可流动液体</p>
4	<p>C16C18 - 7 PO - SO₄Na^a : C12C14 - 2 EO - SO₄Na^b 的大约 6 : 4 (按重量计) 混合物的浓缩物 [浓缩物中的表面活性剂含量为大约 69 重量%, 水的含量为大约 30 重量%, 且盐含量小于 1 重量%]</p>	<p>19900 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>11900 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>3200 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>4110 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>2560 mPas (20 s⁻¹)</p> <p><1000 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>在 20°C 和在低剪切下均匀、粘性和极慢流动液体</p>	<p>在 50°C 和在低剪切下均匀、粘性和可流动液体</p>

[0247]	<p>C5</p> <p>C16C18 - 7 PO - SO₄Na^a 在水中的浓缩物 [浓缩物中的表面活性剂含量为大约 60 重量%，水的含量为大约 39 重量%，且盐含量小于 1 重量%]</p>	<p>9600 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>5810 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>2100 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>11960 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>8300 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>2500 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>在 20°C 和在低剪切下均匀、粘性和极慢流动液体</p>	<p>在 50°C 和在低剪切下均匀、粘性和极慢流动液体</p>
	<p>C6</p> <p>C12C14 - 2 EO - SO₄Na^b 在水中的浓缩物 [浓缩物中的表面活性剂含量为大约 69 重量%，水的含量为大约 30 重量%，且盐含量小于 1 重量%]</p>	<p>6950 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>4060 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>1310 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>7290 mPas (10 s⁻¹)</p> <p>4670 mPas (20 s⁻¹)</p> <p>1350 mPas (100 s⁻¹)</p>	<p>在 20°C 和在低剪切下均匀、粘性和极慢流动液体</p>	<p>在 50°C 和在低剪切下均匀、粘性和极慢流动液体</p>

[0248] a) 相当于通式 (I) $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ 的阴离子表面活性剂 (A)，其中 $R^1=C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$ 、 $x=7$ 、 $y=0$ 和 $M=Na$

[0249] b) 相当于通式 (II) $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-SO_3M$ 的阴离子表面活性剂 (B)，其中 $R^2=C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$ 、 $z=2$ 和 $M=Na$

[0250] c) 如实施例 3a) 中在 ‘包含阴离子表面活性剂 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 的混合物的制备’ 中所述

[0251] 在表 1 中由实施例 1 至 3 中可以看出，包含阴离子表面活性剂 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 的表面活性剂混合物和助溶剂丁基二乙二醇和水的所要求保护的浓缩物在 20°C 下 12 周后产生均匀可流动液体。加热-冷却循环没有造成变化。这是材料例如在偏远地点的鲁棒性的储存的良好指示，其中额外均化作业意味着使用昂贵的能量。在这样的浓缩物的情况下，并且甚至在阴离子表面活性剂 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 的不同比率下，20°C 和 $10s^{-1}$ 的低剪切下所得的粘度在对操作/泵送而言 < 5000 mPas 的可接受范围内。剪切率提高到更高的值或温度提高到 50°C 导致更低的值-例如在 50°C 和 $10s^{-1}$ 下 < 4000 mPas 或在 50°C 和 $100s^{-1}$ 下 < 1000 mPas。用于进一步降低粘度的这种温和加热是有利的，因为需要较少能量并且这样的温度不会改变表面活性剂结构。在 95°C 的温度下更长时间，粘度低得多，但由于存在水，也可能断裂硫酸根基团。实施例 4 显示所要求保护的表面活性剂混合物，但无助溶剂丁基二乙二醇。粘度高于实施例 1 至 3 中的粘度。此外，实施例 4 中的浓缩物仍可流动，但没有实施例 1 至 3 中的浓缩物可流动，特别是在 50°C 下。这显示存在助溶剂，如丁基二乙二醇的益处。令

人惊讶地看出,阴离子表面活性剂(A)和阴离子表面活性剂(B)在所要求保护的比率下的所要求保护的表面活性剂混合物仍带来这样的浓缩物,其在50℃下表现出比单一表面活性剂,对比例C5中的阴离子表面活性剂(A)或对比例C6中的阴离子表面活性剂(B)的浓缩物低的在10、20或100s⁻¹下的粘度:例如在50℃和10s⁻¹下,获得4110mPas(实施例4),与11960mPas(实施例C5)相比或与7290mPas(实施例C6)相比。此外,实施例1-4中在50℃和在低剪切下的流动行为比对比例C5和C6中在50℃和在低剪切下的流动行为好得多。

[0252] 在下一章中论述之前描述的浓缩物在盐水中的溶解行为。在包含26100ppm总溶解盐的盐水中,在20℃下提供固定量的浓缩物并在100转/分钟下搅拌混合物。

[0253] 表2、阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)的浓缩物的溶解的试验结果

[0254]	Ex. 表面活性剂浓缩物	0.52 重量%表面活性剂浓缩物(等于 0.3 重量%活性材料, 这是指纯表面活性剂)在 26100 ppm TDS (20000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子)中在 20℃ 下以 100 rpm (转/分钟) 搅拌 4 分钟后的外观	0.52 重量%表面活性剂浓缩物(等于 0.3 重量%活性材料, 这是指纯表面活性剂)在 26100 ppm TDS (20000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子)中
	1 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a : C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 的大约 9 : 1 (按重量计) 混合物的浓缩物 [浓缩物中的表面活性剂含量为大约 58 重量%, 助溶剂丁基二乙二醇的含量为大约 13 重量%, 水的含量为大约 28 重量%, 且盐含量小于 1 重量%] ^c	完全溶解	清澈的溶液

[0255] a) 相当于通式(I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M的阴离子表面活性剂(A), 其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0和M=Na

[0256] b) 相当于通式(II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M的阴离子表面活性剂(B), 其中R²=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2和M=Na。

[0257] c) 如实施例3a)中在‘包含阴离子表面活性剂(A)和阴离子表面活性剂(B)的混合物的制备’中所述

[0258] 在表2中由实施例1可以看出,包含阴离子表面活性剂(A)C16C18-7PO-SO₄Na和阴离子表面活性剂(B)C12C14-2EO-SO₄Na的所要求保护的表面活性剂混合物和助溶剂丁基二乙二醇和水的所要求保护的浓缩物在20℃下可迅速溶解在26100ppm TDS(总溶解盐)中。获得清澈的溶液。

[0259] 此外,不同表面活性剂溶液的溶解度试验显示在表3和表4中。可以例如以下列方式溶解表面活性剂,即在20℃下将1体积包含0.6重量%溶解表面活性剂制剂的含6100ppm

TDS的盐水与相同体积的包含60000ppm溶解Na₂CO₃的含6100ppm TDS的盐水混合(见表3)。此后将溶液加热到62℃。

[0260] 表3、在20℃和62℃下不同表面活性剂在含36100ppm TDS(总溶解盐)的盐水中的溶解度

Ex.	在包含 36100 ppm TDS(30000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子) 的盐水中的表面活性剂制剂	在 20℃ 下的外观	在 62℃ 下的外观
C1	0.30 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.08 重量%的丁基二乙二醇	清澈的溶液	浑浊并且不均匀的溶液
2	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.12 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.04 重量%的丁基二乙二醇	清澈的溶液	清澈的溶液
[0261] C3	0.15 重量%的 C16C18 - 7BuO - 7 PO - 15 EO - SO ₄ Na、0.15 重量%的 iC13 - 6 EO - H、0.09 重量%的丁基二乙二醇	轻微散射的溶液	散射但均匀的溶液
C4	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.12 重量%的 iC13 - 6 EO - H、0.04 重量%的丁基二乙二醇	轻微散射的溶液	浑浊并且不均匀的溶液
5	0.18 重量%的 C16C18 - 22 PO - SO ₄ Na ^c 、0.12 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b	清澈的溶液	清澈的溶液
6	0.18 重量%的 C16C18 - 15 PO - 7 EO - SO ₄ Na ^d 、0.12 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b	清澈的溶液	清澈的溶液

[0262] a) 相当于通式(I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M的阴离子表面活性剂(A), 其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0和M=Na

[0263] b) 相当于通式(II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M的阴离子表面活性剂(B), 其中R²=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2和M=Na

[0264] c) 相当于通式(I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M的阴离子表面活性剂(A), 其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=22、y=0和M=Na

[0265] d) 相当于通式(I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M的阴离子表面活性剂(A), 其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=15、y=7和M=Na

[0266] 在表3中由对比例C1可以看出, 阴离子表面活性剂(A) C16C18-7PO-SO₄Na在助溶剂丁基二乙二醇存在下在20℃下可溶于含36100ppm TDS的盐水, 但在62℃下不再可溶。与此相比, 阴离子表面活性剂(A) C16C18-7PO-SO₄Na和阴离子表面活性剂(B) C12C14-2EO-SO₄Na和助溶剂丁基二乙二醇的所要求保护的表面活性剂混合物如实施例2中所示在相同条件下提供好得多的行为: 在20℃和62℃下, 获得清澈的溶液。对比例C3显示不同的表面活性剂体系, 其包含阴离子表面活性剂C16C18-7BuO-7PO-15EO-SO₄Na(来自现有技术W0 11110503A1) 和非离子表面活性剂iC13-6EO-H(相当于来自BASF的**Lutensol®**T06)。观察到的溶液行为不理想, 但可接受: 在20℃和62℃下, 获得散射但均匀的溶液。对比例C4显示, 阴离子表面活性剂(A) C16C18-7PO-SO₄Na与非离子表面活性剂iC13-6EO-H(相当于来自BASF的**Lutensol®**T06)的组合比实施例2中描述的所要求保护的表面活性剂混合物差: 在实施例2中在62℃下获得清澈的溶液, 而在实施例C4中观察到浑浊并且不均匀的溶液。浑浊并且不均匀的溶液的注入将导致材料分离(表面活性剂无法泵送到油中, 而是停留在地层

中) 并且甚至可堵塞注入区。实施例5和6也显示, 另一些要求保护的表面活性剂混合物在 36100ppm TDS和20°C或62°C下产生清澈的溶液: 阴离子表面活性剂(A) C16C18-22PO-SO₄Na和阴离子表面活性剂(B) C12C14-2EO-SO₄Na或阴离子表面活性剂(A) C16C18-15PO-7EO-SO₄Na和阴离子表面活性剂(B) C12C14-2EO-SO₄Na产生清澈的溶液。

[0267] 表4、在20°C和62°C下不同表面活性剂在含26100ppm TDS(总溶解盐)的盐水中的溶解度

Ex.	在包含 26100 ppm TDS(20000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子) 的盐水中的表面活性剂制剂	在 20°C 下的外观	在 62°C 下的外观
[0268] 1	0.27 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.03 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.07 重量%的丁基乙二醇	清澈的溶液	清澈的溶液
2	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.12 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.04 重量%的丁基乙二醇	清澈的溶液	清澈的溶液
C3	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.12 重量%的 iC13 - 6 EO - H、0.04 重量%的丁基乙二醇	清澈的溶液	浑浊并且不均匀的溶液

[0269] a) 相当于通式(I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M的阴离子表面活性剂(A), 其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0和M=Na

[0270] b) 相当于通式(II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M的阴离子表面活性剂(B), 其中R²=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2和M=Na

[0271] 在表4中由实施例1和2可以看出, 阴离子表面活性剂(A) C16C18-7PO-SO₄Na和阴离子表面活性剂(B) C12C14-2EO-SO₄Na和助溶剂丁基乙二醇的所要求保护的表面活性剂混合物在较低盐度(表4中的26100ppm TDS vs表3中的36100ppm TDS)下也提供良好的溶解度行为: 在20°C和62°C下, 获得清澈的溶液。对比例C3显示, 阴离子表面活性剂(A) C16C18-7PO-SO₄Na与非离子表面活性剂iC13-6EO-H(相当于来自BASF的**Lutensol®**T06)的组合比实施例2中描述的所要求保护的表面活性剂混合物差: 在实施例2中在62°C下获得清澈的溶液, 而在实施例C4中观察到浑浊并且不均匀的溶液。浑浊并且不均匀的溶液的注入将导致材料分离(表面活性剂无法泵送到油中, 而是陷在地层中) 并且甚至可堵塞注入区。

[0272] 在下一章中, 研究盐水和原油之间的界面张力的降低(见表5)。使用富含石蜡并在50°C下固化的原油。原油的API程度<29。在62°C的储层温度下进行测量(旋滴法)。

[0273] 表5、在阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)存在下与原油的界面张力

实施 例	表面活性剂制剂	盐溶液	在 62°C 下的 IFT	在 62°C 下在 盐溶液中的 表面活性剂 溶解度
1	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.12 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.04 重量%的 丁基二乙二醇	30000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.002 mN/m	清澈可溶
2	0.27 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.03 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.07 重量%的 丁基二乙二醇	20000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.004 mN/m	清澈可溶
[0274] 3	0.27 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.03 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.07 重量%的 丁基二乙二醇	15000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.007 mN/m	清澈可溶
4	0.12 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.08 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.03 重量%的 丁基二乙二醇	25000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.006 mN/m	清澈可溶
5	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.02 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.05 重量%的 丁基二乙二醇	25000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.001 mN/m	清澈可溶
6	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.02 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.05 重量%的 丁基二乙二醇	20000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.003 mN/m	清澈可溶

[0275] a) 相当于通式 (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M 的阴离子表面活性剂 (A), 其中 R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0 和 M=Na

[0276] b) 相当于通式 (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M 的阴离子表面活性剂 (B), 其中 R²=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2 和 M=Na

[0277] 在表5中由实施例1至6可以看出, 阴离子表面活性剂 (A) C16C18-7PO-SO₄Na 和阴离子表面活性剂 (B) C12C14-2EO-SO₄Na 和助溶剂丁基二乙二醇的所要求保护的表面活性剂混合物在不同盐度 (15000-30000 ppm Na₂CO₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子)、不同表面活性剂比率 (按重量计 9:1 或 6:4 的阴离子表面活性剂 (A): 阴离子表面活性剂 (B); 实施例 2、3、5 和 6 与实施例 1 和 4 相比) 和不同浓度 (0.2 重量% 至 0.3 重量% 的阴离子表面活性剂 (A) 至阴离子表面活性剂 (B); 实施例 4-6 与实施例 1-3 相比) 下产生在 62°C 下 <0.01 mN/m 的所需超低界面张力。此外, 所有表面活性剂溶液在 62°C 下在所述盐水中清澈可溶。

[0278] 最后,进行砂岩岩心的岩心驱油试验以测定所述表面活性剂制剂在阴离子聚丙烯酰胺(aPAM;aPAM用于控制流动性)存在下的油驱动率(oil mobilization rate)和吸附率。Bentheimer砂岩岩心(12.01in x 1.49in;孔隙率24%;82ml孔隙体积)用于在62℃下的岩心驱油试验。岩心用盐水饱和。测定盐水渗透率(使用示踪剂):所有岩心为大约2100mD。在62℃下将原油(富含石蜡)注入岩心并老化。然后,开始水驱。水回收效率(通过水驱产生的水的量)在所有岩心中在非常类似的范围内:原始油储量的53-58%。注入碱-表面活性剂-聚合物段塞(0.3孔隙体积),接着碱-聚合物段塞。表6显示不同表面活性剂制剂的结果。

[0279] 表6、表面活性剂制剂在aPAM(3000ppm)存在下在62℃下在包含富含石蜡的原油和盐水的砂岩岩心中的油驱动率和吸附率

实施 例	表面活性剂制剂	盐溶液	表面活性 剂吸附	累计回收 油量
1	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.12 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.04 重量%的丁基二乙二醇	30000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	每克岩石 0.036 mg 表面活性剂	原始油储量的 97.9%
2	0.27 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.03 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.07 重量%的丁基二乙二醇	20000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	每克岩石 0.035 mg 表面活性剂	原始油储量的 98.4%
3	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.02 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.05 重量%的丁基二乙二醇	20000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	每克岩石 0.026 mg 表面活性剂	原始油储量的 97.5%
C4	0.15 重量%的 C16C18 - 7BuO - 7 PO - 15 EO - SO ₄ Na、0.15 重量%的 iC13 - 6 EO - H、0.09 重量%的丁基二乙二醇	20000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	每克岩石 0.104 mg 表面活性剂	原始油储量的 80.3%

[0281] a) 相当于通式(I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M的阴离子表面活性剂(A), 其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0和M=Na

[0282] b) 相当于通式(II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M的阴离子表面活性剂(B), 其中R²=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2和M=Na

[0283] 在表6中由实施例1至3可以看出,阴离子表面活性剂(A) C16C18-7PO-SO₄Na和阴离子表面活性剂(B) C12C14-2EO-SO₄Na和助溶剂丁基二乙二醇的所要求保护的表面活性剂混合物在不同盐度(20000-30000ppm Na₂CO₃以及6100ppm主要包含NaCl和NaHCO₃的盐混合物,不存在多价阳离子)、不同表面活性剂比率(按重量计9:1或6:4的阴离子表面活性剂(A):阴离子表面活性剂(B);实施例2-3与实施例1相比)和不同浓度(0.2重量%至0.3重量%的阴离子表面活性剂(A)至阴离子表面活性剂(B);实施例3与实施例1-2相比)下产生原始油储量的≥97.5%的惊人高的累计回收油量(回收的油的总体积)。同时,表面活性剂吸附率为

每克岩石 $<0.05\text{mg}$ ，惊人地低。对比例C4显示不同的表面活性剂体系，其包含阴离子表面活性剂C16C18-7Bu0-7P0-15E0-S04Na (来自现有技术W0 11110503A1) 和非离子表面活性剂iC13-6E0-H (相当于来自BASF的**Lutensol®**T06)。结果良好 (吸附每克岩石0.1毫克表面活性剂，原始油储量的80%的累计回收油量)，但比来自实施例1-3的惊人好的结果差。较低表面活性剂吸附率和较高累计回收油量是有益的以使化学强化采油法更经济并且对操作人员而言更有吸引力。

[0284] 在表6中没有显示ASP增量油回收 (incremental oil recovery) (在碱-表面活性剂-聚合物注入末尾后1个孔隙体积回收的额外的油)：

[0285] 实施例1：原始油储量的36.4%

[0286] 实施例2：原始油储量的40.0%

[0287] 实施例3：原始油储量的40.6%

[0288] 对比例C4：原始油储量的19.8%

[0289] 这表明，在实施例1-3中，通过化学品驱动的油的绝大部分在第一个孔隙体积内获得。这对操作人员有益 (快速采油、快速投资回报)。在对比例C4中，显著量的油在稍后获得。

[0290] 以下根据US 2016/0215200A1的教导提供对比例。在US 2016/0215200 A1的段落[0129]中，提到“烃回收组合物可包括无机盐 (例如碳酸钠 (Na_2CO_3)、氯化钠 (NaCl) 或氯化钙 (CaCl_2)”)”。在US 2016/0215200 A1的权利要求13中描述了“盐水具有至少0.5重量%的硬度”。在US 2016/0215200 A1的表2中，描述了包含2.7重量% NaCl 、0.13重量% CaCl_2 、1.12重量% $\text{MgCl}_2 \cdot x \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.48重量% Na_2SO_4 的合成海水，其用于US 2016/0215200 A1中描述的试验。

[0291] 制备在 20°C 下无 Na_2CO_3 的来自US 2016/0215200 A1的表2的合成海水并且其为清澈的，而在 20°C 下加入20000ppm Na_2CO_3 立即导致浑浊。在将碳酸钠与合成海水合并并储存大约2天时，在 20°C 下44h的储存时间后，出现大量沉淀物。

[0292] 这样的浑浊或沉淀非常严重，因为其会堵塞多孔储层，这会不利地影响采油。US 2016/0215200 A1没有教导如何克服这样的浑浊或沉淀。

[0293] US 2016/0215200 A1描述了烷基丙氧基硫酸盐与来自烷基丙氧基乙氧基硫酸盐类或来自烷基乙氧基硫酸盐类的第二阴离子表面活性剂的组合。在US 2016/0215200的章节[0056]中描述了第二阴离子表面活性剂应该最优选包含至少6个烷氧基单元。在US 2016/0215200 A1的章节[0057]中描述了烷氧基单元数不应该太小。在US 2016/0215200 A1的表4和表5中，描述了具有7个乙氧基单元的烷基乙氧基硫酸盐 (iC13-7E0-硫酸盐和C12C13-7E0-硫酸盐)。将它们与烷基丙氧基硫酸盐C16C17-7P0-硫酸盐合并。US 2016/0215200 A1的章节[0151]和表5显示，这些组合 (C16C17-7P0-硫酸盐与iC13-7E0-硫酸盐或C16C17-7P0-硫酸盐与C12C13-7E0-硫酸盐) 以至少1重量%的浓度、在室温下和在合成海水中使用。据称这些是最佳掺合物。在较高盐度 (2x海水) 下，如US 2016/0215200 A1的表5中所示的这些组合没有提供在室温下的最佳掺合物。US 2016/0215200 A1的章节[0160]显示，在 50°C 的较高温度下，不同的表面活性剂组合C12C13-7P0-硫酸盐和C12C13-7E0-硫酸盐 (比率83:17) 被选为最佳掺合物 (参见US 2016/0215200的实施例2：使用0.6重量%表面活性剂浓度并在相行为试验中用原油在 50°C 下筛选海水周围的盐度)。

[0294] 根据US 2016/0215200 A1的权利要求1内的描述，合成和比较下列表面活性剂：

[0295] iC16-7PO-硫酸盐 (iC16是烷基部分2-己基癸基并具有支化度1)

[0296] iC12-7PO-硫酸盐 (iC12是烷基部分2-丁基辛基并具有支化度1)

[0297] iC12-7EO-硫酸盐 (iC12是烷基部分2-丁基辛基并具有支化度1)

[0298] 研究盐水和原油之间的界面张力的降低(见表7)。使用富含石蜡并在50℃下固化的原油。原油的API程度<29。在62℃的储层温度下进行测量(旋滴法)。

[0299] 表7、在阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)存在下与原油的界面张力和与US 2016/0215200 A1要求保护的表面活性剂的比较

实 施 例	表面活性剂制剂	盐溶液	在 62℃ 下的 IFT	在 62℃ 下 在盐溶液中 的表面活性 剂溶解度
[0300] C1	0.255 重量%的 iC16 - 7 PO - SO ₄ Na、0.045 重量%的 iC12 - 7 EO - SO ₄ Na	如 US 2016/0215200 的表 2 中描述的合成海水	由于溶解度问题而未测定	非常散射, 仍轻微浑浊
[0300] C2	0.15 重量%的 iC16 - 7 PO - SO ₄ Na、0.15 重量%的 iC12 - 7 EO - SO ₄ Na	如 US 2016/0215200 的表 2 中描述的合成海水	0.187 mN/m	清澈可溶
[0300] C3	0.15 重量%的 iC16 - 7 PO - SO ₄ Na、0.15 重量%的 iC12 - 7 EO - SO ₄ Na	如 US 2016/0215200 的表 2 中描述的合成海水, 用蒸馏水稀释到 31100 ppm TDS 的盐度	0.225 mN/m	清澈可溶
[0300] C4	0.25 重量%的 iC12 - 7 PO - SO ₄ Na、0.05 重量%的 iC12 - 7 EO - SO ₄ Na	如 US 2016/0215200 的表 2 中描述的合成海水	0.168 mN/m	清澈可溶
[0301] 5	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.02 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.05 重量%的丁基二乙二醇	25000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.001 mN/m	清澈可溶
[0301] C6	0.25 重量%的 iC12 - 7 PO - SO ₄ Na、0.05 重量%的 iC12 - 7 EO - SO ₄ Na	25000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.118 mN/m	清澈可溶

[0302] a) 相当于通式 (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M 的阴离子表面活性剂 (A), 其中 R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0 和 M=Na

[0303] b) 相当于通式 (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M 的阴离子表面活性剂 (B), 其中 R²=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2 和 M=Na

[0304] 如表7中所示, 只有实施例5中描述的表面活性剂制剂提供在62℃下与原油的所需超低界面张力。其它对比例C1-C4和C6包含US 2016/0215200 A1中要求保护的表面活性剂制剂。用US 2016/0215200 A1中描述的合成海水开始研究。如对比例C1中所示, 3000ppm的85:15比率的iC16-7PO-硫酸盐:iC12-7EO-硫酸盐在62℃下不够可溶。将比率改变成1:1并

获得清澈的溶液(见C2),但界面张力保持在0.1mN/m以上。盐度降低到31100ppm TDS(见C3)没有进一步改进界面张力的降低。US 2016/0215200 A1要求保护的另—表面活性剂组合原样在升高的温度下使用:3000ppm的83:17比率的iC12-7PO-硫酸盐:iC12-7EO-硫酸盐。与对比例C1相比,对比例C4中所用的含有过量烷基丙氧基硫酸盐的此类表面活性剂制剂没有溶解度问题。但是,界面张力仍保持在0.1mN/m以上。但是,开始另一试验并使用Na₂CO₃代替合成海水。如对比例C6中所示,仅轻微改进界面张力降低并保持在0.1mN/m以上。在相同条件下,实施例5中描述的本知识产权要求保护的表面活性剂制剂带来所需结果。

[0305] 此外,合成并测试另外的表面活性剂。研究盐水和原油之间的界面张力的降低(见表8)。使用富含石蜡并在50℃下固化的原油。原油的API程度<29。在62℃的储层温度下进行测量(旋滴法)并记录值(例如在1小时后)。

[0306] 表8、在阴离子表面活性剂(A)/阴离子表面活性剂(B)存在下与原油的界面张力

实施例	表面活性剂制剂	盐溶液	在 62°C 下的 IFT	在 62°C 下在盐溶液中的表面活性剂溶解度
1	0.27 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.03 重量%的 C12C14 - 4 EO - SO ₄ Na ^f 、0.07 重量%的丁基二乙二醇	25000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.005 mN/m	清澈可溶
2	0.27 重量%的 C16C18 - 7 PO - 5 EO - SO ₄ Na ^e 、0.03 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.07 重量%的丁基二乙二醇	25000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.004 mN/m	清澈可溶
3	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a 、0.02 重量%的 C12C14 - 4 EO - SO ₄ Na ^f 、0.05 重量%的丁基二乙二醇	25000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.006 mN/m	清澈可溶
4	0.18 重量%的 C16C18 - 7 PO - 5 EO - SO ₄ Na ^e 、0.02 重量%的 C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b 、0.05 重量%的丁基二乙二醇	25000 ppm Na ₂ CO ₃ 以及 6100 ppm 主要包含 NaCl 和 NaHCO ₃ 的盐混合物, 不存在多价阳离子	0.003 mN/m	清澈可溶

[0308] a) 相当于通式 (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M 的阴离子表面活性剂(A), 其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=0和M=Na

[0309] b) 相当于通式 (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M 的阴离子表面活性剂(B), 其中R²=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=2和M=Na

[0310] e) 相当于通式 (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M 的阴离子表面活性剂(A), 其中R¹=C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇、x=7、y=5和M=Na

[0311] f) 相当于通式 (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M 的阴离子表面活性剂(B), 其中R²=C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉、z=4和M=Na

[0312] 如表8中所示,几种其它要求保护的表面活性剂组合在低表面活性剂浓度 $\ll 1$ 重量% (实施例1-4:0.2-0.3重量%)下在储层条件下产生清澈的溶液并在原油存在下导致超低界面张力值(实施例1-4:0.003-0.006mN/m)。与来自表5的表面活性剂组合相比,通式(I)的阴离子表面活性剂(A)具有附加EO嵌段(实施例2和4: $y=5$)或通式(II)的阴离子表面活性剂(B)具有更长的EO嵌段(实施例1和3: $z=4$)。这证实可使用更宽范围表面活性剂。