



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102712840 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201080046614. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 05

C09K 8/584 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01F 17/00 (2006. 01)

09173026. 7 2009. 10. 14 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/064822 2010. 10. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02011/045205 DE 2011. 04. 21

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·比特纳 G·奥特 J·廷斯利

C·施平德勒

G·阿尔瓦雷斯于尔根森 S·沃格尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

(54) 发明名称

使用表面活性剂混合物的三次矿物油开采方法

(57) 摘要

本发明涉及一种采油方法,尤其是WinsorIII型微乳液驱油法,其中将包含至少一种具有8-40个乙氧基单元且多分散性为1.01-1.12的非离子表面活性剂和至少一种其他表面活性剂的含水表面活性剂配制剂通过注入井压入油藏中并通过生产井从所述油藏中取出原油。

1. 一种矿物油开采方法,其中将包含至少一种非离子表面活性剂和至少一种其他表面活性剂的含水表面活性剂配制剂通过至少一个注入井注入矿物油藏中,并通过至少一个生产井从所述油藏中取出原油,其中该表面活性剂混合物至少包含:

(A) 至少一种通式 $R^1-O-(CH_2-CH_2-O)_x-H$ 的表面活性剂 (A),其中 R^1 为具有 8-32 个碳原子的直链或支化脂族和 / 或芳族烃基且 x 为 8-30 的数,条件是表面活性剂 (A) 的多分散性为 1.01-1.12,和

(B) 至少一种不同于表面活性剂 (A) 且具有通式 R^2-Y 的表面活性剂 (B),其中 R^2 为具有 8-32 个碳原子的直链或支化脂族和 / 或芳族烃基,且 Y 为亲水基团;

其中 (A)/(B) 的重量比为 10:1-1:20,且表面活性剂 (A) 与 (B) 一起的比例基于所用表面活性剂混合物中所有表面活性剂的量为至少 50 重量 %。

2. 如权利要求 1 的方法,其中表面活性剂 (A) 的制备通过使用双金属氰化物催化剂乙氧基化醇 R^1-OH 而进行。

3. 如权利要求 1 方法,其中表面活性剂 (A) 的制备通过使用选自疏水化的水滑石,钙、锶或钡的改性氧化物或氢氧化物,或镧或镧系元素的磷酸盐的催化剂乙氧基化醇 R^1-OH 而进行。

4. 如权利要求 1-3 中任一项的方法,其中 R^1 为直链脂族烃基,且 x 为 8-30 的数。

5. 如权利要求 4 的方法,其中表面活性剂 (A) 的多分散性为 1.01-1.10。

6. 如权利要求 1-3 中任一项的方法,其中 R^1 为支化脂族烃基,且 x 为 10-30 的数。

7. 如权利要求 6 的方法,其中表面活性剂 (A) 的多分散性为 1.04-1.12。

8. 如权利要求 1-7 中任一项的方法,其中表面活性剂 (B) 为阴离子表面活性剂。

9. 如权利要求 1-7 中任一项的方法,其中表面活性剂 (B) 的基团 Y 为选自如下组的基团:硫酸根、磺酸根、聚氧亚烷基、阴离子改性的聚氧亚烷基、甜菜碱基团、葡糖苷基团或氧化胺基团。

10. 如权利要求 1-7 中任一项的方法,其中表面活性剂 (B) 为选自如下组的表面活性剂:烷基醚磺酸盐、烷基醚硫酸盐或烷基醚羧酸盐,其中所述表面活性剂的聚醚基团在每种情况下包含 2-30 个醚基团。

11. 如权利要求 1-10 中任一项的方法,其中所有表面活性剂一起的总浓度基于所述含水表面活性剂配制剂的总量为 0.05-5 重量 %。

12. 如权利要求 1-11 中任一项的方法,其中所述方法为 Winsor III 型微乳液驱油法,其中油与水之间的界面张力小于 0.1mN/m。

13. 如权利要求 12 的方法,其中所述界面张力小于 0.01mN/m。

14. 一种用于矿物油开采的含水表面活性剂配制剂,其包含至少一种非离子表面活性剂和至少一种其他表面活性剂,其中该表面活性剂混合物至少包含:

(A) 至少一种通式 $R^1-O-(CH_2-CH_2-O)_x-H$ 的表面活性剂 (A),其中 R^1 为具有 8-32 个碳原子的直链或支化脂族和 / 或芳族烃基,且 x 为 8-30 的数,条件是表面活性剂 (A) 的多分散性为 1.01-1.12,和

(B) 至少一种不同于表面活性剂 (A) 且具有通式 R^2-Y 的表面活性剂 (B),其中 R^2 为具有 8-32 个碳原子的直链或支化脂族和 / 或芳族烃基,且 Y 为亲水基团;

其中 (A)/(B) 的重量比为 10:1-1:20,且表面活性剂 (A) 与 (B) 一起的比例基于所用表

面活性剂混合物中所有表面活性剂的量为至少 50 重量 %。

15. 如权利要求 14 的含水表面活性剂配制剂,其中所有表面活性剂一起的浓度基于所述含水表面活性剂配制剂总量为 0.05-5 重量 %。

使用表面活性剂混合物的三次矿物油开采方法

[0001] 本发明涉及一种矿物油开采方法,其中将包含至少一种具有 8-30 个乙氧基单元且多分散性为 1.01-1.12 的非离子表面活性剂和至少一种与其不同的其他表面活性剂的含水表面活性剂配制剂通过注入井注入矿物油藏中,并通过生产井从所述油藏中取出原油。所述方法尤其可为 Winsor III 型微乳液驱油法。

[0002] 在天然矿物油藏中,矿物油存在于多孔储集岩的孔隙中,所述储集岩通过不可渗透的覆盖地层与地面隔离。所述孔隙可为非常细的孔隙、毛细孔、微孔等。细孔颈可具有例如仅为约 $1\ \mu\text{m}$ 的直径。除含有矿物油(包含一定比例的天然气)之外,油藏还含有具有或高或低盐含量的水。

[0003] 矿物油开采分为一次采油、二次采油和三次采油。

[0004] 在一次采油中,在钻入油藏之后,矿物油自身在油藏的自生压力下通过油井流至表面。

[0005] 因此,在一次采油之后,使用二次采油。在二次采油中,除用于生产矿物油的井(所谓的生产井)之外,还在携带矿物油的地层中钻入其他井。将水通过这些所谓的注入井注入油藏中以维持压力或使其再次升高。通过注入水,矿物油缓慢经由地层中的孔隙由注入井进入生产井。然而,这仅在孔隙完全充满油且更为粘稠的油由水向前推进的条件下才起作用。一旦低粘度的水穿透孔隙,从此时起其沿阻力最小的路径,即经由最终流道流动,且不再推动处于其前方的油。

[0006] 通常仅约 30-35% 量的油藏中所存在的矿物油可通过一次和二次开采采出。

[0007] 已知矿物油产量可通过三次采油措施进一步提高。三次采油的综述参见例如 *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19(1998), 265-280。三次采油包括热方法,其中将热水或过热流注入油藏中。其结果是降低油的粘度。气体如 CO_2 和氮气也可用作驱油介质。

[0008] 三次采油进一步包括其中将合适化学品用作采油助剂的方法。这些化学品可影响水驱结束时的状况,由此也可采出此时保持于岩层中的矿物油。

[0009] 例如,矿物油与水相之间的界面张力 σ 可通过加入合适的表面活性剂而降低。该技术也称为“表面活性剂驱油”。可将 σ 值降低至 $<10^{-2}\text{mN/m}$ (超低界面张力)的表面活性剂尤其适于该目的。以此方式可使油滴形状发生变化且可借助驱油水强制通过毛细管开口。

[0010] 然后,油滴可合并形成连续油层。这具有如下两方面的优点:首先,当连续油层通过新的多孔岩石时,存在于其中的油滴可与所述层聚结。此外,由于油滴合并形成油层,大大降低了油-水界面,因此释放出不再需要的表面活性剂。然后,释放出的表面活性剂可推动残留于地层中的油滴。

[0011] 对三次矿物油开采用表面活性剂的要求与对用于其他应用中的表面活性剂的要求之间存在很大的不同:适用于三次矿物油开采的表面活性剂应将油与水之间的界面张力(通常为约 20mN/m)降至小于 10^{-2}mN/m 的特别低的值,以允许矿物油充分运动。这必须在约 30-约 130°C 的常见油藏温度,且在具有高盐含量的水存在下,尤其是在高比例钙和

/或镁离子存在下进行;因此,所述表面活性剂还必须可溶于具有高盐含量的油层水中。

[0012] 已提出表面活性剂的混合物,尤其是阴离子和非离子表面活性剂的混合物以满足这些要求。

[0013] US3,811,505 公开了一种用于其油层水包含 0.5-0.9 重量%多价离子的油藏中的阴离子和非离子表面活性剂的混合物。所述阴离子表面活性剂为在每种情况下具有 5-25 个碳原子的链烷磺酸盐或烷基磷酸盐、或者其烷基在每种情况下具有 5-25 个碳原子的烷基芳基磺酸盐或烷基芳基磷酸盐。所述非离子表面活性剂为具有 6-20 个乙氧基且其烷基具有 5-20 个碳原子的聚乙氧基化烷基酚,或者具有 6-20 个碳原子和 6-20 个乙氧基的聚乙氧基化脂族醇。

[0014] US3,811,504 公开了一种用于其油层水包含 0.15-1.2% 钙和镁离子的油藏中的 2 种不同阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的混合物。第一种阴离子表面活性剂包括链烷磺酸盐或烷基芳基磺酸盐,且第二种阴离子表面活性剂包括烷基聚乙氧基硫酸盐。所述非离子表面活性剂可为具有 6-20 个乙氧基且其烷基具有 5-20 个碳原子的聚乙氧基化烷基酚,或者具有 6-20 个碳原子和 6-20 个乙氧基的聚乙氧基化的脂族醇。

[0015] US4,077,471 公开了一种用于其油层水具有 7-22% 盐含量的地层中的表面活性剂混合物。所述混合物包含水溶性的烷基聚烷氧基链烷磺酸盐或烷基芳基聚烷氧基链烷磺酸盐,以及水不溶性非离子表面活性剂,所述非离子表面活性剂获自乙氧基化的脂族醇或乙氧基化的烷基取代芳族醇,其中在每种情况下烃基具有 8-24 个碳原子且乙氧基的数量为 1-20。

[0016] US2006/0185845A1 公开了至少一种脂族阴离子表面活性剂与支化脂族非离子表面活性剂的混合物在矿物油开采中的用途。所述支化脂族基团优选具有 10-24 个碳原子且支化度为 0.7-2.5。

[0017] US2006/018486 公开了至少一种支化脂族阴离子表面活性剂与脂族非离子表面活性剂的混合物在矿物油开采中的用途。所述支化脂族基团优选具有 10-24 个碳原子且支化度为 0.7-2.5。

[0018] 我们的在先申请 W02009/124922 公开了通式异 $-C_{17}H_{35}-X$ 的表面活性剂,其中 X 为极性基团且异 $-C_{17}H_{35}$ 为具有 2.8-3.7 支化度的烷基。该文献还公开了通式异 $-C_{17}H_{35}-O-(CH_2CH(CH_3)O)_n(CH_2CH_2O)_m-H$ 的非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂的混合物,其中 n 为 0-15, m 为 1-20, 优选 5-14, 且 n+m 之和为 1-35, 优选 2-20。该表面活性剂的烷氧基化可通过酸性催化、KOH 催化或借助 DMC 催化剂的催化进行。

[0019] 在表面活性剂驱的优选实施方案中,所述表面活性剂应与水相和油相形成 Winsor III 型微乳液。所述微乳液 (Winsor III 型) 并非包含特别小液滴的乳液,而是水、油和表面活性剂的热力学稳定的液体混合物,其具有非常低的界面张力且通常具有非常低的粘度。其三个优点为:

[0020] - 在矿物油与水相之间产生非常低的界面张力 σ ;

[0021] - 通常具有非常低的粘度且因此不会被多孔基体所捕获;

[0022] - 即使在非常小的能量输入下也能形成乳液且能在无限长时间内保持稳定(相反,常规乳液需要较高的剪切力(这在油层中很少产生),且仅动态地稳定化)。

[0023] Winsor III 型微乳液是过量水与过量油的平衡体系。在形成微乳液的这些条件

下,表面活性剂占据油 / 水界面并降低界面张力 σ 。

[0024] 由于 Winsor III 型微乳液与其他类型的乳液相比尤其具有低粘度,它们可在驱油方法中穿过多孔油藏岩。相反,常规乳液可粘附于多孔基体中,从而使其堵塞。因此,Winsor III 型微乳液驱油是一种极其有效的方法,且不像乳液驱油方法,其需要显著更少的表面活性剂。在微乳液驱油中,通常将表面活性剂,需要的话与助溶剂和 / 或与碱性盐(任选存在螯合剂)一起注入。然后注入增稠聚合物溶液以进行流度控制。另一方案是注入增稠聚合物与表面活性剂、助溶剂和 / 或碱性盐(任选具有螯合剂)的混合物,然后注入增稠聚合物的溶液以进行流度控制。这些溶液通常应为澄清的,以避免堵塞油层。

[0025] 对三次矿物油开采用表面活性剂的要求显著不同于对用于其它应用中的表面活性剂的要求:用于三次采油的合适表面活性剂应将油与水之间的界面张力(通常为约 20mN/m)降至小于 10^{-2} mN/m 的特别低的值,以使矿物油充分运动。这必须在大致为 15-130° C 的常见油藏温度且在具有高盐含量的水存在下,尤其是在高比例的钙离子和 / 或镁离子的存在下完成;因此,所述表面活性剂必须可溶于即使是具有高盐含量的油层水中。

[0026] 为了获得最佳结果,在确定量的表面活性剂下,水-微乳液-油体系中的微乳液比例当然应尽可能地高。因此,本领域技术人员可调节所用参数如所用表面活性剂的类型、浓度以及彼此相对的混合比,以适于给定矿物油地层中的主导条件(温度、盐含量)。

[0027] 此时产生的问题是在矿物油地层中进行表面活性剂驱油期间,表面活性剂自身的浓度实际上无法保持恒定。首先,注入注入井中的表面活性剂驱与矿物油地层中的地层水混合,其中完全没有必要使地层所有区域中的地层水相对于油的比例都保持相同。此外,在上文所述的油滴聚结形成油层的过程中,当场再次释放出表面活性剂,从而使得该地层区域中的表面活性剂浓度升高。

[0028] 因此,就表面活性剂驱而言,为了获得形成 Winsor III 型微乳液的最佳条件,重要的是对所用表面活性剂混合物的总浓度具有尽可能低的依赖性。

[0029] 因此,本发明的目的是提供一种用于表面活性剂驱的表面活性剂混合物,其中形成 Winsor III 型微乳液的最佳条件对所用表面活性剂混合物的总浓度具有尽可能低的依赖性。

[0030] 因此,发现了一种矿物油开采方法,其中将包含至少一种非离子表面活性剂和至少一种其他表面活性剂的含水表面活性剂配制剂通过至少一个注入井注入矿物油藏中,并通过至少一个生产井从所述油藏中取出原油,其中所述表面活性剂混合物至少包含:

[0031] (A) 至少一种通式 $R^1-O-(CH_2-CH_2-O)_x-H$ 的表面活性剂 (A),其中 R^1 为具有 8-32 个碳原子的直链或支化脂族和 / 或芳族烃基且 x 为 8-30 的数,条件是表面活性剂 (A) 的多分散性为 1.01-1.12,和

[0032] (B) 至少一种不同于表面活性剂 (A) 且具有通式 R^2-Y 的表面活性剂 (B),其中 R^2 为具有 8-32 个碳原子的直链或支化脂族和 / 或芳族烃基且 Y 为亲水基团;

[0033] 其中 (A)/(B) 的重量比为 10:1-1:20,且表面活性剂 (A) 与 (B) 一起的比例基于所用表面活性剂混合物中所有表面活性剂的量为至少 50 重量 %。

[0034] 此外,发现了用于开采矿物油的表面活性剂混合物,其包含所述两种表面活性剂 (A) 和 (B)。

[0035] 下文可对本发明进行具体说明：

[0036] 在本发明的矿物油开采方法中，使用包含至少一种表面活性剂 (A) 和至少一种不同于其的表面活性剂 (B) 的含水配制剂。此外，其可包含其他表面活性剂和 / 或其他组分。

[0037] 表面活性剂 (A)

[0038] 表面活性剂 (A) 具有通式 $R^1-O-(CH_2-CH_2-O)_x-H(I)$ 。可使用一种或多种不同的式 (I) 表面活性剂 (A)。

[0039] 基团 R^1 为具有 8-32 个，优选 9-22 个，特别优选 9-18 个碳原子，非常特别优选 10-17 个碳原子的直链或支化脂族和 / 或芳族烃基。

[0040] 优选直链或支化脂族烃基，尤其是具有 9-18 个碳原子的直链或支化脂族烃基。

[0041] 支化脂族烃基通常具有 0.1-4.5，优选 1-3.5 的支化度。此处，术语“支化度”以原则上已知的方式定义为醇分子中的甲基数减 1。平均支化度为试样所有分子的支化度的统计平均值。

[0042] 在上式 (I) 中， x 为 8-30，优选 10-18，非常特别优选 10-15 的数。

[0043] 对聚烷氧基化物领域的技术人员而言，很明显数值 x 为试样所有分子的平均值，这是因为在醇与氧化乙烯的烷氧基化过程中，获得具有一定分布的链长。该分布可以以原则上已知的方式，由所谓的多分散性 D 描述。 $D=M_w/M_n$ 是重均摩尔质量与数均摩尔质量的商。多分散性可通过本领域技术人员已知的方法，例如通过凝胶渗透色谱法测定。

[0044] 根据本发明，所用表面活性剂 (A) 的多分散性为 1.01-1.12。

[0045] 在本发明的优选实施方案中， R^1 为直链脂族烃基，尤其是具有 9-18 个碳原子的直链脂族烃基，其中 x 为 8-30，优选 8-18 的数。此外，在所述优选实施方案中，表面活性剂 (A) 的多分散性为 1.01-1.06。

[0046] 在本发明的另一优选实施方案中， R^1 为支化脂族烃基，其中 x 为 10-30，优选 10-18 的数。在该第二优选实施方案中，表面活性剂 (A) 的多分散性为 1.04-1.12。

[0047] 表面活性剂 (A) 可以以原则上已知的方式，通过相应醇 R^1-OH 的乙氧基化制备。烷氧基化的程序原则上是本领域技术人员所已知的。本领域技术人员还已知烷氧基化物的分子量分布可受反应条件，尤其是催化剂的选择的影响。

[0048] 根据本发明，表面活性剂 (A) 通过本领域技术人员原则上已知的技术合成，这导致比在其他合成方法，例如使用 KOH 或醇盐的碱催化合成情况下更窄的分子量分布。借助这些技术，根据本发明可获得多分散性为 1.01-1.12 的表面活性剂 (A)。

[0049] 对表面活性剂 (A) 的合成而言，例如可使用如 DE4325237A1 所述的双氢氧化物粘土作为催化剂。此外，所述合成可例如使用选自疏水化的水滑石，钙、锶或钡的改性氧化物或氢氧化物，或镧或镧系元素的磷酸盐的催化剂进行。

[0050] 特别优选所述烷氧化可使用双金属氰化物催化剂 (DMC 催化剂) 进行。合适的 DMC 催化剂例如公开于 DE10243361A1，尤其是第 [0029]-[0041] 段和其中所引用的文献如 W000/74845 或 W099/16775 中。例如，可使用 $Zn-Co$ 型催化剂。

[0051] 为了实施该反应，可将催化剂加入醇 R^1-OH 中。借助减压 (例如 <100 毫巴) 和 / 或通过提高温度 (30-150° C)，可除去仍存在于该混合物中的水。其后，用惰性气体 (例如氮气) 建立惰性条件并在 60-180° C 的温度和至多不超过 10 巴的压力下逐步加入氧化乙烯。通常使用基于该混合物不超过 1000ppm 的催化剂，由于该少量，所述催化剂可残留在产

物中。催化剂量通常可小于 1000ppm, 例如 250ppm 或更少。

[0052] 表面活性剂 (B)

[0053] 除了所述至少一种表面活性剂 (A) 之外, 所用配制剂还包含至少一种不同于其且具有通式 R^2-Y (II) 的表面活性剂 (B)。当然, 也可使用多种不同表面活性剂 (B) 的混合物。

[0054] R^2 为具有 8-32 个碳原子, 优选 9-28 个, 特别优选 10-24 个碳原子的直链或支化脂族和 / 或芳族烃基。

[0055] 在式 (II) 中, Y 为亲水基团。所述基团原则上可为任意亲水基团, 条件是所述基团具有足够的极性以赋予所述化合物两亲性, 即表面活性剂性质。所述表面活性剂可为非离子表面活性剂或阴离子、阳离子或甜菜碱表面活性剂。

[0056] 优选基团 Y 为选自如下组的基团: 硫酸根、磺酸根、聚氧亚烷基、阴离子改性的聚氧亚烷基、甜菜碱基团、葡糖苷基团或氧化胺基团。

[0057] 在本发明的优选实施方案中, 表面活性剂 (B) 为阴离子表面活性剂, 尤其是具有磺基且不具有额外烷氧基的阴离子表面活性剂。这类表面活性剂的实例包括烷基苯磺酸盐、烯烴磺酸盐、链烷磺酸盐、烷基羧酸盐、烷基硫酸盐和 / 或烷基磷酸盐。

[0058] 在本发明的另一实施方案中, 表面活性剂 (B) 为选自如下组的表面活性剂: 烷基醚磺酸盐、烷基醚硫酸盐或烷基醚羧酸盐, 其中所述表面活性剂的聚醚基团在每种情况下包含 2-30 个醚基团。所述醚基团优选为乙氧基和 / 或丙氧基单元。非常特别优选主要具有丙氧基单元的烷基醚硫酸盐。此处, “主要” 意指至少 50% 醚单元为丙氧基单元。

[0059] 其他表面活性剂

[0060] 此外, 除所述表面活性剂 (A) 和 (B) 之外, 所述配制剂也可任选包含不同于 (A) 和 (B) 的表面活性剂 (C)。

[0061] 表面活性剂 (C) 尤其可为低聚物或聚合物型表面活性剂。通过使用这类聚合物型辅助表面活性剂, 可有利地降低形成微乳液所需的表面活性剂量。因此, 这类聚合物型辅助表面活性剂也称为“微乳液助促进剂”。这类聚合物型表面活性剂 (C) 的实例包括包含至少一个亲水嵌段和至少一个疏水嵌段的两亲型嵌段共聚物。实例包括聚氧化丙烯-聚氧化乙烯嵌段共聚物、聚异丁烯-聚氧化乙烯嵌段共聚物以及具有聚氧化乙烯侧链和疏水主链的梳状共聚物, 其中主链优选基本上包含烯烴或 (甲基) 丙烯酸酯作为结构单元。此处, 术语“聚氧化乙烯”在每种情况下旨在包括上文所定义的包含氧化丙烯单元的聚氧化乙烯嵌段。这类表面活性剂的进一步细节公开于 W02006/131541 中。

[0062] 表面活性剂的优选组合

[0063] 本领域技术人员根据待处理矿物油地层中的状况选择表面活性剂 (A)、(B) 和任选 (C)。

[0064] 在本文中, 优选组合包含表面活性剂 (A) $R^1-O-(CH_2-CH_2-O)_x-H$, 其中 R^1 为具有 8-32 个碳原子的支化脂族烃基且 x 为 11-40。优选的碳原子数和 x 值已加以描述。在优选组合中, 所述表面活性剂 (A) 与作为表面活性剂 (B) 的烷基苯磺酸盐组合。

[0065] 第二优选组合包含支化脂族乙氧基化物作为表面活性剂 (A) 与有机磺酸盐, 优选选自烯烴磺酸盐、烷基苯磺酸盐和主要包含丙氧基单元的烷基醚硫酸盐的那些。“主要”意指至少 50% 的醚单元为丙氧基单元。

[0066] 矿物油开采方法

[0067] 在本发明矿物油开采方法中,将表面活性剂(A)、(B)和任选(C)的合适含水配制剂通过至少一个注入井注入矿物油藏中,并通过至少一个生产井从所述油藏中取出原油。这类技术也称为“表面活性剂驱”。在本发明上下文中,术语“原油”当然并不意指单相油,而是意指通常的原油-水乳液。油藏通常具有多个注入井和多个生产井。此时,表面活性剂的主要作用为降低水和油之间的界面张力。这提高了矿物油在油藏中的运动性,并允许开采如果不使用表面活性剂的话则残留于油藏中的矿物油。此时,应将水与油之间的界面张力降低至小于0.1mN/m的值,优选小于0.01mN/m。

[0068] 在注入所述表面活性剂配制剂之后,可将水(“水驱”)或优选具有显著增稠效果的聚合物的粘度更高的水溶液(“聚合物驱”)注入地层中以保持压力。然而,其他已知技术为其中首先使表面活性剂作用于地层的那些。另一已知技术为注入包含表面活性剂和具有增稠效果的聚合物溶液,然后注入具有增稠效果的聚合物溶液。“表面活性剂驱”、“水驱”和“聚合物驱”的技术程序的细节是本领域技术人员所已知的,且本领域技术人员根据油藏的类型使用相应的技术。

[0069] 在本发明的一个优选实施方案中,本发明矿物油开采方法为Winsor III型微乳液驱,即注入油藏中的表面活性剂混合物与油藏中所存在的水相和油相一起形成Winsor III型微乳液。Winsor III型微乳液的细节及其优点早已在上文加以描述。对Winsor III型微乳液驱而言,水与油之间的界面张力应降低至小于0.1mN/m,优选小于0.015mN/m,更优选小于0.01mN/m的值。

[0070] 对本发明方法而言,使用表面活性剂(A)、(B)和任选(C)的含水配制剂。下文所述的配制剂特别适于Winsor III型微乳液驱,但也可用于表面活性剂驱的其他技术。

[0071] 除水之外,所述配制剂还可任选包含可与水溶混或至少可分散于水中的有机溶剂。该添加尤其用于在储存或运输至油田期间稳定表面活性剂溶液。然而,这类额外溶剂的量通常应不超过50重量%,优选20重量%,特别优选10重量%。在本发明特别有利的实施方案中,仅将水用于配制。与水溶混的溶剂实例尤其包括醇如甲醇、乙醇或丙醇,以及具有至多6个氧化烯单元的单-或低聚二醇的C₁-C₆单烷基醚,如乙二醇丁醚、二甘醇丁醚或三甘醇丁醚。

[0072] 根据本发明,表面活性剂(A)与(B)彼此的重量比为10:1-1:20,优选为3:1-1:10,非常特别优选为2:1-1:4。

[0073] 根据本发明,表面活性剂(A)与(B)一起的比例基于所存在的所有表面活性剂(即表面活性剂(A)、(B)与任选(C)一起)的比例为至少50重量%。优选该比例为至少75重量%,特别优选至少90重量%,非常特别优选仅将表面活性剂(A)和(B)用作配制剂中的表面活性剂。

[0074] 除表面活性剂之外,所述配制剂还可包含其他组分,如C₄-C₈醇及其具有至多6个氧化烯单元的烷氧基化物,和/或碱性盐(所谓的“碱性表面活性剂驱”)。通过该添加,例如可降低在地层中的滞留。醇与所用表面活性剂总量之比通常为至少1:1—然而,也可使用大大过量的醇。碱性盐的量通常可为0.1-5重量%。

[0075] 通过选择表面活性剂(A)和(B)以及二者彼此相对的重量比,本领域技术人员可影响形成微乳液的最佳温度T_{最佳},且可对其进行调节以适于油藏温度。其中使用所述方法的油藏通常具有至少为20°C,例如20-150°C的温度,优选具有至少30°C,特别优选至

少 50° C, 例如 50-120° C 的温度。

[0076] 所有表面活性剂一起的总浓度基于所述含水表面活性剂配制剂的总量为 0.05-5 重量%, 优选 0.1-2.5 重量%。本领域技术人员根据所需性能, 尤其是根据矿物油地层中的状况作出适当的选择。此时, 对本领域技术人员而言显而易见的是在注入至地层中之后, 表面活性剂的浓度可发生变化, 这是因为所述配制剂可与地层水混合或者表面活性剂也可吸附至地层的固体表面上。本发明所用混合物的主要优点在于微乳液的形成不过分受到总浓度的这种变化的影响。

[0077] 对表面活性剂驱领域的技术人员而言, 很明显油藏条件, 如油藏温度、压力、油藏中油的性质和所存在的盐的性质和量也影响 Winsor III 型微乳液的最佳形成条件。考虑到上述指标, 本领域技术人员能通过简单的常规测试优化所述表面活性剂配制剂以用于非常特定的矿物油藏中。

[0078] 当然可且通常也是可行的是首先制备仅现场稀释至注入地层所需浓度的浓缩物。这类浓缩物中的表面活性剂总浓度通常为 15-60 重量%, 尤其为 15-45 重量%。

[0079] 下文实施例旨在更详细地阐述本发明:

[0080] 部分 I: 所用表面活性剂 (A) 的合成

[0081] 通用方法 1: 通过 KOH 催化乙氧基化

[0082] 在 2L 高压釜中, 将包含 50 重量% KOH 的 KOH 水溶液加入待乙氧基化的醇 (1.0 当量) 中。KOH 的量为待制备产物的 0.3 重量%。在搅拌下, 将该混合物在 100° C 和 20 毫巴下脱水 2 小时。然后, 用 N₂ 吹扫 3 次, 建立约 1.3 巴的 N₂ 进气压力, 并将温度升至 120-130° C。以使得温度保持在 125-135° C 的方式计量加入氧化乙烯。然后在 125-135° C 下进一步搅拌 5 小时, 用 N₂ 吹扫, 冷却至 70° C, 并清空反应釜。借助乙酸中和碱性粗产物。或者也可用市售硅酸镁进行中和, 然后将其滤除。借助在 CDCl₃ 中的 ¹H-NMR 谱、凝胶渗透色谱法和 OH 值测定表征白色产物, 并测定产率。

[0083] 通用方法 2: 通过 DMC 催化乙氧基化

[0084] 在 2L 高压釜中, 将待乙氧基化的醇 (1.0 当量) 与双金属氰化物催化剂 (例如获自 BASF 的 DMC 催化剂, Zn-Co 型) 在 80° C 下混合。为了活化所述催化剂, 在 80° C 下施加约 20 毫巴 1 小时。DMC 的量基于待制备的产物为 0.1 重量% 或更少。然后, 用 N₂ 吹扫 3 次, 建立约 1.3 巴的 N₂ 进气压力, 并将温度升至 120-130° C。以使得温度保持在 125-135° C 下的方式计量加入氧化乙烯。然后在 125-135° C 下进一步搅拌 5 小时, 用 N₂ 吹扫, 冷却至 70° C, 并清空反应釜。借助在 CDCl₃ 中的 ¹H-NMR 谱、凝胶渗透色谱法和 OH 值测定表征白色产物, 并测定产率。

[0085] 通用方法 3: 通过氯磺酸硫酸化

[0086] 在 1L 圆颈烧瓶中, 将待硫酸化的烷基烷氧基化物 (1.0 当量) 溶于 1.5 倍量的二氯甲烷 (基于重量%) 中, 并冷却至 5-10° C。然后, 以使得温度不超过 10° C 的方式滴加氯磺酸 (1.1 当量)。将该混合物加热至室温并在该温度下, 在 N₂ 气流下搅拌 4 小时, 然后将上述反应混合物滴加至不超过 15° C 且具有一半体积的 NaOH 水溶液中。对 NaOH 的用量进行计算, 以使得其相对于所用氯磺酸稍微过量。所得 pH 值为约 pH9-10。在稍稍减压下, 在旋转蒸发器上且在不超过 50° C 下移除二氯甲烷。

[0087] 产物用 ¹H-NMR 表征, 并测定该溶液的含水量 (约 70%)。

[0088] 将下述醇用于合成。

[0089]

醇	描述
iC17	异-C ₁₇ H ₃₅ -OH; 羰基合成醇, 通过异十六碳烯的加氢甲酰基化制备, 所述异十六碳烯通过丁烯的四聚获得。所述醇的平均支化度为3.1。
C16C18	市售脂肪醇混合物, 其由C ₁₆ H ₃₃ -OH和C ₁₈ H ₃₇ -OH构成。

[0090] 将该醇根据方法 1 或 2 乙氧基化。获得的相应乙氧基化度和多分散性汇总于表 1 中。

[0091] 在每种情况下, 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定烷氧基化产物的多分散性。

[0092] 所用装置为具有泵、脱气装置、RI 检测器、自动取样器和恒温柱的 Agilent 1200 系列, 软件使用 PSS 6.03。使用下述柱:

[0093] - 前置柱 SDV 5 μ -8×50mm

[0094] -SDV 5 μ **100Å**

[0095] -SDV 5 μ **1000Å**

[0096] -SDV 5 μ **100 000Å**

[0097] 校准物质为获自 PSS 的 DIN 聚苯乙烯。使用甲苯作为标样。色谱法的洗脱液为四氢呋喃。流速为 1mL/ 分钟。将约 25mg 试样溶于 1mL 溶剂 (250mL THF-1.5g 甲苯) 中, 其中将甲苯事先与 THF 混合以获得可再现的结果。

[0098] 由 GPC 获得的多分散性对比表明, 通过 DMC 催化制备的醇乙氧基化物具有比通过 KOH 催化制备的醇乙氧基化物更窄的分子量分布且因此具有更低的多分散性。这由图 1 和 2 中清晰可见。

[0099] 图 1 : 通过 GPC 对与约 10.5 当量 EO 反应的 C16C18 醇所测定的分子量分布 M_n。外部曲线 (深灰) 根据方法 1 (KOH 催化)。内部曲线 (浅灰) 根据方法 2 (DMC 催化)。

[0100] 图 2 : 通过 GPC 对与约 10.6 当量 EO 反应的 iC17 醇所测定的分子量分布。外部曲线 (浅灰) 根据方法 1 (KOH 催化)。内部曲线 (深灰) 根据方法 2 (DMC 催化)。

[0101] 性能测试

[0102] 对所得表面活性剂进行如下测试, 以评定其三次矿物油开采的性能。

[0103] 测试方法描述

[0104] SP* 的测定

[0105] a) 测试原理:

[0106] 水与油之间的界面张力以已知方式通过测定增溶参数 SP* 而测定。通过测定增溶参数 SP* 而测定界面张力的方法是本领域技术人员所接受的用于近似测定界面张力的方法。增溶参数 SP* 表征溶于每 mL 用于微乳液 (Winsor III 型) 中的表面活性剂中的油 mL 数。如果使用等体积的水和油, 则界面张力 σ (IFT) 可由此通过近似公式 $IFT \approx 0.3 / (SP*)^2$ 计算 (C. Huh, J. Coll. Interf. Sc., 第 71 卷第 2 期 (1979))。

[0107] b) 工作方法

[0108] 为了测定 SP*, 在 100mL 具有磁力搅拌棒的测试圆筒中充入 20mL 油和 20mL 水。向其中加入 10 重量%、5 重量%、2.5 重量%、1.2 重量% 或 0.6 重量% 表面活性剂 (基于水相)。

然后,使温度由 20° C 逐步升高至 90° C,观察形成微乳液的温度范围。

[0109] 微乳液的形成可视觉观察或者借助电导率测量。形成三相体系(上层相油、中层相微乳液、下层相水)。如果上层和下层相具有相同数量级且此外在 12 小时期间内不发生任何变化,则找到形成微乳液的最佳温度($T_{最佳}$)。测定中层相体积。从该体积中减去所添加的表面活性剂体积。然后将所得值除以 2。现在将该体积除以所添加的表面活性剂体积。结果计为 SP*。

[0110] 用于测定 SP* 的油和水的类型根据待研究体系确定。首先,可使用矿物油本身或者模拟油,如癸烷或十六烷。可使用纯水和盐水二者作为水以更好地模拟矿物油地层中的条件。水相的组成例如可根据特定油层水的组成调节。

[0111] 所用水相和油相的信息参见下文试验的具体描述。

[0112] 测试结果:

[0113] 使用具有高盐含量的 1:1 癸烷与水的混合物(以重量百分比计的盐含量:13.2% NaCl、4.26% CaCl₂、1.05% MgCl₂、0.03% Na₂SO₄)。

[0114] 向其中加入包含在每种情况下所用的烷基乙氧基化物和十二烷基苯磺酸盐的表面活性剂混合物。总表面活性剂浓度占水相的 10.0-0.6 重量%。结果列于表 1 和 2 中。此时 $\Delta T_{最佳}$ 在每种情况下为各实验系列的最大和最小 $T_{最佳}$ 之差。

[0115] 表 1:基于 iC₁₇ 醇的表面活性剂 (A) 结果列表

[0116]

实施 例号	表面活 性剂(A)	方法	D	表面活 性剂(B)	重量比 (A)(B)	表面活性剂 总浓度[%]	T _{最佳} [°C]	SP*	T _{最佳} 下的 IFT[mN/m]	$\Delta T_{最佳}$ [°C]
C1	iC17-140 EO-H	1	1.11	C ₁₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	2:1	10.0	57	4.4	0.0155	8
							60	3.5	0.044	
							62	3	0.033	
							65	2.6	0.0444	
							65	2.6	0.0444	
实施 例1	iC17-13.1 EO-H	2	1.06	C ₁₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	2:1	10.0	52	4.9	0.0125	4
							53	4.3	0.0162	
							57	3.7	0.0219	
C2	iC17-10.6 EO-H	1	1.13	C ₁₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	2:1	10.0	35	>10	<0.003	17
							40	9.5	0.0033	
							42	9	0.0037	
							48	7.8	0.0049	
							52	4.7	0.0136	

[0117]

[0118] 表 1(续):基于 iC₁₇ 醇的表面活性剂 (A) 结果列表

[0119]

实施 例号	表面活 性剂(A)	方法	D	表面活 性剂(B)	重量比 (A)(B)	总浓 度[%]	T _凝 [°C]	SP*	T _凝 下的 IFI[mN/m]	ΔT _凝 [°C]					
实施 例2	iC17-109 EO-H	2	1.07	C ₁₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	2:1	10.0	33	9	0.00370	2					
											DMC	2.5	32	9.25	0.00351
												0.6	31	7.8	0.00493
C3	iC17-106 EO-H	1	1.13	C ₁₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	4:1	10.0	37	>9.5	<0.0033	17					
											KOH	2.5	54	6	0.00833
												0.6	53	4	0.01875
实施 例3	iC17-109 EO-H	2	1.07	C ₁₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	4:1	10.0	42	>9.5	<0.0033	7					
											DMC	2.5	49	7.5	0.00533
												0.6	48	6	0.00833
C4	iC17-8 EO-H	1	1.16	C ₁₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	4:1	10.0	10	>9.5	<0.0033	26					
											KOH	2.5	26	30	0.00033
												0.6	36	8	0.00469
实施 例4	iC17-8.6 EO-H	2	1.12	C ₁₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	4:1	10.0	24	>9.5	<0.0033	12					
											DMC	2.5	31	16	0.00117
												0.6	36	9	0.00370

[0120] 表 2 :基于 C16C18 醇的表面活性剂 (B) 结果列表

[0121]

实施 例号	表面活 性剂(A)	方法	D	表面活 性剂(B)	重量比 (A)/(B)	总浓 度[%]	T _{最佳} [°C]	SP*	T _{最佳} 下的 IFT[mN/m]	ΔT _{最佳} [°C]
C5	C16C18- 10.6EO- H	1	1.11	C ₂₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	2:1	10.0	48	8.5	0.0042	13
							53	7	0.0061	
							55	6.5	0.0071	
							58	4.7	0.0136	
							61	3.7	0.019	
实施 例5	C16C18- 10.5EO- H	2	1.04	C ₂₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	2:1	10.0	46	>9.5	<0.00332	2
							47	9.3	0.00347	
							49	7.8	0.00493	
C6	C16C18- 8.4EO-H	1	1.10	C ₂₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	2:1	10.0	30	>9.5	<0.00332	5
							29	17.5	0.00098	
							35	9.9	0.00306	
实施 例6	C16C18- 8.6EO-H	2	1.03	C ₂₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	2:1	10.0	32	>9.5	<0.00332	1
							32	17.5	0.00098	
							33	14	0.00153	
C7	C16C18- 8.4EO-H	1	1.10	C ₂₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	8:1	10.0	38	>9.5	<0.00333	17
							47	6	0.00833	
							55	4.7	0.01358	
实施 例7	C16C18- 8.6EO-H	2	1.03	C ₂₂ H ₂₅ Ph SO ₃ Na	8:1	10.0	37	>9.5	<0.00333	11
							42	9	0.00370	
							48	8	0.00469	

[0122] 实施例和对比例显示,使用 DMC 催化剂制备且因此具有比使用常规 KOH 催化获得的表面活性剂更低的多分散性的表面活性剂获得了更好的结果。

[0123] 在由 DMC 催化制备的醇乙氧基化物(方法 2)情况下,当表面活性剂总浓度降低时最佳温度的升高远远不如具有相当乙氧基化度但由 KOH 催化制备的化合物那么显著;即,在每种情况下通过 DMC 催化制备的化合物的 $\Delta T_{\text{最佳}}$ 显著更低。

[0124] 这对油藏的表面活性剂驱而言是尤为重要的。由于表面活性剂溶液可能在地层中稀释(例如被地下蓄水层稀释、与油层水混合),表面活性剂浓度下降。其结果是,表面活性剂溶液的最佳温度与油藏温度相差很大,这会导致界面张力的增大(偏离 Winsor III 型微乳液范围)。

[0125] 此外,通过 DMC 催化制备的表面活性剂的优点在于它们的界面张力几乎总是低于

相应的 KOH 催化的烷基乙氧基化物。实施例 3 和对比例 C3 显示在约 40-50° C 的温度下这尤为明显。界面张力越低,要克服的毛细管力就越低且随后的矿物油开采就越高。较低界面张力的效果在乙氧基化度小于 11 的表面活性剂情况下尤为明显。因此,在 DMC 催化的情况下,可使用具有较低乙氧基化度的表面活性剂,但能获得低界面张力。

[0126] 这在使用时具有其他优点:(尤其是)为了能够将表面活性剂体系的疏水-亲水平衡最佳地调节至矿物油地层的条件,本领域技术人员使用表面活性剂混合物。因此,如果使用强亲水性表面活性剂,则这通常必须通过更强烈疏水的第二表面活性剂补偿。然而,表面活性剂的疏水性的提高在特定情况下是困难的。因此,例如,由于相应长链结构单元的有限利用,表面活性剂(B)的烷基的延长并非总是可行的。

[0127] 具有较低乙氧基化度的表面活性剂(A)的亲水性小于具有较高乙氧基化度的化合物。因此,第二表面活性剂无需为极其疏水的。因此,本领域技术人员在配制中获得了新的自由度。

[0128] 在支化醇(参见表 1)的情况下,在根据方法 2 的表面活性剂的情况下且约 30° C 的油藏温度下,最小乙氧基化度为 10 就足以获得 5° C 或更小的 $T_{最佳}$ (实施例 2 和 4)。对比例 C2(KOH 催化)在乙氧基化度为 10 下显示出极大的差 $\Delta T_{最佳}$ 。对于 60° C 的油藏温度而言,使用具有 13 的最小乙氧基化度表面活性剂是可行的(实施例 1)。

[0129] 在直链醇(表 2)的情况下,在 30° C 的油藏温度下通常最小为 8 的乙氧基化度就已足够(实施例 6 和对比例 C6)。具有 1° C 的 $\Delta T_{最佳}$ 的 DMC 催化的化合物(实施例 6)再次显示比 KOH 催化的化合物(对比例 C6,具有 5° C 的 $\Delta T_{最佳}$)更好的性能。

[0130] 在另一系列试验中,使用获自德国南部油藏的原油进行如下研究:

[0131] - 所述原油的 API 为 33° ;

[0132] - 油藏温度大致为 55° C ;

[0133] - 油层水的盐含量为 3570ppm TDS(总溶解盐)。

[0134] 向 NaCl 溶液加入 1%Na₂CO₃、3 份 C₁₆C₁₈-7PO-0.1E0 硫酸盐和 1 份十二烷基苯磺酸盐(Lutensit A-LBN 50,购自 BASF)以及可变量的仲丁醇(s-BuOH)或 C₁₆C₁₈-10E0(通过 KOH 催化制备;D=1.11)或 C₁₆C₁₈-10E0(通过 DMC 催化制备,D=1.04)的表面活性剂混合物。记录在水相中以重量%计的总表面活性剂浓度和 Na₂CO₃ 量。在不同温度下测量表面活性剂混合物的溶解度。在原油存在下观测在形成微乳液的温度下二元体系(盐水和表面活性剂)性能如下表所示。

[0135] 接下来,通过制备原油与上述含盐表面活性剂溶液的 1:1 混合物研究三元体系。记录形成 Winsor III 型微乳液的最佳温度 $T_{最佳}$ 。

[0136] 最后,在 50° C 下通过在获自 DataPhysics 的 SVT20 上实施的旋转滴方法测定在表面活性剂溶液存在下的原油界面张力。为此,在 50° C 下将一滴油注入充有含盐表面活性剂溶液的毛细管中,在大约 4500 转/分钟下观察到油滴扩展,直至达到恒定值。这通常在 2 小时后发生。如 Hans-Dieter **Dörfler** 在“**Grenzflächen** und kolloid-disperse Systeme”,Springer Verlag Berlin Heidelberg 2002 中所述,根据下式由圆筒直径 d_z 、旋转速率 ω 和密度差 (d_1-d_2) 计算界面张力 IFT(或 σ_{II}):

[0137] $\sigma_{II}=0.25 \cdot d_z^3 \cdot \omega^2 \cdot (d_1-d_2)$

[0138] 结果汇总于表 3 中。

[0139] 表 3:

[0140]

实施 例	表面活性剂配制剂	Na ₂ CO ₃	NaCl	T _{最佳}	T _{最佳} 下于二元体 系中的溶解性
C8	3% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 1%十二烷基苯磺酸盐, 8% s-BuOH	1%	2.5%	35°C	澄清
C9	1.5% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.5%十二烷基苯磺酸盐, 4% s-BuOH	1%	2.5%	56°C	澄清
C10	0.75% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.25%十二烷基苯磺酸盐, 2% s-BuOH	1%	2.5%	62°C	澄清
C11	3% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 1%十二烷基苯磺酸盐, 2% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(KOH, D=1.11)	1%	3%	53°C	澄清
C12	1.5% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.5%十二烷基苯磺酸盐, 1% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(KOH, D=1.11)	1%	3%	63°C	澄清

[0141]

[0142] 表 3 续

[0143]

实施 例	表面活性剂配制剂	Na ₂ CO ₃	NaCl	T _{最佳}	T _{最佳} 下于二元体 系中的溶解性
C13	0.75% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.25%十二烷基苯磺酸盐, 0.5% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(KOH, D=1.11)	1%	3%	65°C	澄清
8	3% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 1%十二烷基苯磺酸盐, 2% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(DMC, D=1.04)	1%	3%	49°C	澄清
9	1.5% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.5%十二烷基苯磺酸盐, 1% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(DMC, D=1.04)	1%	3%	49°C	澄清
10	0.75% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.25%十二烷基苯磺酸盐, 0.5% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(DMC, D=1.04)	1%	3%	50°C	澄清

[0144] 为了在 1-2 小时的分离时间内形成 Winsor III 微乳液,如对比实施例 C8、C9 和 C10 所示,需要较高量的仲丁醇。这严重损害了本发明方法的经济性。此外,所述体系对配

制剂总量的降低具有高度敏感性。最佳温度由 35° C 升至 62° C。这对于对抗驱油方法中由于吸附或滞留所造成的浓度波动背景而言是极其不利的。

[0145] 从对比实施例 C11、C12 和 C13 可以看出,使用烷基乙氧基化物具有显著的优点—与基于仲丁醇的配制剂相比,能显著降低化学品的用量。然而,发现最佳温度对表面活性剂配制剂的用量仍存在明显的依赖性。该温升尽管目前仅 12° C,但仍很显著。

[0146] 基于具有相同乙氧基化度但具有较低分子量分布(多分散性为 1.04 而非 1.11)的烷基乙氧基化物的配制剂特征在于具有非常好的鲁棒性,如实施例 8、9 和 10 所示。在最佳温度下的絮凝最小(仅 1° C)。此外,可采用比在仲丁醇情况下显著更少的化学品操作。

[0147] 在 50° C 下进行界面张力测定获得非常低的值,这对油藏中矿物油的运动而言是理想的。使用比相研究中显著更低的浓度以验证其潜力和经济性。

[0148] 结果汇总于表 4 中。

[0149] 表 4:

[0150]

实施 例	表面活性剂配制剂	Na ₂ CO ₃	NaCl	IFT	50°C下于二元 体系中的溶解性
11	0.15% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.05%十二烷基苯磺酸盐, 0.1% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(DMC, D=1.04)	1%	3%	0.0038 mN/m	澄清
12	0.075% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.025%十二烷基苯磺酸盐, 0.05% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(DMC, D=1.04)	1%	3%	0.0047 mN/m	澄清
13	0.0375% C ₁₆ C ₁₈ -7PO-0.1EO硫酸盐, 0.0125%十二烷基苯磺酸盐, 0.025% C ₁₆ C ₁₈ -10EO(DMC, D=1.04)	1%	3%	0.0029 mN/m	澄清

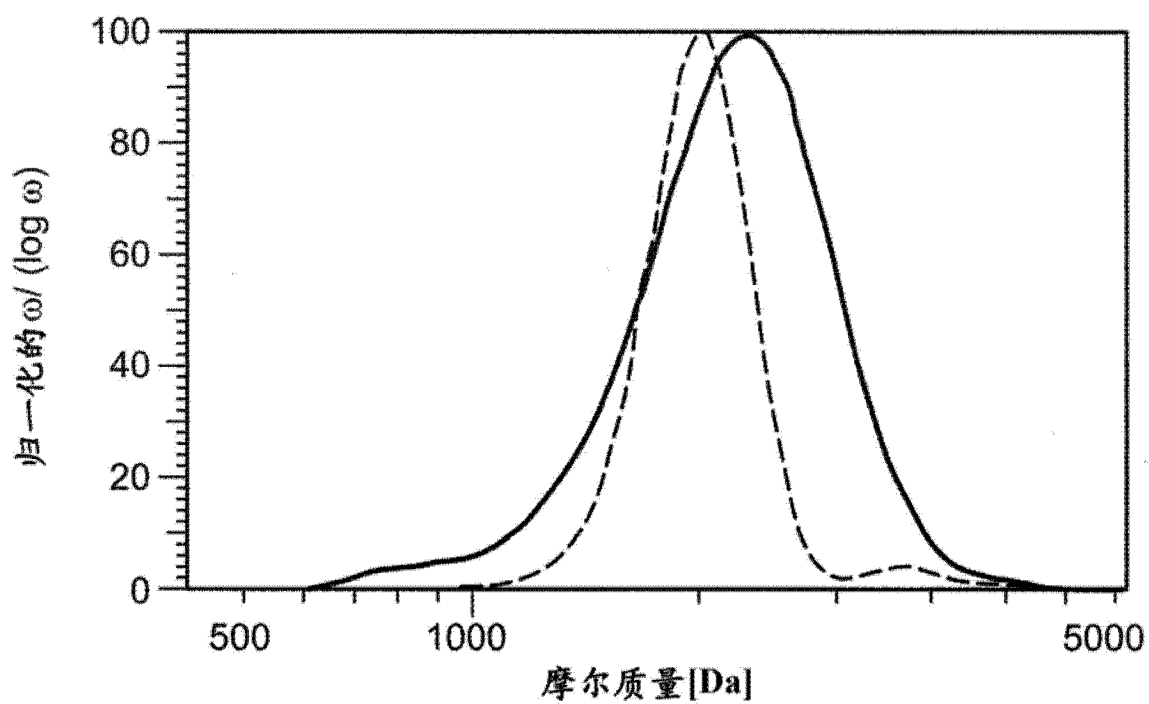


图 1

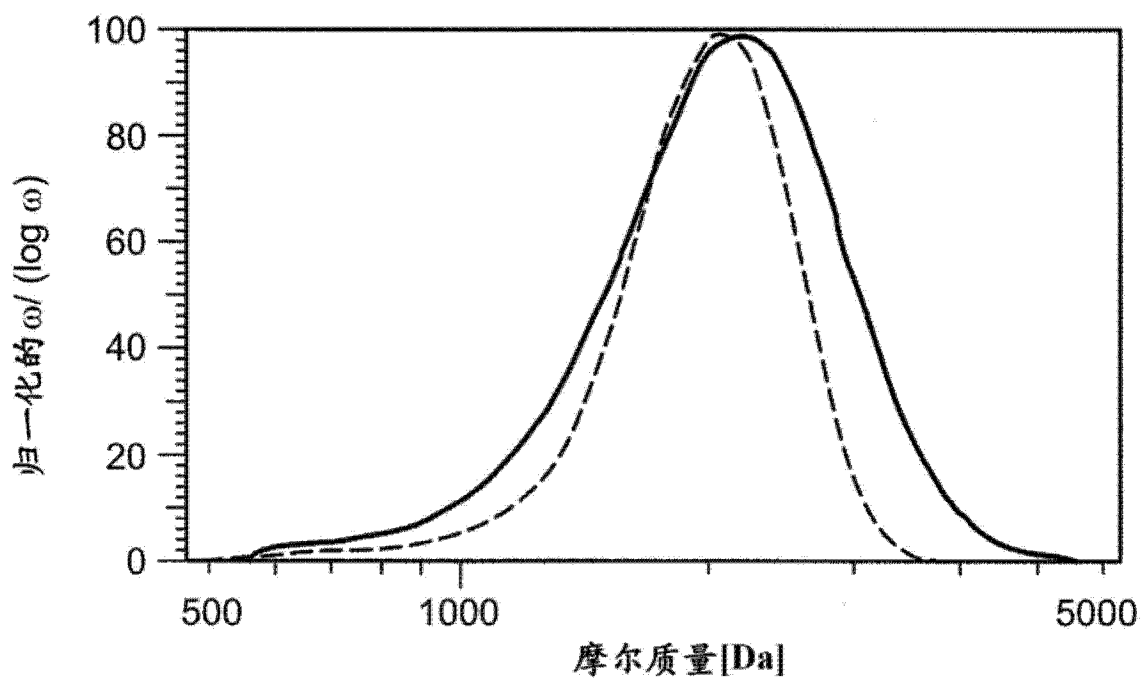


图 2