

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2011 (15.09.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/110601 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01F 17/18 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/053552
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. März 2011 (09.03.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10002490.0 10. März 2010 (10.03.2010) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BITTNER, Christian** [DE/DE]; Niederwaldstr. 50, 64625 Bensheim (DE). **OETTER, Günter** [DE/DE]; Hans-von-Marees-Str. 21, 67227 Frankenthal (DE). **TINSLEY, Jack** [US/DE]; Q7, 12b, 68161 Mannheim (DE). **SPINDLER, Christian** [DE/DE]; Otto-Dill-Str. 33, 67061 Ludwigshafen (DE). **ALVAREZ-JÜRGENSON, Gabriela** [ES/DE]; Brahmstr. 6, 68165 Mannheim (DE). **MAITRO-VOGEL, Sophie** [FR/DE]; Rheingoldstr. 157, 68199 Mannheim (DE).
- (74) Anwälte: **BÜCHEL, Edwin** et al.; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CRUDE OIL USING CATIONIC SURFACTANTS COMPRISING A HYDROPHOBIC BLOCK HAVING A CHAIN LENGTH OF 6 - 10 CARBON ATOMS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ERDÖLFÖRDERUNG UNTER VERWENDUNG VON KATIONISCHEN TENSIDEN, DIE EINEN HYDROPHOBLOCK MIT EINER KETTENLÄNGE VON 6 BIS 10 KOHLENSTOFFATOMEN AUFWEISEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing crude oil by means of Winsor type III microemulsion flooding, wherein an aqueous surfactant formulation which comprises at least one ionic surfactant of general formula $R^1 N^+ (R^2)_m (R^3)_n (R^4) X^-$ is forced through injection wells into a mineral oil deposit and crude oil is withdrawn from the deposit through production wells.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erdölförderung, mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem man eine wässrige Tensidformulierung, die mindestens ein ionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1 N^+ (R^2)_m (R^3)_n (R^4) X^-$ umfasst, durch Injektionsbohrungen in eine Erdöllagerstätte einpresst und der Lagerstätte durch Produktionsbohrungen Rohöl entnimmt.



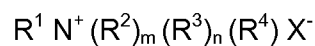
WO 2011/110601 A2

Verfahren zur Erdölförderung unter Verwendung von kationischen Tensiden, die einen Hydrophobblock mit einer Kettenlänge von 6 bis 10 Kohlenstoffatomen aufweisen

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erdölförderung, mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem man eine wässrige Tensidformulierung, die mindestens ein ionisches Tensid der allgemeinen Formel



15 umfasst, durch Injektionsbohrungen in eine Erdöllagerstätte einpresst und der Lagerstätte durch Produktionsbohrungen Rohöl entnimmt.

Die Erfindung betrifft ferner ionische Tenside gemäß der allgemeinen Formel sowie Verfahren zur Herstellung dieser.

20

In natürlichen Erdölvorkommen liegt Erdöl in den Hohlräumen poröser Speichergesteine vor, welche zur Erdoberfläche hin von undurchlässigen Deckschichten abgeschlossen sind. Bei den Hohlräumen kann es sich um sehr feine Hohlräume, Kapillaren, Poren oder dergleichen handeln. Feine Porenhäse können beispielsweise einen Durchmesser von nur etwa 1 µm aufweisen. Neben Erdöl, inklusive Anteilen von Erdgas, enthält eine Lagerstätte mehr oder weniger stark salzhaltiges Wasser.

25

Bei der Erdölförderung unterscheidet man allgemein zwischen der primären, sekundären und tertiären Förderung. Bei der primären Förderung strömt das Erdöl nach dem Anbohren der Lagerstätte aufgrund des Eigendrucks der Lagerstätte von selbst durch das Bohrloch an die Oberfläche.

30

Nach der primären Förderung kommt daher die sekundäre Förderung zum Einsatz. Bei der sekundären Förderung werden zusätzlich zu den Bohrlöchern, welche der Förderung des Erdöls dienen, den so genannten Produktionsbohrungen, weitere Bohrlöcher in die erdölführende Formation gebohrt. Durch diese so genannten Injektionsbohrungen wird Wasser in die Lagerstätte eingepresst, um den Druck aufrechtzuerhalten oder wieder zu erhöhen. Durch das Einpressen des Wassers wird das Erdöl durch die Hohlräume in die Formation langsam von der Injektionsbohrung ausgehend in Richtung der Produktionsbohrung gedrückt. Dies funktioniert aber nur so lange, wie die Hohlräume vollständig mit Öl gefüllt sind und das viskosere Öl durch das Wasser vor sich her ge-

35

40

schoben wird. Sobald das dünnflüssige Wasser durch Hohlräume durchbricht, strömt es ab diesem Zeitpunkt auf dem Weg des geringsten Widerstands, also durch den gebildeten Kanal, und schiebt nicht mehr das Öl vor sich her.

- 5 Mittels primärer und sekundärer Förderung sind im Regelfall nur ca. 30 bis 35% der in der Lagerstätte vorhandenen Erdölmenge zu fördern.

Es ist bekannt, die Erdölausbeute durch Maßnahmen der tertiären Ölförderung weiter zu steigern. Eine Übersicht zur tertiären Ölförderung befindet sich beispielsweise im
10 „Journal of Petroleum Science of Engineering 19 (1998)“, Seite 265 bis 280. Zur tertiären Ölförderung gehören Wärmeverfahren, bei denen Heißwasser oder Heißdampf in die Lagerstätte eingepresst wird. Hierdurch wird die Viskosität des Öls herabgesetzt. Als Flutmedium können ebenfalls Gase wie CO₂ oder Stickstoff Einsatz finden.

15 Zur tertiären Erdölförderung gehören weiterhin Verfahren bei denen man geeignete Chemikalien als Hilfsmittel zur Ölförderung einsetzt. Mit diesen lässt sich die Situation gegen Ende des Wasserflutens beeinflussen und dadurch auch bis dahin in der Gesteinsformation festgehaltenes Erdöl fördern.

20 Auf das Erdöl, welches gegen Ende der sekundären Förderung in den Poren des Lagerstättengesteins gefangen ist, wirken viskose und kapillare Kräfte, wobei das Verhältnis dieser beiden Kräfte zueinander die mikroskopische Ölentfernung bestimmt. Mittels eines dimensionslosen Parameters, der sogenannten Kapillarzahl, wird das Einwirken dieser Kräfte beschrieben. Sie ist das Verhältnis der Viskositätskräfte (Geschwindigkeit x Viskosität der drückenden Phase) zu den Kapillarkräften (Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser x Benetzung des Gesteins):
25

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma \cos \theta} .$$

30 Dabei bedeutet μ die Viskosität des Erdöl mobilisierenden Fluids, v die Darcy-Geschwindigkeit (Durchfluss pro Flächeneinheit), σ die Grenzflächenspannung zwischen Erdöl mobilisierender Flüssigkeit und Erdöl und θ der Kontaktwinkel zwischen Erdöl und dem Gestein (C. Melrose, C.F. Brandner, J. Canadian Petr. Techn. 58, Oct. – Dez., 1974). Je höher die Kapillarzahl, desto größer die Mobilisierung des Öls und
35 somit auch der Entölungsgrad.

Es ist bekannt, dass die Kapillarzahl gegen Ende der sekundären Erdölförderung im Bereich von etwa 10^{-6} liegt und dass es notwendig ist, die Kapillarzahl auf etwa 10^{-3} bis 10^{-2} zu erhöhen, um zusätzliches Erdöl mobilisieren zu können.

Hierzu kann man eine besondere Form des Flutverfahrens – das sogenannte Winsor Typ III Mikroemulsionsfluten – durchführen. Beim Mikroemulsionsfluten sollen die injizierten Tenside mit der in der Lagerstätte vorhandenen Wasser- und der Ölphase eine Mikroemulsion Winsor Typ III ausbilden. Bei einer Mikroemulsion Winsor Typ III handelt es sich nicht um eine Emulsion mit besonders kleinen Tröpfchen, sondern um eine thermodynamisch stabile, flüssige Mischung von Wasser, Öl und Tensiden. Ihre drei Vorteile sind, dass

- 10 - dadurch eine sehr niedrige Grenzflächenspannung σ zwischen Erdöl und wässriger Phase erreicht wird,
- sie in der Regel eine sehr niedrige Viskosität aufweist und dadurch nicht in einer porösen Matrix gefangen wird,
- 15 - sie schon bei kleinsten Energieeinträgen entsteht und über einen unendlich langen Zeitraum stabil bleiben kann (klassische Emulsionen benötigen hingegen höhere Scherkräfte, welche im Reservoir überwiegend nicht auftauchen, und sind nur kinetisch stabilisiert).

20 Die Mikroemulsion Winsor-Typ III steht mit überschüssigem Wasser und überschüssigem Öl im Gleichgewicht. Unter diesen Bedingungen der Mikroemulsionsausbildung belegen die Tenside die Öl-Wasser-Grenzfläche und erniedrigen die Grenzflächenspannung σ besonders bevorzugt auf Werte von $< 10^{-2}$ mN/m (ultralow interfacial tension). Um ein optimales Ergebnis zu erzielen, sollte der Anteil der Mikroemulsion im System Wasser-Mikroemulsion-Öl bei definierter Tensidmenge naturgemäß möglichst groß sein, da dadurch umso niedrigere Grenzflächenspannungen erzielt werden können.

30 Auf diese Art und Weise lassen sich die Öltröpfchen in ihrer Form verändern (Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser ist soweit abgesenkt, dass nicht mehr der Zustand der kleinsten Grenzfläche angestrebt wird und nicht mehr die Kugelform bevorzugt ist) und durch das Flutwasser durch die Kapillaröffnungen hindurchzwingen.

35 Sind alle Öl-Wasser-Grenzflächen mit Tensid belegt, bildet sich beim Vorliegen von überschüssiger Tensidmenge die Mikroemulsion Winsor Typ III aus. Sie stellt somit ein Reservoir für Tenside dar, welche eine sehr niedrige Grenzflächenspannung zwischen Öl- und Wasserphase bewerkstelligen. Dadurch dass die Mikroemulsion Winsor Typ III niederviskos ist, wandert sie im Flutprozess mit durch das poröse Lagerstättengestein (Emulsionen hingegen können in der porösen Matrix hängen bleiben und Lagerstätten verstopfen). Trifft die Mikroemulsion Winsor Typ III auf eine noch nicht mit Tensid bedeckte Öl-Wasser-Grenzfläche, so kann das Tensid aus der Mikroemulsion die Grenz-

40

flächenspannung dieser neuen Grenzfläche deutlich herabsetzen und zu einer Mobilisierung des Öles (z.B. per Verformung der Öltröpfchen) führen.

Die Öltröpfchen können sich anschließend zu einer kontinuierlichen Ölbank vereinigen. Dies hat zweierlei Vorteile:

5

Zum einen können beim Voranschreiten der kontinuierlichen Ölbank durch neues poröses Gestein die sich dort befindlichen Öltröpfchen mit der Bank verschmelzen.

10 Weiterhin wird durch die Vereinigung der Öltröpfchen zu einer Ölbank die Öl-Wasser-Grenzfläche deutlich verringert und somit nicht mehr benötigtes Tensid wieder freigesetzt. Das freigesetzte Tensid kann danach wie oben beschrieben in der Formation verbliebene Öltröpfchen mobilisieren.

15 Beim Mikroemulsionsfluten handelt es sich folglich um ein äußerst effizientes Verfahren und im Unterschied zu einem Emulsionsflutverfahren bedarf es deutlich weniger Tensid. Beim Mikroemulsionsfluten werden üblicherweise die Tenside wahlweise zusammen mit Cosolventien und/oder basischen Salzen (optional in Gegenwart von Chelatbildnern) injiziert. Nachfolgend wird eine Lösung aus verdickendem Polymer zur Mobilitätskontrolle injiziert. Eine weitere Variante ist die Injektion einer Mischung aus
20 verdickendem Polymer sowie Tensiden, Cosolventien und/oder basischen Salzen (optional mit Chelatbildner) und nachfolgend eine Lösung aus verdickendem Polymer zur Mobilitätskontrolle. Diese Lösungen sollten in der Regel klar sein, um Verstopfungen des Reservoirs zu vermeiden.

25 Die Anforderungen an Tenside für die tertiäre Erdölförderung unterscheiden sich deutlich von Anforderungen an Tenside für andere Anwendungen: Geeignete Tenside für die tertiäre Ölförderung soll die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl (üblicherweise ca. 20 mN/m) auf besonders niedrige Werte von weniger als 10^{-2} mN/m reduzieren, um eine ausreichende Mobilisierung des Erdöls zu ermöglichen. Dies muss
30 bei den üblichen Lagerstättentemperaturen von ca. 15°C bis 130°C und in Gegenwart von stark salzhaltigem Wasser, insbesondere auch in Gegenwart von hohen Anteilen von Kalzium- und/oder Magnesiumionen erfolgen; die Tenside müssen also auch in stark salzhaltigem Lagerstättenwasser löslich sein.

35 Zum Erfüllen dieser Anforderungen sind bereits häufig Mischungen von Tensiden vorgeschlagen worden, insbesondere Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden.

40 US 4,374,734 offenbart den Einsatz kationischer Tenside als Demulgatoren zum Brechen von Emulsionen in der Erdölförderung. Beispielhaft wird Dioctyldimethylammoniumchlorid genannt.

US 4,596,662 offenbart eine Kombination aus 30 bis 70 % Glykoldiester eines Sulfosuccinates, 30 bis 50 % eines propoxylierten Alkylamins sowie 0,1 bis 4 % eines Alkylphenolethersulfates. Das propoxylierte Alkylamin kann 2 bis 20 PO-Einheiten enthalten, sowie Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen am Stickstoff.

In DD 260 713 A1 wird die Ausbildung von Mikroemulsionen bei dem gleichzeitigen Einsatz von einem C₁₂-C₁₈-Alkansulfonatnatriumsalz und einem C₁₂-C₁₈-Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid offenbart.

In WO 93/04265 A1 wird eine Mischung aus einem anionischen und einem kationischen Tensid offenbart, die keine Niederschlagsbildung bei der Kombination der Tenside sowie eine gute Schaumleistung zeigen soll. Das kationische Tensid ist ein Dodecyl(bishydroxymethyl)methylammoniumchlorid.

Die Einsatzparameter, wie beispielsweise Art, Konzentration und das Mischungsverhältnis der eingesetzten Tenside zueinander werden daher vom Fachmann an die in einer gegebenen Ölformation vorherrschenden Bedingungen (beispielsweise Temperatur und Salzgehalt) angepasst.

Wie vorstehend beschrieben ist die Erdölproduktion proportional zur Kapillarzahl. Diese ist umso höher je niedriger die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser ist. Niedrige Grenzflächenspannungen bei einer gleichzeitig ausreichenden Löslichkeit des Tensides sind meist schwierig zu erreichen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn keine basischen Salze zugesetzt werden, welche im Rohöl vorhandene Carbonsäuren in hydrophobe Tenside umwandeln (hier hätte man dann nur noch ein hydrophiles und damit gut wasserlösliches Tensid zu injizieren). Kombinationen aus langkettigen Kationensiden und langkettigen Anionensiden können bei einer ungünstigen Kombination als neutraler Komplex ausfallen oder sich in das Öl weglösen. Ein Einsatz von kationischen Gegenionen wie z.B. Tetraethylammonium mit Anionensiden ist aufgrund der hohen Salinitäten wenig erfolgversprechend, da ein hoher Überschuss an Natriumionen vorliegt. Im Laufe des Flutverfahrens fände ein Austausch der Gegenionen statt.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein besonders geeignetes Tensid für den Einsatz zum Tensidfluten bzw. zum bevorzugten Mikroemulsionsfluten sowie ein verbessertes Verfahren zur tertiären Erdölförderung bereitzustellen.

Dementsprechend wird ein Verfahren zur tertiären Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens bereitgestellt, bei dem eine wässrige Tensidformulierung umfassend mindestens ein ionisches Tensid durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte eingepresst wird, die Grenzflächenspannung zwischen Öl und

Wasser auf Werte $<0,1$ mN/m, bevorzugt auf $< 0,05$ mN/m, besonders bevorzugt auf $< 0,01$ mN/m abgesenkt wird, und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird, wobei die Tensidformulierung mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel

5



10 R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Ethylenoxy, Propylenoxy und/oder Butylenoxy und/oder Pentylenoxy, bevorzugt für Ethylenoxy und/oder Propylenoxy und besonders bevorzugt für Ethylenoxy stehen,

15 R^4 für eine Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe, oder eine Phenyl- CH_2-CH_2- oder eine Phenyl- $CH(CH_3)-$ Gruppe steht,

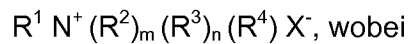
m für eine Zahl von 1 bis 8, und

20 n für eine Zahl von 1 bis 8 steht, wobei die Summe $m + n$ im Bereich von 2 bis 8 liegt, und

X ein Anion ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des oben beschriebenen Verfahrens enthält die Tensidformulierung mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel

25



30 R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methylreste, Ethylreste und/oder Benzylreste stehen,

35 R^4 für eine Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe, oder eine Phenyl- CH_2-CH_2- oder eine Phenyl- $CH(CH_3)-$ Gruppe steht,

$n=m=1$ beträgt, und

40 X ein Anion ist.

Weiterhin wurde eine Tensidmischung für die Erdölförderung bereitgestellt, welche mindestens ein ionisches Tensid gemäß der vorstehend definierten allgemeinen Formeln enthält.

5

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur tertiären Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, wird durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Tensids die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf Werte <0,1 mN/m, bevorzugt auf < 0,05 mN/m, besonders bevorzugt auf < 0,01 mN/m abgesenkt. Somit wird die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf Werte im Bereich von 0,1 mN/m bis 0,0001 mN/m, bevorzugt auf Werte im Bereich von 0,05 mN/m bis 0,0001 mN/m, besonders bevorzugt auf Werte im Bereich von 0,01 mN/m bis 0,0001 mN/m abgesenkt.

10
15

Bei dem wie vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Verfahren zur Erdölförderung wird eine wässrige Tensidformulierung eingesetzt, die mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel enthält. Sie kann darüber hinaus noch weitere Tenside und/oder andere Komponenten umfassen.

20

Das mindestens eine Tensid lässt sich unter der allgemeinen Formel $R^1 N^+ (R^2)_m (R^3)_n (R^4) X^-$, wie vorstehend definiert, subsummieren. Es können in der Tensidformulierung - herstellungsbedingt - auch mehrere verschiedene Tenside, die sich unter der allgemeinen Formel subsummieren lassen, vorhanden sein.

25

Bei dem Rest R^1 handelt es sich um einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Rest R^1 um einen Hexylrest, Octylrest, 2-Ethylhexylrest, Isononylrest, Decylrest oder 2-Propylheptylrest.

30

In obiger allgemeiner Formel haben R^2 und R^3 unabhängig voneinander die Bedeutung Methyl, Ethyl oder Benzyl oder stehen für Ethylenoxy, Propylenoxy und/oder Butylenoxy und/oder Pentylenoxy. Die Ethylenoxy-, Propylenoxy- und Butylenoxy-Gruppe(n) und Pentylenoxy-Gruppe(n) sind dabei statistisch verteilt, alternierend verteilt oder liegen in Form Zweier-, Dreier-, Vierer- oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vor.

35

In der oben definierten allgemeinen Formel stehen m und n für ganze Zahlen. Für den Fachmann auf dem Gebiet der Polyalkoxylate ist jedoch klar, dass es sich bei dieser

40

Definition um die Definition jeweils eines einzelnen Tensids handelt. Im Falle des Vorliegens von Tensidmischungen bzw. Tensidformulierungen, die mehrere Tenside der allgemeinen Formel umfassen, handelt es sich bei den Zahlen m und n um Mittelwerte über alle Moleküle der Tenside, da bei der Alkoxylierung von Aminen mit Ethylenoxid bzw. Propylenoxid bzw. Butylenoxid bzw. Pentylenoxid jeweils eine gewisse Verteilung von Kettenlängen erhalten wird. Diese Verteilung kann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch die sogenannte Polydispersität D beschrieben werden. Bei $D = M_w/M_n$ handelt es sich um den Quotienten aus dem Gewichtsmittel der molaren Masse und dem Zahlenmittel der molaren Masse. Die Polydispersität kann mittels der dem Fachmann bekannten Methoden ermittelt werden, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie.

In obiger allgemeiner Formel steht m für eine Zahl von 1 bis 8, bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 4.

In obiger allgemeiner Formel steht n für eine Zahl von 1 bis 8, bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 4.

Gemäß der Erfindung ist die Summe $m + n$ eine Zahl, die im Bereich von 2 bis 8, bevorzugt im Bereich von 2 bis 5 liegt.

In vorstehend definierter allgemeiner Formel steht R^4 für eine Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung steht R^4 für eine Benzylgruppe, oder eine Phenyl- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ oder eine Phenyl- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ Gruppe. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^4 ausgewählt aus der Gruppe der Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-Gruppen.

„Hydroxyalkyl“ bedeutet eine Alkylgruppe, die mit einer Hydroxygruppe substituiert ist. Hydroxy-Niederalkyl-Gruppen sind bevorzugt. Als beispielhaft bevorzugte Gruppen sind einbezogen: Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, und 2-Hydroxybutyl.

In obiger Formel steht X^- für ein Anion, bevorzugt für ein Anion ausgewählt aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Methylsulfonat, Metosulfat, Carbonat, und Phosphat.

Die Tenside gemäß der allgemeinen Formel können in prinzipiell bekannter Art und Weise durch Alkoxylierung von entsprechendem primärem Amin hergestellt werden. Die Durchführung derartiger Alkoxylierungen ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Es ist dem Fachmann ebenfalls bekannt, dass man durch die Reaktionsbedingungen, ins-

besondere die Wahl des Katalysators, die Molgewichtsverteilung der Alkoxyate beeinflussen kann.

Weitere Tenside

5

Neben den Tensiden gemäß der allgemeinen Formel kann die Formulierung darüber hinaus optional noch weitere Tenside umfassen. Hier sind zum Beispiel anionische Tenside ohne Alkoxygruppen, wie Alkylbenzosulfonate, Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, Alkylcarboxylate, Alkylsulfate und/oder Alkylphosphate, anionische Tenside mit Alkoxygruppen wie Ethersulfate (besonders bevorzugt Alkylpropoxysulfate), Ethersulfonate, Ethercarboxylate und Etherphosphate; Alkylalkoxyate wie Alkylethoxyate, Alkylpropoxyethoxyate oder auch betainische oder zwitterionische Tenside wie Alkyldimethylaminoxide zu nennen. Bei diesen weiteren Tensiden kann es sich insbesondere auch um oligomere oder polymere Tenside handeln. Mit derartigen Co-Tensiden lässt sich vorteilhaft die zur Bildung einer Mikroemulsion notwendige Menge an Tensiden reduzieren.

Derartige polymere Co-Tenside werden daher auch als „Mikroemulsionsbooster“ bezeichnet. Beispiele derartiger polymerer Tenside umfassen amphiphile Block-Copolymere, die mindestens einen hydrophilen und mindestens einen hydrophoben Block umfassen. Beispiele umfassen Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Block-Copolymere, Polyisobuten-Polyethylenoxid-Block-Copolymere sowie Kammpolymere mit Polyethylenoxid-Seitenketten und einer hydrophoben Hauptkette, wobei die Hauptkette bevorzugt im Wesentlichen Olefine oder (Meth)acrylate als Baueinheiten umfasst. Der Begriff „Polyethylenoxid“ soll hierbei jeweils Propylenoxideinheiten umfassende Polyethylenoxidblöcke gemäß obiger Definition einschließen. Nähere Einzelheiten zu derartigen Tensiden sind in WO 2006/131541 A1 offenbart.

Verfahren zur Erdölförderung

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens wird eine geeignete wässrige Formulierung der Tenside gemäß der allgemeinen Formel durch mindestens eine Injektionsbohrung in die Erdöllagerstätte eingepresst und der Lagerstätte wird durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen. Mit dem Begriff „Rohöl“ ist in diesem Zusammenhang selbstverständlich nicht phasenreines Öl gemeint, sondern gemeint sind die üblichen Rohöl-Wasser-Emulsionen. In der Regel wird eine Lagerstätte mit mehreren Injektionsbohrungen und mit mehreren Produktionsbohrungen versehen. Die Hauptwirkung des Tensides liegt in der Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl – wünschenswerterweise auf Werte deutlich $<0,1$ mN/m. Im Anschluss an das Einpressen der Tensidformulierung, dem so genannten „Tensidfluten“ bzw. bevorzugt dem Mikroemul-

40

sionsfluten, kann zur Aufrechterhaltung des Drucks Wasser in die Formation injiziert werden („Wasserfluten“) oder bevorzugt eine höher viskose wässrige Lösung eines stark verdickend wirkenden Polymers („Polymerfluten“). Es sind aber auch Techniken bekannt, nach denen man die Tenside zunächst einmal auf die Formation einwirken lässt. Eine weitere bekannte Technik ist die Injektion einer Lösung aus Tensiden und verdickend wirkenden Polymeren gefolgt von einer Lösung aus verdickend wirkendem Polymer. Dem Fachmann sind Einzelheiten zur technischen Durchführung des „Tensidflutens“, „Wasserflutens“ und des „Polymerflutens“ bekannt und er wendet je nach Art der Lagerstätte eine entsprechende Technik an.

10

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird eine wässrige Formulierung, welche Tenside der allgemeinen Formel enthält, eingesetzt. Neben Wasser können die Formulierungen optional auch noch mit Wasser mischbare oder zumindest in Wasser dispergierbare organische oder sonstige Mittel umfassen. Derartige Zusätze dienen insbesondere zur Stabilisierung der Tensidlösung während der Lagerung beziehungsweise des Transports zum Ölfeld. Die Menge derartiger zusätzlicher Lösungsmittel sollte aber im Regelfall 50 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% nicht überschreiten. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ausschließlich Wasser zum Formulieren verwendet. Beispiele mit Wasser mischbarer Lösungsmittel umfassen insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol und Propanol, Butanol, sec-Butanol, Pentanol, Butylethylenglykol, Butyldiethylenglykol oder Butyltriethylenglykol.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die wässrige Tensidformulierung wenigstens ein anionisches Tensid des Typus Alkylalkoxysulfat oder Alkylalkoxysulfonat. Dieses ist in höherer Konzentration als die beanspruchten kationischen Tenside in der wässrigen Tensidformulierung vorhanden, das heißt in einem Verhältnis Aniontensid zu Kationtensid von mindestens 5,5: 4,5 bevorzugt von mindestens 6:4 besonders bevorzugt mindestens 7:3 auf molarer Basis, um zu garantieren, dass die Tensidlösung aufgrund der Ladungsneutralisation klar löslich bleibt.

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die wässrige Tensidformulierung wenigstens ein anionisches Tensid des Typus Alkylarylsulfonat enthält. Dieses ist in höherer Konzentration als die beanspruchten kationischen Tenside in der wässrigen Tensidformulierung vorhanden, das heißt in einem Verhältnis Aniontensid zu Kationtensid von mindestens 5,5:4,5, bevorzugt von mindestens 6:4 besonders bevorzugt mindestens 7:3 auf molarer Basis, um zu garantieren, dass die Tensidlösung aufgrund der Ladungsneutralisation klar löslich bleibt.

Erfindungsgemäß beträgt der Anteil der Tenside gemäß der allgemeinen Formel maximal 49 Gew.-% bezüglich des Anteils aller vorhandenen Tenside, also den Tensiden

40

gemäß der allgemeinen Formel sowie optional vorhandene Tenside. Bevorzugt beträgt der Anteil maximal 30 Gew.-%.

5 Die erfindungsgemäß verwendete Mischung kann bevorzugt zum Tensidfluten von Lagerstätten eingesetzt werden. Sie eignet sich insbesondere zum Winsor Typ III Mikroemulsionsfluten (Fluten im Winsor III-Bereich bzw. im Existenzgebiet der bikontinuierlichen Mikroemulsionsphase). Die Technik des Mikroemulsionsflutens wurde bereits eingangs ausführlich beschrieben.

10 Neben den Tensiden können die Formulierungen auch noch weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise C₄- bis C₈-Alkohole und/oder basische Salze (sogenanntes „alkali surfactant flooding“). Mit derartigen Zusätzen kann beispielsweise die Retention in der Formation reduziert werden. Das Mengenverhältnis der Alkohole bezüglich der eingesetzten Gesamt-Tensidmenge beträgt in der Regel mindestens 1:1 – es kann
15 jedoch auch ein deutlicher Überschuss an Alkohol verwendet werden. Die Menge an basischen Salzen kann typischerweise von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% reichen.

Die Lagerstätten in denen das Verfahren angewandt wird, weisen in der Regel eine Temperatur von mindestens 10°C, beispielsweise 10 bis 150°C auf, bevorzugt eine
20 Temperatur von mindestens 15°C bis 120°C, besonders bevorzugt von 15 bis 90°C. Die Gesamtkonzentration aller Tenside zusammen beträgt 0,05 bis 5 Gew.-% bezüglich der Gesamtmenge der wässrigen Tensidformulierung, bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%. Der Fachmann trifft je nach den gewünschten Eigenschaften, insbesondere je nach den Verhältnissen in der Erdölformation, eine geeignete Auswahl. Für den Fachmann
25 ist hierbei klar, dass sich die Konzentration der Tenside nach dem Injizieren in die Formation ändern kann, weil sich die Formulierung mit Formationswasser vermischen kann oder Tenside auch an festen Oberflächen der Formation absorbieren können. Es ist der große Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Mischung, dass die Tenside zu einer besonders guten Grenzflächenspannungserniedrigung bei gleichzeitig klarer Löslichkeit der Tenside führen.
30

Es ist selbstverständlich möglich und auch empfehlenswert, zunächst ein Konzentrat herzustellen, das erst vor Ort auf die gewünschte Konzentration zum Injizieren in die Formation verdünnt wird. In der Regel beträgt die Gesamtkonzentration der Tenside in
35 einem solchen Konzentrat 10 bis 45 Gew.-%.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Teil I: Synthese der TensideAllgemeine Vorschrift 1: Alkoxylierung mittels KOH-Katalyse

5

In einem 2l Autoklaven wird der zu alkoxylierende Alkohol (1,0 eq) mit einer wässrigen KOH-Lösung, die 50 Gew.-% KOH enthält, versetzt. Dabei beträgt die Menge an KOH 0,3 Gew.-% des herzustellenden Produktes. Unter Rühren wird die Mischung bei 100°C und 20 mbar für 2 h entwässert. Anschließend wird dreimal mit N₂ gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N₂ eingestellt und die Temperatur auf 120 bis 130°C erhöht. Das Alkylenoxid wird so zudosiert, dass die Temperatur zwischen 125°C bis 135°C (bei Ethylenoxid) bzw. 130 bis 140°C (bei Propylenoxid) bleibt. Anschließend wird 5 h bei 125 bis 135°C nachgerührt, mit N₂ gespült, auf 70°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Das basische Rohprodukt wird mit Hilfe von Essigsäure neutralisiert. Alternativ kann die Neutralisierung auch mit handelsüblichen Mg-Silikaten erfolgen, welche anschließend abfiltriert werden. Das helle Produkt wird mit Hilfe eines ¹H-NMR-Spektrums in CDCl₃, einer Gelpermeationschromatographie sowie einer OH-Zahl-Bestimmung charakterisiert und die Ausbeute ermittelt.

20 Allgemeine Vorschrift 2: Sulfatierung mittels Chlorsulfonsäure

In einem 1l Rundhalskolben wird das zu sulfatierende Alkylalkoxyolat (1,0 eq) in der 1,5-fachen Menge Dichlormethan (auf Basis von Gewichtsprozent) gelöst und auf 5 bis 10°C abgekühlt. Danach wird Chlorsulfonsäure (1,1 eq) so zugetropft, dass die Temperatur nicht 10°C übersteigt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und 4 h bei dieser Temperatur unter N₂-Strom rühren, bevor obiges Reaktionsgemisch in eine wässrige NaOH-Lösung mit halbem Volumen bei max. 15°C getropft wird. Die NaOH-Menge ist so berechnet, dass sich ein leichter Überschuss bezüglich der verwendeten Chlorsulfonsäure ergibt. Der resultierende pH-Wert liegt bei ca. 9 bis 10. Das Dichlormethan wird unter leichtem Vakuum am Rotationsverdampfer bei max. 50°C entfernt.

Das Produkt wird per ¹H-NMR charakterisiert und der Wassergehalt der Lösung bestimmt (ca. 70%).

35

Allgemeine Vorschrift 3: Alkoxylierung von Aminen

In einem 2l Autoklaven wird das zu alkoxylierende primäre Amin (1,0 eq) mit etwas Wasser versetzt (0,1 eq). Anschließend wird dreimal mit N₂ gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N₂ eingestellt und die Temperatur auf 120 bis 130°C erhöht. 2,0 eq Alkylenoxid werden so zudosiert, dass die Temperatur zwischen 125°C bis 135°C

40

bleibt. Anschließend wird 5 h bei 125 bis 135°C nachgerührt, mit N₂ gespült, auf 70°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Das basische Rohprodukt wird mit Hilfe von Essigsäure neutralisiert. Das helle Produkt wird mit Hilfe eines 1H-NMR-Spektrums in CDCl₃, einer Gelpermeationschromatographie sowie einer OH-Zahl-Bestimmung und Aminzahl charakterisiert und die Ausbeute ermittelt.

Optional kann das mit 2,0 eq Alkylenoxid umgesetzte Amin mit einer wässrigen KOH-Lösung, die 50 Gew.-% KOH enthält, versetzt werden. Dabei beträgt die Menge an KOH 0,3 Gew.-% des herzustellenden Produktes. Unter Rühren wird die Mischung bei 100°C und 20 mbar für 2 h entwässert. Anschließend wird dreimal mit N₂ gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N₂ eingestellt und die Temperatur auf 120 bis 130°C erhöht. Das Alkylenoxid wird so zudosiert, dass die Temperatur zwischen 125°C bis 135°C (bei Ethylenoxid) bzw. 130 bis 140°C (bei Propylenoxid) bleibt. Anschließend wird 5 h bei 125 bis 135°C nachgerührt, mit N₂ gespült, auf 70°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Das helle Produkt wird mit Hilfe eines 1H-NMR-Spektrums in CDCl₃, einer Gelpermeationschromatographie sowie einer OH-Zahl-Bestimmung und Amin-Zahl-Bestimmung charakterisiert und die Ausbeute ermittelt.

Allgemeine Vorschrift 4: Quaternisierung von Aminen mit Dimethylsulfat

In einem 2 l Glaskolben wird das zu quaternisierende Amin (1,0 eq) vorgelegt und optional mit der gleichen Menge an Wasser verdünnt. Dann wird das Dimethylsulfat (1,0 eq) unter Rühren langsam zugetropft, so dass die Temperatur nicht 60°C überschreitet. Mit Hilfe einer Aminzahl wird der Umsatz bestimmt. Es wird solange nachgerührt bis der Quaternisierungsgrad 95% und mehr beträgt. Optional kann ein kleiner Überschuss an Dimethylsulfat (0,1 eq) verwendet werden. Das überschüssige Dimethylsulfat kann durch kurzfristiges Verkochen mit Wasser zerstört werden. Das helle Produkt wird mit Hilfe eines 1H-NMR-Spektrums in CDCl₃, einer Gelpermeationschromatographie sowie einer Amin-Zahl-Bestimmung charakterisiert und die Ausbeute ermittelt.

Für die Synthese wurden die nachfolgenden Alkohole bzw. Amine eingesetzt

Alkohol	Beschreibung
iC ₁₇	iso-C ₁₇ H ₃₅ -OH; Oxoalkohol, hergestellt durch Hydroformylierung von iso-Hexadecen, welches durch Tetramerisierung von Buten gewonnen wird. Der mittlere Verzweigungsgrad des Alkohols beträgt 3,1.
C ₁₆ C ₁₈	Kommerziell erhältliches Fettalkoholgemisch bestehend aus linearem C ₁₆ H ₃₃ -OH und C ₁₈ H ₃₇ -OH
Alkylamin	Beschreibung
nC6-Amin	Kommerziell erhältliches n-Hexylamin
nC8-Amin	Kommerziell erhältliches n-Octylamin
2-EH-Amin	Kommerziell erhältliches 2-Ethylhexylamin

Anwendungstechnische Tests

5 Mit den erhaltenen Tensiden wurden die folgenden Tests durchgeführt, um deren Eignung zur tertiären Erdölförderung zu bewerten.

a) Löslichkeit

10 In einem salinen Injektionswasser bzw. Produktionswasser einer Lagerstätte wird bei Raumtemperatur ein Alkylalkoxysulfat sowie ein kationisches Tensid gelöst (Gesamtkonzentration 500 bis 3000 ppm) und auf die Lagerstättentemperatur gebracht. Optional wurde Butyldiethylenglycol (BDG) zugegeben. Nach 24 h wird die Probe optisch begutachtet und nur beim Vorliegen einer klaren Lösung weiterverwendet. Das Injektionswasser der beiden betrachteten Lagerstätten wies Salinitäten von 4.000 bis 30.000 ppm TDS (total dissolved salt) auf. Die Lagerstättentemperatur betragen 18°C bzw. 32°C.

b) Grenzflächenspannung

20

Des Weiteren wurden Grenzflächenspannungen direkt per spinning drop Verfahren an zwei toten Rohölen (API jeweils ca. 14) und dem salinen Originalinjektionswasser bei Lagerstättentemperatur von 18°C bzw. 32°C gemessen. Hierzu verwendete man die unter a) hergestellte Tensidlösung. In diese klare Lösung wurde bei Lagerstättentemperatur ein Öltropfen gegeben und die Grenzflächenspannung nach 2 h abgelesen.

25

Testergebnisse

30 Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 6 dargestellt.

Tabelle 1 Löslichkeit in Injektionswasser bei 18°C

Bsp	Alkyl – AO – SO ₄ Na [900 ppm]	Kat. Cotensid [100 ppm]	BDG [ppm]	Salinität [ppm]	T [°C]	Lösung
V1	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC ₁₂ -N(Me) ₃ ⁺ Cl ⁻ (Luviquat LS)	400	12500	18	klar
V2	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC ₁₂ -N(Me) ₃ ⁺ Cl ⁻ (Luviquat LS)	0	12500	18	klar
V3	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	-	0	12500	18	klar

V4	C ₁₆ C ₁₈ – 7 PO – 0.1 EO – SO ₄ Na	nC12-N(Me) ₃ ⁺ Cl ⁻ (Luviquat LS)	0	12500	18	klar
V5	iC ₁₇ – 7 PO – 0.1 EO – SO ₄ Na	nC12-N(Me) ₃ ⁺ Cl ⁻ (Luviquat LS)	0	12500	18	klar
6	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₂ Me ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	12500	18	klar
7	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₂ Me ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	24300	18	klar

Wie in Tabelle 1 zu sehen, fanden sich einige Kombinationen, die zu einer klaren Tensidformulierung unter den gegebenen Bedingungen führen.

5

Tabelle 2 Messungen an Rohöl I und Injektionswasser bei 18°C

Bsp	Alkyl – AO – SO ₄ Na [900 ppm]	Kat. Cotensid [100 ppm]	BDG [ppm]	Salinität [ppm]	T [°C]	IFT [mN/m]
V1	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC12-N(Me) ₃ ⁺ Cl ⁻ (Luviquat LS)	400	12500	18	0,217
V2	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC12-N(Me) ₃ ⁺ Cl ⁻ (Luviquat LS)	0	12500	18	0,0963
V3	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	-	0	12500	18	0,11
V4	C ₁₆ C ₁₈ – 7 PO – 0.1 EO – SO ₄ Na	nC12-N(Me) ₃ ⁺ Cl ⁻ (Luviquat LS)	0	12500	18	0,153
V5	iC ₁₇ – 7 PO – 0.1 EO – SO ₄ Na	nC12-N(Me) ₃ ⁺ Cl ⁻ (Luviquat LS)	0	12500	18	0,0825
6	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₂ Me ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	12500	18	0,0083
7	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₂ Me ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	24300	18	0,0028

10 Beim Vergleich mit Tabelle 2 fällt jedoch auf, dass die kationischen Tenside basierend auf einem Rest mit 12 C-Atomen deutlich schlechtere Grenzflächenspannungen als in Beispiel 6 ergeben. Dies ist überraschend, da üblicherweise Tenside mit längerem Alkylrest bessere Grenzflächenspannungen ergeben. Wie Beispiel 7 zu sehen ergibt sich mit den beanspruchten Tensiden nicht nur bei niedrigen Salinitäten (Beispiel 6, 12500 ppm Gesamtsalzgehalt) sondern auch bei höheren Salinitäten von rund 24300 ppm Gesamtsalzgehalt Grenzflächenspannungen von <0.01 mN/m.

15

Tabelle 3 Löslichkeit in Injektionswasser bei 18°C

Bsp	Alkyl – AO – SO ₄ Na [800 ppm]	Kat. Cotensid [200 ppm]	BDG [ppm]	Salinität [ppm]	T [°C]	Lösung
1	C ₁₆ C ₁₈ – 8 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₅ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	12500	18	klar
2	C ₁₆ C ₁₈ – 8 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₅ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	16100	18	klar
3	C ₁₆ C ₁₈ – 8 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₅ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	24300	18	klar

- 5 In Tabelle 3 treten auch mit den Tensidformulierungen, welche höher ethoxylierte Kationtenside enthalten, keinerlei Löslichkeitsprobleme auf.

Tabelle 4 Messungen an Rohöl I und Injektionswasser bei 18°C

Bsp	Alkyl – AO – SO ₄ Na [800 ppm]	Kat. Cotensid [200 ppm]	BDG [ppm]	Salinität [ppm]	T [°C]	IFT [mN/m]
1	C ₁₆ C ₁₈ – 8 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₅ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	12500	18	0,0078
2	C ₁₆ C ₁₈ – 8 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₅ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	16100	18	0,0065
3	C ₁₆ C ₁₈ – 8 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₅ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	200	24300	18	0,0021

10

Wie in Tabelle 4 zu sehen, weist die Kombination von Alkylalkoxysulfat und höherethoxyliertem Kationtensid über einen breiten Salinitätsbereich eine Grenzflächenspannung von <0,01 mN/m auf.

15 Tabelle 5 Löslichkeit in Injektionswasser bei 32°C

Bsp	Alkyl – AO – SO ₄ Na [800 ppm]	Kat. Cotensid [200 ppm]	NaOH [ppm]	BDG [ppm]	Sali- nität [ppm]	T [°C]	Lösung
V1	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC12-N(EO) ₂ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	2000	500	13500	32	klar
2	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₂ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	2000	500	13500	32	klar
3	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	2-EH-N(EO) ₂ Me ⁺ MeOSO ₃ ⁻	2000	500	13500	32	klar

4	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC6-N(EO) ₂ Me ⁺ MeOSO ₃ ⁻	2000	500	13500	32	klar
---	--	---	------	-----	-------	----	------

In Tabelle 5 wurde die Löslichkeit der Tensidformulierungen für eine Lagerstätte mit einer höheren Temperatur (32°C anstatt 18°C) betrachtet. Zusätzlich zu den bisherigen Tests enthalten die Formulierungen eine Base in Gestalt von NaOH.

5

Tabelle 6 Messungen an Rohöl II und Injektionswasser bei 32°C

Bsp	Alkyl – AO – SO ₄ Na [800 ppm]	Kat. Cotensid [200 ppm]	NaOH [ppm]	BDG [ppm]	Sali- nität [ppm]	T [°C]	IFT [mN/m]
V1	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC12-N(EO) ₂ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	2000	500	13500	32	0,3275
2	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC8-N(EO) ₂ ⁺ MeOSO ₃ ⁻	2000	500	13500	32	0,0168
3	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	2-EH-N(EO) ₂ Me ⁺ MeOSO ₃ ⁻	2000	500	13500	32	0,0202
4	C ₁₆ C ₁₈ – 6 PO – SO ₄ Na	nC6-N(EO) ₂ Me ⁺ MeOSO ₃ ⁻	2000	500	13500	32	0,0159

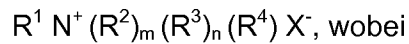
10 Wie in Tabelle 6 zu sehen ist, lassen sich mit Hilfe der kationischen Cotenside, welche über einen Alkylrest mit 6-10 Kohlenstoffatomen verfügen, niedrige Grenzflächenspannungen von 0,02 mN/m und kleiner erreichen (Beispiele 2 bis 4). Das längerkettige Kationtensid in Vergleichsbeispiel V1 zeigt wiederum eine Grenzflächenspannung, die um eine Größenordnung höher liegt.

15

Patentansprüche

1. Tensid der allgemeinen Formel

5



- 10 R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht,
- R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl und Benzyl oder für Ethylenoxy, Propylenoxy und/oder Butylenoxy und/oder Pentylenoxy stehen,
- 15 R^4 für eine Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe, oder eine Phenyl-CH₂-CH₂- oder eine Phenyl-CH(CH₃)-Gruppe steht,
- m für eine Zahl von 1 bis 8, und
- n für eine Zahl von 1 bis 8 steht, wobei die Summe $m + n$ im Bereich von 2 bis 8 liegt, und
- 20 X ein Anion ist.

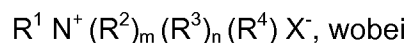
2. Tensid nach Anspruch 1, wobei R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Benzyl stehen und $n = m = 1$ beträgt.

- 25 3. Tensid nach Anspruch 1, wobei R^2 und R^3 Ethylenoxy sind und R^4 Methyl oder Ethyl ist.

4. Tensid nach Anspruch 1 oder 3, wobei die Summe $n + m$ im Bereich von 2 bis 5 liegt.

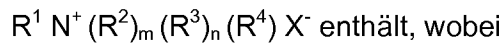
30

5. Tensidformulierung, umfassend mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel



- 35 R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht,
- R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl und Benzyl oder für Ethylenoxy, Propylenoxy und/oder Butylenoxy und/oder Pentylenoxy stehen,
- 40

- R^4 für eine Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe, oder eine Phenyl-CH₂-CH₂- oder eine Phenyl-CH(CH₃)-Gruppe steht,
 m für eine Zahl von 1 bis 8, und
 5 n für eine Zahl von 1 bis 8 steht, wobei die Summe $m + n$ im Bereich von 2 bis 8 liegt, und
 X ein Anion ist.
6. Tensidformulierung nach Anspruch 5, wobei R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Benzyl stehen und $n = m = 1$ beträgt.
7. Tensidformulierung gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration aller Tenside zusammen 0,05 bis 5 Gew. % bezüglich der Gesamtmenge der wässrigen Tensidformulierung beträgt.
- 15 8. Verfahren zur Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem eine wässrige Tensidformulierung umfassend mindestens ein ionisches Tensid zwecks Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf $<0,1$ mN/m durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte einpresst und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird dadurch gekennzeichnet dass die Tensidformulierung mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel



- 25 R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht,
- 30 R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl und Benzyl oder für Ethylenoxy, Propylenoxy und/oder Butylenoxy und/oder Pentylenoxy stehen,
- R^4 für eine Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe, oder eine Phenyl-CH₂-CH₂- oder eine Phenyl-CH(CH₃)-Gruppe steht,
- 35 m für eine Zahl von 1 bis 8, und
 n für eine Zahl von 1 bis 8 steht, wobei die Summe $m + n$ im Bereich von 2 bis 8 liegt, und
 X ein Anion ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Summe $m + n$ im Bereich von 2 bis 5 liegt.
10. Verfahren zur Erdölförderung nach Anspruch 9, wobei R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Benzyl stehen und $n = m = 1$ beträgt.
- 5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die wässrige Tensidformulierung wenigstens ein anionisches Tensid des Typus Alkylalkoxysulfat oder Alkylalkoxysulfonat enthält, welches in größeren Mengen als die beanspruchten kationischen Tenside in der wässrigen Tensidformulierung vorhanden ist.
- 10
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die wässrige Tensidformulierung noch ein anionisches Tensid des Typus Alkylarylsulfonat enthält, welches in größeren Mengen als die beanspruchten kationischen Tenside in der wässrigen Tensidformulierung vorhanden ist.
- 15
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei die Konzentration aller Tenside zusammen 0,05 bis 5 Gew. % bezüglich der Gesamtmenge der wässrigen Tensidformulierung beträgt.
- 20