

(19) HU

MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 191 239

A bejelentés napja: (22) 82. 02. 17.

(21) 481/82

A bejelentés elsőbbsége:

(33)

DE

(32)

81. 02. 18.

(31)

(P 31 05 913.9)

A közzététel napja: (41) (42) 84. 03. 28.

Megjelent: (45) 88. 12. 15.

Nemzetközi  
osztályjelzet:  
(51) Int. Cl.<sub>4</sub>  
E 21B 43/22



Feltaláló(k): (72)

dr. BALZER Dieter, vegyész, Marl,  
dr. KOSSWIG Kurt, vegyész, Marl, DE

Szabadalmas: (73)

Chemische Werke Hüls AG., Marl, DE

(54)

## ELJÁRÁS OLAJ KINYERÉSÉRE FÖLDALATTI LELŐHELYEKRŐL EMULZIÓS ELÁRASZTÁSSAL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás olaj kinyerésére 20–110 °C hőmérsékletű, lelőhelyi vízében 3–25 tömeg% összótartalmú föld alatti lelőhelyről szénhidrogénből vagy kőolajból, valamint lelőhelyi vízből vagy elárasztó vízből, a vizes fázisra vonatkoztatva 0,2–15 tömeg% emulgeátorból és adott esetben adalékanyagból álló emulzió injektáló furaton keresztül történő befecskendezésével, oly módon, hogy emulgeátorként olyan  $R-(OCH_2-CH_2)-OCH_2-COOM$  általános képletű 30–100%-ban karboximetilezett oxe-tilátot alkalmaznak, a képletben

R jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú 8–18 szénatomos alkilcsoport, alkilrészében 6–12 szénatomos alkil-fenilcsoport vagy alkilrészében 3–12 szénatomos dialkil-fenilcsoport,  
n értéke 3–15,  
M jelentése alkálifém- vagy alálkiföldfém-ion vagy ammóniumion,  
amelynél mind a lelőhelyi olaj/lelőhelyi víz/emulgeátor/adott esetben adalékanyag rendszer, mind a befecskendezett emulzió fázis inverziós hőmérséklete 0–10 °C-kal meghaladja a lelőhelyi hőmérsékletet.

A találmány tárgya új eljárás olaj kinyerésére föld alatti lelőhelyekről.

Olaj kinyerésekor olajtartalmú lelőhelyekből általában csak az eredetileg jelenlevő olaj tört részét tudjuk a primer kitermelési eljárással kitermelni. Ennek során az olaj a lelőhely természetes nyomása által kerül a felszínre. A szekunder olajkitermeléskor egy vagy több injektálófuraton keresztül vizet nyomunk az üregbe és így az olajat egy vagy több termelőfuraton keresztül a felszínre hajtjuk. Ez a vízzel történő elárasztás relatíve olcsó és ezért gyakran alkalmazott módszer, azonban a legtöbb esetben csak csekély mennyiségű többlet-olajtermelést eredményez.

Hatásosan kinyerhető az olaj egy drágább, de a jelenlegi olajválságra tekintettel népgazdaságilag feltétlenül fontos tercier eljárással. Ez alatt olyan eljárásokat értünk, melyek során vagy az olaj viszkozitását csökkentjük és/vagy az elárasztáshoz használt víz viszkozitását növeljük és/vagy a víz és az olaj közötti felületi feszültséget csökkentjük.

A leggyakoribb ilyen eljárások az oldattal vagy keverékkel történő elárasztás, a termikus olajkinyerési eljárás, a tenziddel vagy polimerrel történő elárasztás, illetve ezek kombinációi.

A termikus eljárások során gőzt vagy forró vizet fecskendeznek be, illetve az olajat in situ elégetik. Az oldat- vagy keverék-eljárás során oldószert fecskendeznek a kőolajat tartalmazó lelőhelybe, ahol ez gáz és/vagy folyadék lehet. A tenzidelárasztásos eljárások lényege, melyeket a tenzid koncentrációja, adott esetben a tenzid fajtája vagy az adalékok alapján feloszthatunk tenziddel segített vizes elárasztásra, szokásos tenzidelárasztásra (Lowtension flooding), micelláris elárasztásra és emulziós elárasztásra, az olaj és a lelőhelyi víz közötti felületi feszültség jelentős csökkentése. Néhány esetben azonban, különösen magas tenzidkoncentrációnál, víz az olajban típusú emulzió keletkezik, melynek viszkozitása lényegesen magasabb az olajénál, így ilyenkor a tenzid adagolásának célja az, hogy az olaj mobilitását javítsuk, és így az olajkiszorítás hatékonyságát növeljük. Ez különösen közepes és magas viszkozitású olajak esetében hatásos, mivel itt a vízkihajtás áttörése csökken és így az olajkiszorítás növekszik. A tiszta polimerek adagolásának hatása túlnyomórészt az olaj és az adagolt víz közötti kedvezőbb mozgékonyviszonyok fent említett hatásán alapszik.

A találmány tárgya eljárás olaj kinyerésére emulziós elárasztással, ahol emulgeátorként egy anionos tenzidet használunk. Ez a tenzid alkalmazható magas sótartalmú, többek között földalkáliionokat is tartalmazó vizek esetén is, egészen a 250 g/liter sótartalomig. A vizsgálatok során azt tapasztaltuk, hogy 2–15 g/liter földalkáliion-tartalom (itt  $\text{Ca}^{2+}$ -ként számolva) fokozza a találmány szerinti eljárás hatékonyságát.

Az emulziós elárasztás hat egyrészt az olaj mozgékonyosságára az olaj felületi feszültségének csökkentésével, amikor is a mikroemulziós elárasztásnál jelentkező fáziskeveredés határesetként fogható fel. Az emulziós elárasztás javítja továbbá az elárasztás térfogati hatékonyságát, mert a hordozó áteresztőképességét egységessé teszi. A többé-kevésbé viszkozus emulzió elsősorban a könnyebben áteresztő hordozóhelyekbe nyomul be, fokozva ezáltal az ezt követő elárasztó folyadék hatékonyságát a csekély áteresztőképességű zónákban. Az irodalomban főleg ezt a második hatást hangsúlyozzák. Így például a

3 527 301 számú USA és a 12 34 646 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírások emulgeátorként zsíralkohol-, illetve alkil-fenol-oxetilátokat ismeretnek, melyek jelentősen fokozzák az olajkinyerési arányt.

Ezen vegyületek ismert előnye jó összeférhetőségük sokkal, többek között többértékű fémkationokkal. Magas permeabilitású mesterséges formációkkal végzett alapos laboratóriumi vizsgálatok kimutatták, hogy a fent említett nem-ionos tenzidek felhasználásakor az emulziós elárasztásnál extrém magas nyomásgradiens lép fel, ami lehetetlenné teszi a gyakorlati felhasználást (B. Höfling: *Erdoel-Erdgas-Zeitschr.* 81, 480 (1965)).

Több újabb eljárásnál, mint ezt például a 24 56 860 számú német szövetségi köztársaságbeli közbeocsátási irat és a 4 192 382 és a 4 194 563 számú USA szabadalmi leírások ismertetik, emulgeátorként bonyolult tenzidkeverékeket használnak, melyek nem túl magas hőmérsékleten magasabb sótartalmú vizekhez is felhasználhatók. Az emulzió részben in situ képződnek, amikor egymásután fecskendezik be a szerves fázist, majd a vizes emulgeátor oldatot a lelőhelybe. Azok a tenzidkeverékek, melyek lehetővé teszik optimális emulzió képződését, általában nem csökkentik kielégítő mértékben az olaj és víz fázis közötti felületi feszültséget és emiatt a maradék olaj kihajtására nem alkalmasak (lásd a 4 184 549 számú USA szabadalmi leírást). Ezért a fent említett ismert eljárások során az emulziós elárasztásnál az emulgeátorként hatásos tenzidkeverék mellett más tenzideket vagy tenzidkeverékeket is adagolnak, melyek magas felületi aktivitásuk miatt elősegítik az olaj kihajtását. Ha figyelembe vesszük azt a tényt, hogy a különböző tenzidmolekulák különböző kölcsönhatásba lépnek a kőzet felületével, levonhatjuk a következtetést, hogy a tenzidkeverék összetétele állandóan változik a formáción történő áthaladás során, ami megnehezíti a tenzidkombináció gondos illesztését a lelőhelyi tulajdonságokhoz.

Az emulziós elárasztás optimális foganatosításához tehát olyan tenzidre van szükség, amely felhasználható mind emulgeátorként stabil emulzió előállításához, mind a víz és olaj közötti felületi feszültség csökkentésére és így az olaj kinyerésére.

A tenzid további szükséges tulajdonsága, hogy magas sótartalmú vizekhez is felhasználható legyen, vagyis földalkáliionok jelenléte ne befolyásolja hátrányosan a tenzid hatását. A tenziddel szemben támasztott további követelmény, hogy hosszú ideig termikusan stabil legyen és a lelőhely falának felületén csak csekély mértékben adszorbeálódjon. Természetesen nem szabad, hogy az emulziós elárasztás során a gyakorlati felhasználás közben kézben nem tartható nyomásgradiens lépjen fel.

Ezt a feladatot oldja meg a találmány szerinti eljárás, oly módon, hogy emulgeátorként olyan  $\text{R-OCH}_2\text{CH}_2\text{I}_n\text{-OCH}_2\text{-COOM}$  általános képletű 30–100%-ban karboximetilézett oxetilátot használunk, a képletben

R jelentése 8–18 szénatomos elágazó vagy egyenes szénláncú alkilcsoport, alkilrészében 6–12 szénatomos alkil-fenilcsoport vagy alkilrészében 3–12 szénatomos dialkil-fenilcsoport,

n jelentése 3–15 közötti egész szám,

M jelentése egy alkáli- vagy földalkálifémion vagy ammóniumcsoport,

amelynél mind a lelőhelyi olaj /lelőhelyi víz/emulgeátor/ adottságok rendszer, mind a befecskendezett emulzió fázis inverziós hőmérséklete 0–10°C.

kal meghaladja a lelőhelyi hőmérsékletet.

A karboximetilezett alkil- vagy (di)alkil-fenil-oxetilátok jól felhasználhatók extrém magas sótartalmú (például 250 000 ppm összesótartalom) lelőhelyi vizek esetén is. Számos hosszan tartó kísérlet igazolja ezen vegyületek termostabilitását. Előállításuk egyszerű és gazdaságos. Olajmobilizáló tulajdonságuk közepes és magas sótartalmú (30 000–250 000 ppm összesótartalom) lelőhelyi rendszerekben igen jó (H.J. Neumann: DGMK Berichte, Bericht 164 (1978), D.Balzer, K.Kosswig: Tenside Detergens 16 256 (1979)).

Meglepő módon azt találtuk, hogy ezek a vegyületek magas sótartalmú víz és nyersolaj vagy szénhidrogének jelenlétében stabil emulzió képződését teszik lehetővé, és ha ezt a maradék olajat tartalmazó lelőhelyre fecskendezük, szinte kvantitatíve kinyerhető a maradék olaj.

Az eljárás során felhasznált tenzid mennyisége lényegesen kevesebb, mint a normális tenzidelárasztásnál szükséges. Meglepő volt továbbá, hogy ez az emulziós elárasztásos eljárás hasonlóan kitűnő olajtalanítást eredményez, ha a karboximetilezett oxetilátok karboximetilezési foka közel 100%. Ily módon egy gyakorlatilag tisztán anionos, relatív egységes tenzidet találtunk, amely az emulziós elárasztás során minden döntő funkciónak megfelel. Az irodalomban leírt gyakorlatilag valamennyi emulziós elárasztással ellentétben a közel 100% karboximetilezési fokú karboximetilezett oxetilátok mint emulgeátorok nagy előnye az egységesség, miáltal nagyon csekély annak a valószínűsége, hogy a tenzidkeverék ionos vagy nem-ionos komponensei kromatográfián szétválnának, és szabályozhatatlan mértékben megváltoznának a fázis-viszonyok a tenzid injekció és termelőfúrat közötti transzportja során. A találmány szerinti eljárás további előnye, hogy nem lép fel túl magas nyomásgradiens és a tenzid a lelőhelyi viszonyokhoz igazodik. Ennek az igazodásnak a feltétele, hogy mind a benyomatott emulzió, mind a lelőhelyi rendszer: nyersolaj, lelőhelyi víz, tenzid és adott esetben adalékanyagok, fázis inverziós hőmérséklete (PIT) 0–10°C-kal a lelőhelyi hőmérséklet felett legyen.

A fázis inverziós hőmérséklet (PIT) az elektromos vezetőképesség mérésével határozható meg. Ehhez először előállítjuk a szükséges emulziót, amely nyers olajból és a szóban forgó lelőhelyi vízből (fázisarány 1:1), valamint a tenzidből (a vizes fázisra vonatkoztatva 2–5%) és adott esetben adalékból áll. Ha a tercier eljárással végzett olajtalanításhoz más emulziót fecskendeznek be, amely emulzió csak az olajfázisban különbözhet az elsőtől, akkor a fenti adatok alapján ezt az emulziót is elő kell állítani. Az emulzió, adott esetben mindkét emulzió elektromos vezetőképességét a hőmérséklet függvényében mérjük.

A fázis inverziós hőmérsékleten egy olaj-a-vízben-emulzió víz-az-olajban-emulzióvá alakul, vagy fordítva, miközben az elektromos vezetőképesség ugrásszerűen megváltozik. Pontosan számolva ez a hőmérséklet egy néhány fokos hőmérséklettartomány. Fázis inverziós hőmérsékletként azt a hőmérsékletet regisztráljuk, amelynél az elektromos vezetőképesség középértékét ér el az alsó és felső határértékek között.

A találmány szerinti eljárás során olajmobilizáló és emulgeáló tenzidként karboximetilezett oxetilátokat használunk. Ezeket a vegyületeket a 24 18 444 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás szerint előállíthatjuk, ha egy  $R-O-CH_2-CH_2/n-OH$  képletű

oxetilátot klór-ecetsav sójával reagáltatunk alkáli-hidroxid vagy földalkáli-hidroxid jelenlétében. Alkalmask azonban más előállítási eljárások is. Itt R jelentése egy 8–18 szénatomos, előnyösen 8–16 szénatomos telített vagy telítetlen, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport vagy egy alkilrészében 3–12 szénatomos alkil-fenilcsoport. n jelentése 3–15 közötti egész szám. A kation lehet nátrium-, kálium-, lítium-, ammónium-, kalcium- vagy magnéziumion. Alkoholkomponensként felhasználhatók a hexilalkohol, oktilalkohol, nonilalkohol, decilalkohol, undecilalkohol, lauril-, tridecil-, metriszil-, palmitil- vagy sztearilalkohol, de a telítetlen alkoholok is, így az oleilalkohol. Az alkilcsoport itt lehet egyenes vagy elágazó szénláncú is. Különösen előnyösen felhasználhatók az ezeknek az alkoholoknak kereskedelmi forgalomban levő keverékei, előnyösen azok, ahol a szénláncok hossza 4 szénatomnál többel nem különbözik. Alkil-fenolként felhasználhatók például a butil-fenol, pentil-fenol, hexil-fenol, oktil-fenol, nonil-fenol, decil-fenol, undecil-fenol, dodecil-fenol, tridecil-fenol, tetradecil-fenol, valamint a megfelelő dialkil-fenolok. Az alkilcsoport lehet egyenes vagy elágazó szénláncú is. Különösen előnyösen felhasználható olyan kereskedelmi forgalomban levő alkil-fenol keverékek, ahol a szénláncok hossza 4 szénatomnál többel nem különbözik.

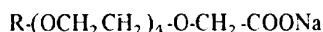
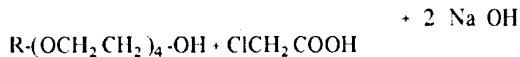
Az oxetilezést katalitikus mennyiségű alkáli-hidroxid jelenlétében 3–30 mol, előnyösen 3–15 mol etilén-oxid/mol hidroxilvegyület reagenssel végezzük. A keletkező keverék Poisson-eloszlása megközelítőleg a homológokéval azonos. Előállításuknak megfelelően a karboximetilezett oxetilátok általában bizonyos mennyiségű átalakulatlan oxetilátot is tartalmaznak. Az  $R-(OCH_2-CH_2/n-OCH_2-COOM)$  képlet tehát olyan anyagot ábrázol, amely különböző mennyiségű átalakulatlan oxetilátot is tartalmaz. Ennek alapján definiálható egy karboximetilezési fok. Azt találtuk, hogy azok a tenzidek, melyek karboximetilezési foka 10–100% között, előnyösen 70–100% között van, igen alkalmasak az olaj mobilizálására. Különösen előnyösek azok a keverékek, melyek karboximetilezési foka 90–100% között van. A fenti % adat alatt mindig tömeg%-ot értünk.

A fent ismertetett karboximetilezett oxetilátoknak nevezett és anionos és részben nem-ionos tenzidekből álló keverék a szokásos lelőhelyi vizekben oldható vagy legalábbis jól diszpergálható, miközben semmiféle kicsapódás nem figyelhető meg.

A találmány szerinti eljárás során a tenzidet az alábbiak szerint választjuk ki: a lelőhelyi hőmérséklet vagy adott esetben hőmérséklettartomány ismeretében meghatározzuk a nyersolaj, a formációs víz, adott esetben a lelőhelyi gáz és egy megfelelően tűnő fenti képletű karboximetilezett oxetilát vonatkozásában a PIT értékét. Ezt a mérést adott esetben a fenti csoportba tartozó más tenzidekkel vagy egyéb adalékokkal megismételjük.

A mérési eredmények alapján kiválasztjuk a megfelelő karboximetilezett oxetilátot, melynek olajmobilizáló hatását a megfelelő lelőhelyre vonatkozóan egy vagy több előkísérlettel ellenőrizzük homokból készített modellformációban vagy próbafuratokban.

A karboximetilezett oxetilátok nátriumsóinak, melyeket az oxetilátok klór-ecetsavval történő reakciójával állítunk elő nátronlúg jelenlétében, az eljárást az alábbi reakcióvázlat szemlélteti. Molekulaszerkezete több ponton változtatható az adott rendszerhez szükséges fázis inverziós hőmérséklet beállítása érdekében.



A karboximetilezett oxetilátok sói három változtatható építőelemből állnak: a hidrofób R csoport, az oxetilát-lánc és a karboximilcsoport, melynek aránya a kapott termékben a kiindulási oxetilát klór-ecetsavas reakciójának irányításával széles határok között változtatható.

Az alkilcsoport minőségének hatását az adott rendszer fázis inverziós hőmérsékletére az 1. táblázat mutatja. A táblázat a PIT függését mutatja 4,4 oxetilezési fokú és 65% karboximetilezési fokú karboximetilezett zsíralkohol-oxetilátok nátriumsói alkilcsoportjának szénatomszámától egy A típusú nyersolajból (lásd D. Balzer és K. Kosswir fent idézett cikkét), lelőhelyi vízből (lásd D. Balzer és K. Kosswir fent idézett cikkét), fázisarány 1:1 és 2 tömeg% tenzidből álló rendszer esetén.

1. táblázat

Az alkilcsoport szénatom száma	PIT (°C)
12	74
12 és 14 szénatom számú alkilcsoportot tartalmazó vegyületek 1:1 arányú keveréke	53
14	41
16	37

Az 1. táblázatból látható, hogy fázis inverziós hőmérséklet függése a nyersolaj-emulziótól 5–7 oxetilezési fokú karboximetilezett nonil-fenol-oxetilátok (karboximetilezési fok mintegy 75%) esetén lineáris és a koeficiens mintegy +30 °C/oxetilezési fok, tehát igen jelentős. A fázis inverziós hőmérséklet függése a karboximetilezési foktól ennél az emulziónál (A típusú nyersolaj, A típusú lelőhelyi víz, 6 oxetilezési fokú karboximetilezett nonil-fenol-oxetilát és 2% tenzid) az eljárás szempontjából érdekes 70–100% karboximetilezési fok-tartományban szintén lineáris. A koeficiens értéke azonban csak +0,5 °C/1% karboximetilezési fok.

A fenti függőségek megadják, hogy milyen tartományon belül változtatható a felhasznált karboximetilezett oxetilát a lelőhely tulajdonságainak megfelelően.

A befecskendezésre kerülő emulziót az eredeti nyersolajból, a lelőhelyi vízből, a tenzidből és adott esetben adalékból állítjuk elő a szokásos eljárással (lásd P. Becher: Emulsions Theory and Practice, New York (1965)), amelynek során nincs szükség különlegesen magas nyíróerőre. Lehetséges egy olyan megoldás is, hogy az olajból, vízből, tenzidből és adott esetben adalékból álló keveréket felmelegítjük a PIT értékre és az enyhe keverés közben keletkező és nagyon finom cseppekből álló emulziót gyors lehűtéssel stabilizáljuk. Az emulziók a PIT alatt -15 °C-kal relatív stabilak. Adott esetben előnyös lehet, ha nagyon magas sótartalom esetén az előedényben enyhén keverjük az emulziót.

A találmány szerinti eljárás során az emulzió előállításához az eredeti nyersolaj helyett használhatunk más nyersolajat vagy nyersolajok keverékét, részben rafinált nyersolaj-frakciókat, gázolajat, kerozint vagy benzint, valamint ezek nyersolajjal képzett keverékét. A találmány szerinti eljárás során a szerves fázis állhat tiszta szénhidrogének keverékéből is, bár ezt gazdasági okokból alig alkalmazzuk.

4

A befecskendezésre kerülő emulzió mennyiségét, fázisviszonyait, tenzidtartalmát, az esetleges adalékokat, továbbá a mozgékonytató szabályzó polimer oldat fajtaját és mennyiségét modellkísérletek alapján optimalizáljuk.

A modellkísérletek során az emulziót injektálópumpa segítségével adagoljuk a lelőhelybe. Ennek során az emulziót adagolhatjuk folyamatosan vagy egyszeri adag formájában, vagyis egy szűk, 0,02–2-szeres PV (a lelőhely pórusterfogata) térfogatban. Az egyszeri adag nagysága mindenképp a tenzid oldat koncentrációjához és a gazdaságossághoz igazodik. Az emulgeátor-koncentráció a vizes fázisra vonatkoztatva mintegy 0,2–30%, előnyösen 1–20%. Az emulzió olaj/víz fázisaránya mintegy (1–4):(20–1).

Az emulziós elárasztást célszerűen egy vizes elárasztás előzi meg, ahol elárasztási folyadékként a lelőhelyi vizet használjuk. A vizes adag nagysága 0,01–4-szeres, előnyösen 0,05–1,0-szeres PV. Az emulziós elárasztás után célszerű egy polimer oldatot vezetni a lelőhelybe, hogy egyrészt a mobilitást ellenőrizzük, másrészt az emulziót védjük a betörő lelőhelyi víztől. Ehhez egy polimert vagy polimer keveréket oldunk a lelőhelyi vízben olyan koncentrációban, hogy a viszkozitása 2–6-szorosa legyen az olaj viszkozitásának. Közepes vagy magas sótartalmu 3–28 tömeg% (összótartalom) lelőhelyeken elsősorban biopolimereket, egy poliszaharidokat vagy cellulóz származékokat használunk, melyek magas sótartalom esetén is kielégítően viszkozusak és nem csapódnak ki.

Olyan lelőhelyi vizek esetén, melyek relatív kis sótartalmúak, előnyös lehet, ha az emulzióhoz, valamint az előtte és utána befecskendezett lelőhelyi vízhez oldható alkáli-földfém sókat adunk. A tenzid tulajdonságainak kiválasztása, vagyis a PIT mérése során ezeket a körülményeket figyelembe kell venni.

Előnyös lehet, ha a polimer oldat befecskendezését közönséges vízzel történő elárasztás követi, melyet addig folytatunk, amíg az olaj gazdaságosan kinyerhető.

A következő példák közelebről megvilágítják a találmány szerinti eljárást.

### 1. példa

Ez a példa azt mutatja meg, hogy karboximetilezett nonil-fenol-oxetiláttal képzett emulzió nem török meg, ha mesterséges formációban elárasztáshoz használjuk, annak ellenére, hogy közben folyamatosan vizet (olajkinyerési kísérleteknél olajat) vesz fel, és a tenzidkoncentráció az adszorpciós folyamatok miatt állandóan csökken. A mesterséges formáció előállításához egy termosztálható 70 cm hosszú és 5 cm átmérőjű nyomásálló csövet, amely hőmérővel és nyomásmérővel van ellátva és mindkét végén kapillárbemenetes és nyomáscsapó csavarmentes tetővel zárható, görgetett kvarchomokkal töltünk meg. Ezután a homoktöltetet egy nagynyomású adagolószivattyú segítségével A típusú lelőhelyi vízzel feltöltjük és a termosztáttal a kívánt hőmérsékletre állítjuk.

Egy nyomásközvetítő segítségével meghatározzuk a homoktöltet áteresztőképességét. Ebben a modellformációban mintegy 1 m/d sebességgel 0,44 PV (1 PV mintegy 750 ml) mennyiségű. A típusú nyersolajból, A típusú lelőhelyi vízből (fázisarány 1:1) és 9,4 g (a vizes fázisra vonatkoztatva 5,5 tömeg%), molonként mintegy 6 mol etilénoxidot tartalmazó és mintegy 80% karboximetilezési fokú nonil-fenol-oxetiláttal álló emulziót

fecskendezünk be. Ezután azonos sebességgel 0,4 PV polimer oldatot, majd mintegy 3 PV A típusú lelőhelyi vizet fecskendezünk be.

A lelőhelyi hőmérséklet 55 °C, tehát a PIT tartományán (mintegy 56 °C) belül van, ami tovább terheli az emulzió stabilitását. A lelőhelyi nyomás 60 bar, a mesterséges képződmény porózitása mintegy 47%, permeabilitása mintegy  $1,1 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>. Az A típusú formációs víz mintegy 20 tömeg% nátrium-kloridot, 0,1 tömeg% kálium-kloridot, 1,2 tömeg% kalcium-kloridot és 0,4 tömeg% magnézium-kloridot tartalmaz. Polimerként hidroxil-etil-cellulózt (0,25 tömeg%, A típusú lelőhelyi vízben oldva, viszkozitása 25 °C-on mintegy 60 mPa.s) használunk. Nyersolajként (A típus) egy paraffinbázisú olajat használunk, melynek tulajdonságai:

$n_D^{20} = 1,486$ ,  $d_{20} = 0,863$  g/cm<sup>3</sup> és  $\eta_{20} = 19$  mPa.s.

Az emulzió formájában befecskendezett 172 ml olajból 1,6 ml kiválik és 117 ml emulgeált formában kinyerhető. A kinyerés során a rendszerből csak 3,6 g tenzid távozik. A homoktöltetben relatív homogén eloszlásban analitikailag kimutatható 46 ml nyersolaj és 5,4 g tenzid.

### 2. példa

Az 1. példához hasonlóan mesterséges formációt készítünk, telítjük A típusú lelőhelyi vízzel és meghatározzuk a permeabilitást. Ezután A típusú nyersolajjal telítjük, miközben meghatározzuk a kötött víztartalmat. Ezután következik a vizes elárasztás mintegy 2 m/d sebességgel. Mintegy 1,5 PV formációs víz befecskendezése után, miközben 98–100% nedvesedés érhető el, az emulziót „slug” formájában fecskendezzük be. Ezt szintén „slug” formájában a polimer oldat (0,4 PV) követi, majd mintegy 3,0 PV formációs víz. A tenzid-, polimer- és az ezt követő vizes elárasztás sebessége mintegy 1 m/d.

A formáció porózitása 49%, permeabilitása  $1,6 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> kötött víztartalma 26% és a lelőhelyi hőmérséklet 46 °C.

0,44 PV emulziót (A típusú nyersolaj, A típusú lelőhelyi víz, fázisarány 1:1, 10,1 g/a vizes fázisra vonatkoztatva 6,6%) és molonként 5,5 mol etilénoxidot tartalmazó és mintegy 80% karboximetilezési fokú karboximetilezett nonil-fenol-oxetilát) fecskendezünk be. Az emulzió PIT-je 49 °C. A vizes elárasztással elérhetünk egy 76%-os olajtalanítást, amely az emulziós elárasztás kezdete után 1,3 PV-vel 24%-kal 100% összolajtalanításra emelkedik, miközben a víztartalom 40%-ra csökken. Az emulzióval kitermelt olaj transzportja során egy 0,5 bar/m értékű átlagos nyomásgradiens keletkezik.

A homoktöltetben relatív homogén eloszlásban 4,5 g maradék tenzidet lehet analitikailag kimutatni.

### 3. példa, összehasonlító példa

Ebben a példában a tercier olajtalanítást közönséges tenziddel történő elárasztással végezzük.

A 2. példához hasonlóan mesterséges formációt készítünk, A típusú lelőhelyi vízzel és A típusú nyersolajjal telítjük (porózitás 48%, permeabilitás  $1,2 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> közötti víztartalom 24%, lelőhelyi hőmérséklet 44 °C). A vizes elárasztással 77%-os olajtalanítást értünk el. 0,2 PV tenzid oldat befecskendezésével (molonként 5,5 mol etilénoxidot tartalmazó és mintegy 80% karboximetilezési fokú, 10,3 g karboximetilezett nonil-fenol-oxetilát A típusú lelőhelyi vízben diszpergálva, a nyersolajemulzió PIT-je 49 °C), majd a 2. példához hasonló módon ezt követően polimer oldattal és lelő-

helyi vízzel történő elárasztással az olajtalanítás a tenzidelárasztás kezdetétől számított további 1,4 PV után 19%-kal növekszik, így az összolajtalanítás 96%. A tenziddel kitermelt olaj transzportja során egy 0,6 bar/m értékű, átlagos nyomásgradiens keletkezik. A kísérlet végén a mesterséges formációban 7,3 g tenzidet mértek, ami lényegesen magasabb érték, mint a 2. példában.

### 4. példa, összehasonlító példa

A 2. példában leírtakkal gyakorlatilag azonos körülményekkel, anyagokkal és eljárási lépésekkel végeztünk összehasonlító kísérletet, azzal a különbséggel, hogy a beállított lelőhelyi hőmérséklet 60 °C (a PIT értéke a 2. példához hasonlóan 49 °C). A vizes elárasztással 76%-os olajtalanítást értünk el, ami az emulziós elárasztás kezdetétől számított 1,2 PV után 100%-ra emelkedett. A kísérlet során mért átlagos nyomásgradiens értéke azonban 19 bar/m.

Ekkora nyomásgradienssel a gyakorlati felhasználás során messze túllépnénk a petrosztatikus nyomást, ami a tenzidet a tercier olajkinyeréshez felhasználhatatlanná teszi.

### 5. példa

Ezt a kísérletet a 2. példában leírtakkal gyakorlatilag azonos körülményekkel és eljárási lépésekkel végeztük, azzal a különbséggel, hogy 0,5 PV mennyiségű emulziót használtunk, amely 86 tömeg%- n-dodekánból és 14 tömeg% toluolból, valamint A típusú formációs vízből (fázisarány 1:1), és 12 g (6,6%) molonként 5,5 mol etilénoxidot tartalmazó és mintegy 80% karboximetilezési fokú karboximetilezett nonil-fenol-oxetilátból áll. A lelőhelyi hőmérséklet 46 °C, mind a befecskendezett emulzió, mind az A típusú lelőhelyi rendszer PIT-je 49 °C. A vizes elárasztással elértünk egy 78%-os olajtalanítást, ami az emulziós elárasztás kezdetétől számított 1,2 PV után 100%-ra emelkedett. A tercier olajtalanítás közben 0,8 bar/m értékű nyomásgradienst mértünk.

### 6. példa

Egy tömör töltésű mesterséges formációt a 2. példához hasonló módon elkészítünk, A típusú lelőhelyi vízzel és A típusú nyersolajjal telítünk (porózitás 42%, permeabilitás  $3,1 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> kötött víztartalom 26%, lelőhelyi hőmérséklet 53 °C). Egy 69%-os olajtalanítást eredményező vizes elárasztás után egy 0,25 PV nagyságú és A típusú nyersolajból, A típusú lelőhelyi vízből (fázisarány 1:1) és 5,3 g, molonként mintegy 6 mol etilénoxidot tartalmazó és 99% karboximetilezési fokú karboximetilezett nonil-fenol-oxetilátból álló emulziót (a nyersolajemulzió PIT-je 56 °C) fecskendezünk be mintegy 1,1 m/d sebességgel, amit a 2. példához hasonló 0,4 PV polimer oldat és mintegy 3 PV lelőhelyi víz követ. Az emulzió segítségével az emulziós elárasztás kezdetétől számítva mintegy 1,3 PV után 100%-os összolajtalanítás érhető el. A kitermelt olaj transzportja során mintegy 1,5 bar/m értékű nyomásgradiens mérhető. A kísérlet végén a homoktöltetben homogén eloszlásban 3,2 g tenzid mutatható ki.

### 7. példa

Egy 6. példa szerinti formációt (porózitás 42%, permeabilitás  $2,4 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>) B típusú lelőhelyi vízzel és B típusú nyersolajjal telítünk. A kötött víztartalom 26%, a lelőhelyi hőmérséklet 41 °C. Egy 68%-os olaj-

talanítást eredményező, és B típusú lelőhelyi vízzel végzett elárasztás után egy 0,3 PV nagyságú és B típusú nyersolajból, B típusú lelőhelyi vízből (fázisarány 1:1) és 7 g (6,6 tömeg%), molonként mintegy 5 mol etilén-oxidot tartalmazó és 97% karboximetilezési fokú karboximetilezett nonil-fenol-oxetilátból álló emulziót (a nyersolajemulzió PIT-je 43 °C) fecskendezünk be 1,2 m/d sebességgel, amit a 2. példához hasonló módon polimer oldattal és B típusú lelőhelyi vízzel történő elárasztás követ. Az emulzióval az emulziós elárasztás kezdetétől számítva mintegy 1 PV után 100%-os összolaj-talanítás érhető el, miközben a víztartalom 20%-ra csökken. A kísérlet közben mintegy 2 bar/m értékű nyomásgradienst mértünk.

A B típusú lelőhelyi víz mintegy 10% nátrium-kloridot, 2,2% kalcium-kloridot, 0,5% magnézium-kloridot és csekély mennyiségű kálium- és stroncium-kloridot tartalmaz. A B típusú nyersolaj paraffin alapú,  $N_D^{20} = 1,480$ , sűrűség  $\delta_{20} = 0,86$ , viszkozitás  $\eta = 9$  mPa.s.

#### 8. példa

Egy 2. példa szerinti formációt (porozitás 43%, permeabilitás  $1,4 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>) A típusú lelőhelyi vízzel és A típusú nyersolajjal telítünk. A kötött víztartalom 27%, a kísérleti hőmérséklet 54 °C. Egy 72%-os olaj-talanítást eredményező vizes elárasztás után egy 0,3 PV nagyságú és A típusú nyersolajból, A típusú lelőhelyi vízből (fázisarány 1:1) és 7,3 g (6,6 tömeg%), molonként 4,5 mol etilén-oxidot tartalmazó és 94% karboximetilezési fokú karboximetilezett ALFOL-1214-oxetilátból álló emulziót fecskendezünk be 1,2 m/d sebességgel, amit az 1. példához hasonló módon 0,4 PV polimer oldat és mintegy 3 PV lelőhelyi víz követ. Az emulzióval mintegy 1,3 PV után 100%-os összolaj-talanítást értünk el. A kísérlet közben mintegy 0,9 bar/m értékű nyomásgradienst mértünk.

#### 9. példa

Egy 2. példa szerinti formációt (Porozitás 41%, per-

meabilitás  $6,5 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>) A típusú lelőhelyi vízzel és A típusú nyersolajjal telítünk. A kötött víztartalom 21%, a kísérleti hőmérséklet 61 °C. Egy 68%-os olaj-talanítást eredményező vizes elárasztás után egy 0,3 PV nagyságú és A típusú nyersolajból, A típusú lelőhelyi vízből (fázisarány 1:1) és 7,2 g (6,6 tömeg%), molonként 7 mol etilén-oxidot tartalmazó és 90% karboximetilezési fokú karboximetilezett Alfol-16-oxetilátból (a PIT értéke 65 °C) emulziót fecskendezünk be 1,2 m/d sebességgel, amit az 1. példához hasonlóan 0,4 PV polimer oldat és mintegy 3 PV A típusú lelőhelyi víz követ. Az elért összolaj-talanítás 87%, a mért nyomásgradiens mintegy 0,8 bar/m.

A 2–9 példákban tercier olaj messzemenően emulzió mentes, mert a tenzid csak az olaj kinyerése után tört át.

#### 10. példa

$1,5-0,8 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> permeabilitású és 45% porozitású mesterséges formációt vizsgálunk az 1. és 2. példákban megadott módon. A vizsgálatok során A típusú, valamint az alábbi összetételű L és F típusú lelőhelyi vizet alkalmaztuk, amely egyidejűleg elárasztó vízként is szolgál.

L: 9,1 tömeg% NaCl, 0,74 tömeg% CaCl<sub>2</sub>, 0,41 tömeg% MgCl<sub>2</sub> és 0,05 tömeg% KCl

F: 2,35 tömeg% NaCl, 0,11 tömeg% CaCl<sub>2</sub>, 0,5 tömeg% MgCl<sub>2</sub>, 0,4 tömeg% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,08 tömeg% KCl és 0,02 tömeg% NaHCO<sub>3</sub>

Olajként 33° API értékű paraffinbázisú nyersolajat alkalmaztunk. Először elárasztó vizet fecskendezünk be teljes elárasztásig, majd 0,4 pórusterfogatnak megfelelő mennyiségben 0,3 tömeg%-os nagymolekulájú hidroxietil-cellulóz viszkozitásnövelő polimert, majd ismét elárasztó vizet fecskendezünk be. A 2. példában megadottaktól eltérő paramétereket, és a kapott eredményeket az alábbi táblázatban adjuk meg.

A tercier olajat minden esetben emulziómentes formában kaptuk, mivel a tenzid csak az olaj kiáramlása után tört át.

R	Tenzid n	CM (%)	Lelőhelyi formációs víz	Tenzid konc. (tömeg%)	Emulzió mennyisége (PV)	PIT (°C)	T (°C)	$\Delta E_W$ (%)	$\Delta E_T$ (%)	$\Delta P$ (bar/m)	R (mg/g)	
A	(C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>2</sub> -fenil	12,1	80	A	3	0,5	59	56	63	34	0,7	1,6
B	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -fenil	3,8	89	L	3	0,6	26	20	75	25	0,8	2,0
C	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -fenil	3,9	90	A	3	0,6	113	110	77	18	0,6	–
D	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -fenil	6,5	70	A	0,2	4,5	59	50	69	31	1,0	1,3
E	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	4,5	30	A	1	1	52	45	72	28	1,3	1,9
F	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -fenil	3,6	90	F	7,5	0,2	110	100	79	19	0,5	–

CM: karboximetilezettség foka (%)

PIT: fázis inverziós hőmérséklet

T: kísérleti hőmérséklet

$\Delta E_W$ : olajkinyerés a vizelelárasztás hatására

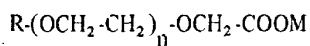
$\Delta E_T$ : olajkinyerés a tenzid elárasztás hatására

$\Delta P$ : nyomásgradiens

R: tenzidvisszatartás mg/g formáció

*Szabadalmi igénypontok*

1. Eljárás olaj kinyerésére 20–110 °C hőmérsékletű, lelőhelyi vízében 3–25 tömeg% össz sótartalmú földalatti lelőhelyről szénhidrogénből vagy kőolajból, valamint lelőhelyi vízből vagy elárasztó vízből, a vizes fázisra vonatkoztatva 0,2–15 tömeg% emulgeátorból és adott esetben adalékanyagból álló emulzió injektáló furaton keresztül történő befecskendezésével, azzal *jellemezve*, hogy emulgeátorként olyan



általános képletű 30–100%-ban karboximetilézett oxetilátot alkalmazunk, a képletben R jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú 8–18 szén-

atomos alkilcsoport, alkilrészében 6–12 szénatomos alkil-fenilcsoport vagy alkilrészében 3–12 szénatomos dialkil-fenilcsoport,

n értéke 3–15,

5 M jelentése alkálifém- vagy alkáliföldfém-ion vagy ammóniumion,

amelynél mind a lelőhelyi olaj/lelőhelyi víz/emulgeátor adott esetben adalékanyag rendszer, mind a befecskendezett emulzió fázis inverziós hőmérséklete 0–10 °C-kal meghaladja a lelőhelyi hőmérsékletet.

10

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal *jellemezve*, hogy 0,1–3 tömeg% vízoldható alkáliföldfémsót tartalmazó elárasztó vizet alkalmazunk, és az emulzió befecskendezése előtt és után 0,05–4-szeres pórustérfogatnak megfelelő mennyiségű elárasztó vizet fecskendezünk be.

15

---

Rajz nélkül

---