



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **171123**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ E 21 B 43/22, B 01 F 17/00, 17/12**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	853910	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	03.10.85	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	03.10.85	(30) Prioritet	05.10.84, GB, 8425194
(41) Alm. tilgj.	07.04.86		
(44) Utlegningsdato	19.10.92		

(71) Patentsøker	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR Haag, NL
(72) Oppfinner	George William Fernley, Amsterdam, NL
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Overflateaktiv blanding og anvendelse av denne ved oljeutvinning**

(56) **Anførte publikasjoner** EP patentsøknad, publ. nr. 32072.

(57) **Sammendrag** Overflateaktiv blanding for anvendelse ved oljeutvinning fra en underjordisk oljeførende formasjon. Blandingen omfatter et alkylarylsulfonat i form av et salt, minst ett ko-overflateaktivt middel, vann og minst ett glycolderivat valgt blant mono-C₁-C₇-alkylethere av ethylen- eller propylenglycol, mono-C₁-C₅-alkylethere av diethylen- eller dipropylenglycol, mono-C₁-C₃-alkylethere av ethylen- eller propylentriglycol og mono-C₁-C₃-alkylglycolestere av maursyre eller eddiksyre, idet mengden av glycolderivatet eller glycolderivatene er mellom 5 og 75 vektdeler pr. 100 vektdeler alkylarylsulfonat og mengden av det eller de ko-overflateaktive midler er mellom 1 og 100 vektdeler pr. 100 vektdeler alkylarylsulfonat.

Foreliggende oppfinnelse angår en overflateaktiv blanding og anvendelse av blandingen for oljeutvinning fra en underjordisk oljeførende formasjon.

Effektiv utvinning av olje fra en underjordisk oljeførende formasjon er av stor viktighet. Utvinningen av olje fra en slik formasjon settes i gang ved å redusere det trykk som råder i formasjonen. Det har imidlertid lenge vært kjent at betydelige mengder olje forblir i formasjonen etter at trykket er redusert. For å øke oljeutvinningen er det foreslått å sprøyte inn vann, damp eller gasser som nitrogen, carbondioxyd, C_1 - C_3 -hydrocarboner, oxygen eller luft i formasjonen.

Innsprøyting av vann har fått økt viktighet for oljeutvinning, f.eks. fra offshore-anlegg og fra oljefeltene i Midt-Østen. Innsprøyting av vann i en nyboret brønn eller en tidligere benyttet utvinningsbrønn hindres sterkt ved tilstedeværelse av olje i nærheten av borehullet, fordi oljen reduserer lagets permeabilitet overfor vann. For å fjerne oljen og således øke formasjonens permeabilitet overfor vann er det overveiet å innsprøyte overflateaktive midler. Målet for denne fremgangsmåte er å minske grensefasespenningen mellom olje og vann og således presse oljen ut av porene i formasjonen som oljen er innestengt i.

En svært lovende metode for å fjerne denne olje omfatter innsprøyting av en vandig løsning som inneholder overflateaktive stoffer. Det er viktig at det etter innsprøyting av løsningen av overflateaktivt middel inntreter et trefasesystem: en oljefase, en mikroemulsjonsfase og en vandig (saltvanns) fase praktisk talt uten innhold av overflateaktivt middel. Mikroemulsjonsfasen er en termodynamisk stabil fase som inneholder både olje, vann og overflateaktivt middel. Grensefasespenningen mellom olje og mikroemulsjon er betydelig mindre enn overflatespenningen mellom olje og vann eller saltvann.

På grunn av denne mindre overflatespenning kan oljen presses ut av porene i formasjonen hvori oljen er innestengt.

Grensefasespenningen mellom mikroemulsjonsfasen og den vandige (saltvanns) fase er heller ikke særlig stor, så

etter at oljen er presset ut av porene, vil vannet i sin tur fjerne mikroemulsjonen fra porene. På denne måte virker mikroemulsjonen som inneholder det overflateaktive middel gjennom hele den oljeførende formasjon. Det er funnet at mikroemulsjonens viskositet ikke bør være for stor. For å justere denne viskositet innsprøytes også et oppløsningsmiddel, f.eks. C₁-C₉-alkoholer. Dette oppløsningsmiddel oppløses i mikroemulsjonsfasen og dermed reduseres viskositeten av nevnte fase.

Fortrinnsvis innvirker ikke oppløsningsmidlet på oppløseligheten av de overflateaktive midler i olje og vann.

Da innsprøyting av overflateaktive stoffer ofte utføres på avsidesliggende oljefelter, er det fordelaktig å lagre det overflateaktive middel i form av en konsentrert løsning som kun trenger fortynning for å være klar til innsprøyting. På denne måte unngås behovene for komplisert blandeutstyr i nærheten av oljefeltet. Det er klart at en så konsentrert blanding som mulig er fordelaktig med hensyn til lagring og transport.

På grunn av sikkerhetsbestemmelser på offshore-plattformer og på tropiske og subtropiske oljefelter (hvor omgivelsestemperaturen kan komme opp i godt over 40°C), er det nødvendig at konsentratet av overflateaktivt middel har et relativt høyt flammepunkt. Tidligere beskrevne konsentrater som inneholder en blanding av overflateaktive midler, vann og sekundær butanol som ko-oppløsningsmidlet, har et relativt lavt flammepunkt. Erstatning av den sekundære butanol med en høyere alkohol er ikke mulig fordi blandinger som inneholder slike høyere alkoholer, ikke er forlikelige med saltholdig vann som havvann eller saltholdig formasjonsvann.

Det er siktemål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en overflateaktiv blanding som i konsentrert tilstand er forlikelig med saltholdig vann og har et relativt høyt flammepunkt. (Med et relativt høyt flammepunkt menes et flammepunkt høyere enn 50°C). Den overflateaktive blanding skal videre være i stand til å danne en mikroemulsjon ved de eksisterende temperaturer i den oljeførende formasjon.

Med oppfinnelsen tilveiebringes det således nu en overflateaktiv blanding for anvendelse ved oljeutvinning fra en underjordisk oljeførende formasjon. Blandingen er karakteristisk ved at den omfatter (a) et alkylarylsulfonat i form av et salt, (b) minst ett ko-overflateaktivt middel valgt blant alkoholethoxysulfater, alkoholethoxysulfonater, alkoholethoxyacetater og α -olefinsulfonater i form av salter, og (c) minst ett glycolderivat valgt blant mono- C_1 - C_7 -alkylethere av ethylen- eller propylenglycol, mono- C_1 - C_5 -alkylethere av diethylen- eller dipropylenglycol, mono- C_1 - C_3 -alkylethere av triethylen- eller tripropylenglycol og mono- C_1 - C_3 -alkylglycol-estere av maursyre eller eddiksyre, og dessuten vann, og at bestanddelene av blandingen er tilstede i slike mengder at mengden av glycolderivatet eller glycolderivatene er mellom 5 og 75 vektdele pr. 100 vektdele alkylarylsulfonat og mengden av det eller de ko-overflateaktive midler er mellom 1 og 100 vektdele pr. 100 vektdele alkylarylsulfonat.

Konsentrater av den nye overflateaktive blanding er forlikelig med sjøvann og har et flammepunkt over 50°C , mens dens fasetilpasning er slik at et trefasesystem fås. De beste resultater oppnås med C_{1-7} -alkylethere av ethylenglycol, som derfor foretrekkes. Butyletheren av ethylenglycol foretrekkes spesielt.

Det er viktig at den overflateaktive blanding er tilstrekkelig vannoppløselig, også i saltvann, og dessuten tilstrekkelig oljeoppløselig. Alkylarylsulfonatsaltet fremmer oljeoppløseligheten av den overflateaktive blanding i saltvann. Foretrukne ko-overflateaktive midler er alkoholethoxysulfater, alkoholethoxyacetater eller alkoholethoxysulfonater i form av salter. Alkoholgruppen i de tre sistnevnte ko-overflateaktive midler kan ha fra 6 til 20 carbonatomer. Med "alkohol" forstås ikke bare alifatiske alkoholer, men også alkylerte fenoler. Det midlere antall ethoxygrupper i disse ko-overflateaktive midler kan hensiktsmessig være fra 1 til 20.

Egnede alkylarylsulfonater er de i hvilke arylgruppen er benzen, toluen eller xylen. Foretrukne alkylarylsulfonater er C_6 - C_{20} -alkylxylensulfonater. Enda mer foretrukket er de sistnevnte sulfonater når de er avledet fra o-xylen. Lengden

av alkylkjeden kan varieres i samsvar med de kravene som formasjonen setter. Alkylarylsulfonatene fremstilles passende ved alkylering av benzen, toluen eller xylen med et lineært olefin, med påfølgende sulfonering og nøytralisering.

5 Alkylarylsulfonatene er veldefinerte kjemikalier. Deres egenskaper i oljeutvinningsprosesser er derfor mer forutsigbare enn petroleumsulfonater som er avledet fra oljeblandinger av varierende sammensetning. Det er derfor lettere å justere en overflateaktiv blanding som inneholder alkylarylsulfonater i samsvar med kravene til en underjordisk formasjon enn blandinger som inneholder petroleumsulfonater.

10 De relative mengder av alkylarylsulfonat og ko-overflateaktivt middel kan varieres mellom grensene som er gitt ovenfor, i samsvar med saltinnholdet i vannet i formasjonen og med vannet med hvilket den overflateaktive blanding er fortynnet. Vanligvis vil mengden av ko-overflateaktivt middel være i området fra 10 til 100 vektdeler pr. 100 vektdeler av alkylarylsulfonatet, og spesielt er den fra 20 til 60 vektdeler.

20 De overflateaktive midler i blandingen benyttes og lagres i form av deres salter, fortrinnsvis deres alkalimetallsalter, spesielt natriumsaltene. Imidlertid er det også mulig å benytte det overflateaktive middel i form av andre salter, slik som ammonium-, alkylammonium- eller alkanolammoniumsalter.

25 Den overflateaktive blanding lagres og transporteres fortrinnsvis i form av et konsentrat. Når oljefeltet hvor den skal benyttes, fortynnes blandingen med vann for å danne en vandig løsning som innsprøytes i formasjonen. Under fortynningen kan saltinnholdet i løsningen justeres etter de krav til formasjonen stiller. Uttrykket "overflateaktiv blanding" i denne søknad henviser ikke bare til en fortynnet vandig løsning men også til et konsentrat. Under transport og lagring av den overflateaktive blanding i en konsentrert form er alkylarylsulfonatet og det ko-overflateaktive middel vanligvis tilstede i blandingen i en mengde av fra 60 vekt%, beregnet på den totale blanding. Resten av blandingen utgjøres av vann og glycolderivat.

35 Et konsentrat av den overflateaktive blanding dannes

passende ved at man blander en vandig løsning som inneholder minst 10 vekt% natriumhydroxyd, med et glycolderivat og nøytraliserer en alkylarylsulfonatsyre med den erholdte blanding hvoretter det tilsettes et ko-overflateaktivt middel til den dannede blanding.

Oppfinnelsen angår også en anvendelse av den nye overflateaktive blanding for oljeutvinning fra en oljeførende undergrunnsformasjon ved innsprøyting av blandingen i formasjonen. Blandingen kan passende benyttes med brønnstimulering eller ved assistert utvinning ved hjelp av vanninjeksjonen.

Oppfinnelsen illustreres ytterligere i det følgende eksempel.

Eksempel

I et antall eksperimenter ble flammepunktene for konsentrerte overflateaktive blandinger bestemt. Data for blandingerne er vist i tabell I. Overflateaktivt middel I er et natriumalkyl-o-xydensulfonat, som til 40 vekt% består av C₈-C₁₀-alkylxydensulfonat, til 35 vekt% av C₁₁-C₁₂-alkylxydensulfonat og til 25 vekt% av C₁₃-C₁₄-alkylxydensulfonat. Den midlere molekylvekt var 370. Alkylarylsulfonatet er tilgjengelig i handelen under det registrerte varemerke "Enordet LXS/370".

Overflateaktivt middel II var et natriumalkoholethoxysulfat, med 3 ethoxygrupper og en alkoholdel med 12-15 carbonatomer, med midlere molekylvekt 441. Overflateaktivt middel II ble tilført blandingen som en væske som i forsøk 1-4 og 6-7 inneholdt ethanol og vann, mens den i forsøk 5 ikke inneholdt noe ethanol.

TABELL 1

Blanding nr.	1	2	3	4	5	6	7
5							
Overflateaktivt middel I, vektdeler	100	100	100	100	100	100	100
Overflateaktivt middel II, vektdeler	51	51	51	51	51	51	51
Sek. butanol, vektdeler	38	-	-	-	-	-	-
10 Methylether av glycol, vektdeler	-	38	-	-	-	-	-
Ethylether av glycol, vektdeler	-	-	38	-	-	-	-
Butylether av glycol, vektdeler	-	-	-	38	38	-	-
Hexanol, vektdeler	-	-	-	-	-	38	-
Blanding av C ₇ -C ₉ -alko-							
15 holer, vektdeler	-	-	-	-	-	-	38
Overflateaktiv blanding, vektdeler,							
basert på total sammensetning	58	58	58	58	58	58	58
Ethanol, vektdeler, basert på							
total sammensetning	4	4	4	4	-	4	4
20 Vann, vektdeler, basert på							
total sammensetning ¹⁾	24	24	24	24	28	24	24
Flammepunkt, °C	<30	62	61	58	>67	2)	2)
Viskositet, cSt 20°C mm ² /s	93	2)	2)	116	198	2)	2)
25							
1)	De oppgitte prosenter inkluderer mindre mengder av tilfel-						
	dige komponenter.						
2)	Ikke bestemt.						

30

Fra tabellen ovenfor er det tydelig at glycolderivatene forårsaker en økning av flammepunktet av blandingen i sammenligning med sekundært butanol. Ved sammenligning av viskositetene av blandingene 1, 4 og 5 sees det at viskositeten ikke forandrer for mye når sekundær butanol erstattes med butyletheren av ethylenglycol.

35

For å undersøke forlikeligheten med sjøvann ble 5 vekt% dispersjoner av de ovennevnte konsentrerte blandinger i synte-

tisk sjøvann lagret ved 5°C i 3 dager. Syntetisk sjøvann inneholdt 3,10 g/l natriumklorid, 0,19 g/l kalsiumsulfat, 0,17 g/l magnesiumklorid og 0,12 g/l magnesiumsulfat. (Det ble fremstilt ifølge spesifikasjon DEF 1053 B.S. 3900). Deretter ble dispersjonene ført gjennom et filter (1,2 µm Millipore filter) ved 1 bar og 5°C. Når dispersjonen var stabil, inntraff ingen tetning av filteret. Resultatene av filtreringsforsøkene var som følger: dispersjonene dannet med de overflateaktive blandinger 1-5 var stabile og oppviste en utmerket filtreringshastighet under forsøkene. Dispersjonene dannet med de overflateaktive blandinger 6 og 7 var så ustabile at filtreringstesten ikke kunne utføres.

Det er således tydelig at de konsentrerte overflateaktive blandinger som inneholder et glycolderivat oppviser et relativt høyt flammepunkt og er også forlikelige med sjøvann.

P a t e n t k r a v

20

1. Overflateaktiv blanding for anvendelse ved oljeutvinning fra en underjordisk oljeførende formasjon, karakterisert ved at den omfatter (a) et alkylarylsulfonat i form av et salt, (b) minst ett ko-overflateaktivt middel valgt blant alkoholethoxysulfater, alkoholethoxysulfonater, alkoholethoxyacetater og α-olefinsulfonater i form av salter, og (c) minst ett glycolderivat valgt blant mono-C₁-C₇-alkylethere av ethylen- eller propylenglycol, mono-C₁-C₅-alkylethere av diethylen- eller dipropylenglycol, mono-C₁-C₃-alkylethere av triethylen- eller tripropylenglycol og mono-C₁-C₃-alkylglycolestere av maursyre eller eddiksyre, og dessuten vann, og at bestanddelene av blandingen er tilstede i slike mengder at mengden av glycolderivatet eller glycolderivatene er mellom 5 og 75 vektdeler pr. 100 vektdeler alkylarylsulfonat og mengden av det eller de ko-overflateaktive midler er mellom 1 og 100 vektdeler pr. 100 vektdeler alkylarylsulfonat.

2. Overflateaktiv blanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at glycolderivatet er en
C₁-C₇-alkylether av ethylenglycol.

5 3. Overflateaktiv blanding ifølge krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at alkyletheren av ethylen-
glycol er butyletheren av ethylenglycol.

4. Overflateaktiv blanding ifølge krav 3,
10 k a r a k t e r i s e r t v e d at alkoholdelen av det ko-
overflateaktive middel har 6-20 carbonatomer.

5. Overflateaktiv blanding ifølge krav 3 eller 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det ko-overflateaktive
15 middel inneholder gjennomsnittlig fra 1 til 20 ethoxygrupper.

6. Overflateaktiv blanding ifølge krav 1 - 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at alkylarylsulfonatet er
et C₆-C₂₀-alkylxylensulfonat.

20

7. Overflateaktiv blanding ifølge krav 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at C₆-C₂₀-alkylxylensul-
fonatet er avledet fra o-xylen.

25 8. Overflateaktiv blanding ifølge krav 1 - 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av ko-overflate-
aktivt middel er i området fra 20 til 60 vektdeler pr. 100
vektdeler alkylarylsulfonat.

30 9. Anvendelse av en overflateaktiv blanding ifølge krav
1 - 8 for oljeutvinning fra en underjordisk oljeførende for-
masjon ved innsprøyting av blandingen i formasjonen.