

(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

1. Mai 2014 (01.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/064152 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 8/584 (2006.01) C11D 1/29 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01) C11D 1/37 (2006.01)

C11D 1/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/072171

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Oktober 2013 (23.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12190237.3 26. Oktober 2012 (26.10.2012) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: BITTNER, Christian; Niederwaldstrasse 50, 64625 Bensheim (DE). OETTER, Günter; Hans-von-Marees-Str. 21, 67227 Frankenthal (DE). TINSLEY, Jack; 1815 Ash Forest Drive, Katy, TX 77450 (US). SPINDLER, Christian; 14502 Redbud Valley Tr, Houston, Texas 77062 (US). ALVAREZ JÜRGENSON, Gabriela; Brahmstraße 6, 68165 Mannheim (DE). MAITRO-VOGEL, Sophie; Rheingoldstr. 157, 68199 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: BÜCHEL, Edwin; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

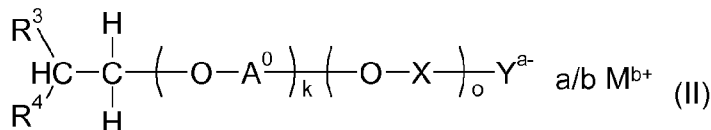
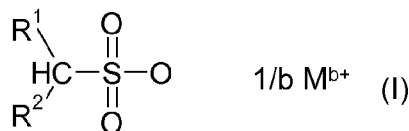
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR MINERAL OIL PRODUCTION USING SURFACTANTS AT LEAST COMPRISING A SECONDARY ALKANESULPHONATE AND AN ALKYL ETHER SULPHATE/SULPHONATE/CARBOXYLATE/PHOSPHATE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ERDÖLFÖRDERUNG UNTER VERWENDUNG VON TENSIDEN MINDESTENS ENTHALTEND EIN SEKUNDÄRES ALKANSULFONAT SOWIE EIN ALKYLETHERSULFAT/SULFONAT/CARBOXYLAT/PHOSPHAT



(57) Abstract: The present invention relates to a surfactant mixture comprising at least one secondary alkanesulphonate having 14 to 17 carbon atoms, of the general formula (I), and at least one anionic surfactant of the general formula (II), where R¹, R², R³, R⁴, A⁰, k, X, o, Y, a, b and M possess the definition specified in the description and the claims. The invention further relates to the use and preparation thereof, and also to aqueous surfactant formulations comprising the surfactant mixture, and to processes for producing mineral oil by means of Winsor type III microemulsion flooding, in which the aqueous surfactant formulation is injected through injection wells into a mineral oil deposit, and crude oil is withdrawn through production wells from the deposit.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

eine Tensidmischung enthaltend mindestens ein sekundäres Alkansulfonat mit 14 bis 17 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel (I) und mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel (II), wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , A^0 , k, X, o, Y, a, b, M die in der Beschreibung und den Ansprüchen angegebene Bedeutung besitzen. Die Erfindung betrifft weiterhin deren Verwendung und Herstellung sowie wässrige Tensidformulierungen die Tensidmischung enthaltend und Verfahren zur Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem die wässrige Tensidformulierung durch Injektionsbohrungen in eine Erdöllagerstätte einpresst und der Lagerstätte durch Produktionsbohrungen Rohöl entnommen wird.

VERFAHREN ZUR ERDÖLFÖRDERUNG UNTER VERWENDUNG VON TENSIDEN
MINDESTENS ENTHALTEND EIN SEKUNDÄRES ALKANSULFONAT SOWIE EIN
ALKYLETHERSULFAT/SULFONAT/CARBOXYLAT/PHOSPHAT

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tensidmischung, deren Verwendung und Herstellung sowie wässrige Tensidformulierungen die Tensidmischung enthaltend und Verfahren zur Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem die wässrige Tensidformulierung durch Injektionsbohrungen in eine Erdöllagerstätte eingepresst und der Lagerstätte durch Produktionsbohrungen Rohöl entnommen wird.

10

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 Porenhälse 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.

15

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.

20

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 geschoben 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.

25

30

35

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

40

Es ist bekannt, die Erdölausbeute durch Maßnahmen der tertiären Ölförderung weiter zu steigern. Eine Übersicht zur tertiären Ölförderung befindet sich beispielsweise im

„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.

5

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.

10

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 so genannten 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):

15

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

20

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 somit auch der Entölungsgrad.

25

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.

30

Hierzu kann man eine besondere Form des Flutverfahrens – das sogenannte Winsor Typ III Mikroemulsionsfluten – durchführen. Beim Winsor Typ III 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

35

- 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,
- 5 - 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).

10 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.

20 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.

25 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).

30 Trifft die Mikroemulsion Winsor Typ III auf eine noch nicht mit Tensid bedeckte Öl-Wasser-Grenzfläche, so kann das Tensid aus der Mikroemulsion die Grenzflächenspannung dieser neuen Grenzfläche deutlich herabsetzen und zu einer Mobilisierung des Öles (zum Beispiel per Verformung der Öltropfen) führen.

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

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

Weiterhin wird durch die Vereinigung der Öltropfen 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 Öltropfen mobilisieren.

5

Beim Winsor Typ III 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 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.

10

15

Die Anforderungen an Tenside für die tertiäre Erdölförderung unterscheiden sich deutlich von Anforderungen an Tenside für andere Anwendungen: Geeignete Tenside für die tertiäre Ölförderung sollen 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 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.

20

25

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

30

US 3,811,507 beschreibt die Kombination von linearen Alkylsulfonaten oder Alkylarylsulfonaten mit Alkylethersulfaten, wobei das Alkylethersulfat ein Alkylpolyethylenoxysulfat ist.

35

GB 2,168,094 beschreibt die Kombination von internen Olefinsulfonaten mit Alkylethersulfonaten.

40

US 7,119,125 B1 beschreibt eine Mischung von sulfatiertem Guerbet-Alkoholalkoxylat und von niedermolekularem sulfatiertem Alkylalkoxylat in der Ölförderung. Der bimodalen Verteilung werden besonders gute Emulgierereigenschaften zugewiesen. Diese

Emulgiereigenschaften spielen jedoch im Mikroemulsionsfluten nach Winsor Typ III keine große Rolle. Man würde zu viel Tensid für die Emulgierung von Öl benötigen und die benötigten Scherrkräfte liegen im Flutprozess kaum vor (abgesehen vom Bereich rund um den Injektor).

5

US-A 2009/270281 beschreibt die Verwendung einer Tensidmischung für die Erdölförderung, welche mindestens ein Tensid mit einem Alkylrest von 12 bis 30 Kohlenstoffatomen und ein verzweigtes Cotensid mit einem Alkylrest von 6 bis 11 Kohlenstoffatomen enthält. Der Verzweigungsgrad des Alkylrestes im Cotensid reicht von 1 bis 2.5 und kann damit Guerbetalkohole des Typus 2-Ethylhexyl beziehungsweise 2-Propylheptyl umfassen. Die Cotenside können Alkoholethoxylate oder anionisch-modifizierte Alkoholethoxylate (zum Beispiel Alkylethersulfat) sein.

10

US 2011/247,830 A1 beschreibt Tensidmischungen enthaltend Tenside basierend auf einem verzweigten C17H35-Alkylrest.

15

WO 2011/110502 A1 beschreibt Tensidmischungen enthaltend Tenside basierend auf einem linearen C16H33- sowie C18H37-Alkylrest.

WO 2011/110503 A1 beschreibt Tensidmischungen enthaltend anionisch modifizierte Alkylalkoxylate, welche Butylenoxy-Einheiten enthalten.

20

Weitere Tensidmischungen sind in WO 2011/037975 A2, WO2011/110501 A1, WO 2011/130310, WO 2011/131549 A1 sowie WO 2011/131719 A1 beschrieben.

25

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

30

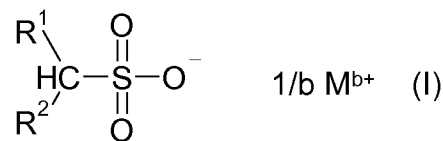
Wie vorstehend beschrieben ist die Erdölproduktion proportional zur Kapillarzahl. Diese ist umso höher je niedriger die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser ist. Niedrige Grenzflächenspannungen sind umso schwieriger zu erreichen je höher die mittlere Anzahl an Kohlenstoffatomen im Rohöl ist. Für niedrige Grenzflächenspannungen sind Tenside geeignet, welche über einen langen Hydrophobrest verfügen. Dieser Hydrophobrest kann ein Alkylrest oder ein mit hydrophoben Alkylenoxy-Einheiten verlängerter Alkylrest sein. Je länger der Hydrophobrest ist, desto besser lassen sich die Grenzflächenspannungen reduzieren, jedoch nimmt die Löslichkeit der Verbindung meist ab. Daher wird meist ein zweites Tensid zur Verbesserung der Löslichkeit bzw. der Grenzflächenspannung benötigt.

35

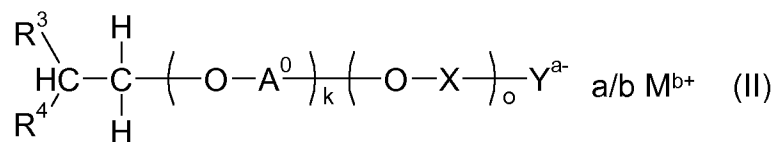
40

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine besonders effiziente Tensidmischung für den Einsatz zum Tensidfluten, sowie ein verbessertes Verfahren zur tertiären Erdölförderung bereitzustellen.

- 5 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Tensidmischung, wobei die Tensidmischung mindestens ein sekundäres Alkansulfonat der allgemeinen Formel (I)



- 10 und mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel (II)



enthält, wobei

15

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei der Rest R^1CHR^2 14 bis 17 Kohlenstoffatomen aufweist;

R^3 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen

20 Kohlenwasserstoffrest und

R^4 für H oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei der Rest $\text{R}^3\text{R}^4\text{CHCH}_2$ 8 bis 44 Kohlenstoffatome aufweist;

jedes A^0 unabhängig für Ethylen, Propylen oder Butylen;

25 k für eine ganze Zahl von 1 bis 99,

X für eine verzweigte oder unverzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die mit einer OH-Gruppe substituiert sein kann;

o für 0 oder 1;

jedes M^{b+} unabhängig für ein Kation mit der Ladung b ;

30 Y^{a-} für eine Sulfatgruppe, Sulfonatgruppe, Carboxylatgruppe oder eine Phosphatgruppe;

b für 1, 2 oder 3 und

a für 1 oder 2 steht.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine wässrige Tensidformulierung enthaltend eine erfindungsgemäße Tensidmischung, wobei vorzugsweise die wässrige Tensidformulierung einen Gesamt-Tensidanteil von 0,05 bis 5 Gew.-% bezüglich der Gesamtmenge der wässrigen Tensidformulierung aufweist.

5

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer erfindungsgemäßen Tensidmischung oder einer erfindungsgemäßen wässrigen Tensidformulierung bei der Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsions-Flutens.

- 10 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft Verfahren zur Erdölförderung, mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem eine erfindungsgemäße wässrige Tensidformulierung enthaltend eine Tensidmischung zwecks Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf $< 0,1$ mN/m, durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte eingepresst und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird.

15

Dementsprechend wird eine Mischung aus mindestens einem Tensid der allgemeinen Formel (I) und mindestens einem Tensid der allgemeinen Formel (II), sowie ein Verfahren zur tertiären Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens bereitgestellt, bei dem eine wässrige Tensidformulierung umfassend mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel (I) und mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel (II) durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte eingepresst wird, die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf Werte $< 0,1$ mN/m, bevorzugt auf Werte $< 0,05$ mN/m, besonders bevorzugt auf Werte $< 0,01$ mN/m abgesenkt wird, und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird.

20

25

In einer bevorzugten Ausführung liegt das gewichtsbezogene Verhältnis von Tensid der allgemeinen Formel (I) zu Tensid der allgemeinen Formel (II) zwischen 1 : 19 und 19 : 1. Mehr bevorzugt ist das Verhältnis von (I) zu (II) zwischen 1 : 9 und 9 : 1. Noch mehr bevorzugt ist das Verhältnis von (I) zu (II) zwischen 1 : 9 und 1 : 1.01.

30

In einer bevorzugten Ausführung steht in allgemeiner Formel (I) R^1 für einen linearen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und R^2 für einen linearen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wobei der Alkylrest R^1CHR^2 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 17 Kohlenstoffatomen steht. Bevorzugt handelt es sich in Formel (I) bei M^{b+} um Na^+ .

35

In einer weiter bevorzugten Ausführung liegt eine Mischung von 4 Tensiden der allgemeinen Formel (I) mit unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl vor. In einer besonders bevorzugten Ausführung, liegt bezogen auf die zuvor erwähnte Mischung aus 4 Tensiden der allgemeinen Formel (I) mit unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl der Anteil

40

von Tensiden der Formel (I) -jeweils bezogen auf den Rest R^1R^2CH- mit 14 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 15 Kohlenstoffatomen bei 25-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 16 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-% und der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 17 Kohlenstoffatomen bei Mol.-% 10-20%, jeweils bezogen auf sämtliche Reste R^1R^2CH- dieser 4 Tenside.

In einer weiter bevorzugten Ausführung steht in allgemeiner Formel (II) R^3 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen und R^4 für ein Wasserstoffatom.

In einer ganz bevorzugten Ausführung steht in allgemeiner Formel (II) R^3 für einen linearen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen und R^4 für ein Wasserstoffatom. Weiterhin ist bevorzugt, dass der Gewichtsanteil dieser 2 ionischen Tenside der Formel (II) bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Tensidmischung größer 50 Gew.-%, mehr bevorzugt größer 60 Gew.-%, weiter mehr bevorzugt größer 70 Gew.-%, weiter mehr bevorzugt größer 80 Gew.-%, weiter bevorzugt größer 90 Gew.-% beträgt.

In einer weiter bevorzugten Ausführung steht in allgemeiner Formel (II) R^3 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 oder 12 Kohlenstoffatomen und R^4 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 oder 14 Kohlenstoffatomen.

In einer besonders bevorzugten Ausführung steht in allgemeiner Formel (II) R^3 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten (bevorzugt gesättigten) aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 oder 12 Kohlenstoffatomen und R^4 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten (bevorzugt gesättigten) aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 oder 14 Kohlenstoffatomen, und wobei insbesondere dadurch mindestens 3 ionische Tenside der Formel (II) mit einem Kohlenwasserstoffrest mit 24 Kohlenstoffatomen, 26 Kohlenstoffatomen und 28 Kohlenstoffatomen vorliegen. Bildet man die molare Summe aus diesen drei Tensiden, so liegt besonders bevorzugt -jeweils bezogen auf den Rest $R^3R^4CHCH_2-$ das C_{24} -Tensid der Formel (II) in einem Bereich von 40 Mo.-% bis 60 Mol.-%, das C_{26} -Tensid der Formel (II) in einem Bereich von 30 Mol.-% bis 50 Mol.-% und das C_{28} -Tensid der Formel (II) in einem Bereich von 1 Mol.-% bis 20 Mol.-% bezogen auf die Summe der Anteile dieser Tenside vor. Weiterhin ist bevorzugt, dass der Gewichtsanteil dieser 3 ionischen Tenside bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Tensidmischung größer 50 Gew.-%, mehr bevorzugt größer 60 Gew.-%, weiter mehr bevorzugt größer 70 Gew.-%, weiter mehr bevorzugt größer 80 Gew.-%, weiter bevorzugt größer 90 Gew.-% beträgt.

In einer weiter bevorzugten Ausführung steht in allgemeiner Formel (II) R^3 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen und R^4 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 oder 18 Kohlenstoffatomen.

In einer besonders bevorzugten Ausführung steht in allgemeiner Formel (II) R^3 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten (bevorzugt gesättigten) aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen und R^4 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten (bevorzugt gesättigten) aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, und wobei insbesondere dadurch mindestens 3 ionische Tenside der Formel (II) mit einem Kohlenwasserstoffrest bezogen auf den Rest $R^3R^4CHCH_2$ mit 32 Kohlenstoffatomen, 34 Kohlenstoffatomen und 36 Kohlenstoffatomen vorliegen. Bildet man die molare Summe aus diesen drei Tensiden, so liegt besonders bevorzugt das C_{32} -Tensid der Formel (II) in einem Bereich von 20% bis 40%, das C_{34} -Tensid der Formel (II) in einem Bereich von 41% bis 60% und das C_{36} -Tensid der Formel (II) in einem Bereich von 10% bis 35% bezogen auf die Summe vor. Weiterhin ist bevorzugt, dass der Gewichtsanteil dieser 3 ionischen Tenside bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Tensidmischung größer 50 Gew.-%, mehr bevorzugt größer 60 Gew.-%, weiter mehr bevorzugt größer 70 Gew.-%, weiter mehr bevorzugt größer 80 Gew.-%, weiter bevorzugt größer 90 Gew.-% beträgt.

Die Alkylenoxy (AO)-gruppen OA^0 in allgemeiner Formel (II), welche k-fach auftreten, können gleich oder verschieden sein. Sofern diese verschieden sind, können diese statistisch verteilt, alternierend oder blockweise, d.h. in zwei, drei, vier oder mehrerer Blöcke angeordnet sein.

Dementsprechend kann in allgemeiner Formel (II) $(OA)_k$ für n Butylenoxy (BuO)-, m Propylenoxy (PO)- und l Ethylenoxy (EO)-gruppen stehen, wobei n, m, l natürliche Zahlen einschließlich 0 sind und es gilt: $n + m + l = k$.

Vorzugsweise sind die n Butylen-, m Propylen- und l Ethylenoxygruppen zumindest teilweise (vorzugsweise zahlenmäßig zu mindestens 50 Mol.-%, mehr bevorzugt zu mindestens 60%, weiter mehr bevorzugt zu mindestens 70%, mehr bevorzugt zu mindestens 80%, mehr bevorzugt zu mindestens 90%, insbesondere vollständig) blockweise angeordnet.

Blockweise angeordnet bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass mindestens ein AO eine Nachbargruppe AO aufweist, die chemisch identisch ist, so dass diese mindestens zwei AO einen Block bilden.

Vorzugsweise tritt anschließend an den Rest $(R^3)(R^4)\text{-CH-CH}_2\text{-}$ in Formel (II) für $(\text{OA})_k$ ein Butylenoxyblock mit n Butylenoxygruppen, gefolgt von einem Propylenoxyblock mit m Propylenoxygruppen und abschließend ein Ethylenoxyblock mit l Ethylenoxygruppen auf.

5

In der oben definierten allgemeinen Formel (II) stehen k bzw. die Variablen l, m und n für natürliche Zahlen einschließlich 0, also für 0, 1, 2 usw. Für den Fachmann auf dem Gebiet der Polyalkoxylate ist jedoch klar, dass es sich bei dieser Definition um die Definition jeweils eines einzelnen Tensids handelt. Im Falle des Vorliegens von Tensidmischungen beziehungsweise wässrigen Tensidformulierungen, die mehrere Tenside der allgemeinen Formel (II) umfassen, handelt es sich bei den Zahlen l, m und n um Mittelwerte über alle Moleküle der Tenside, da bei der Alkoxylierung von Alkohol mit Ethylenoxid beziehungsweise Propylenoxid beziehungsweise Butylenoxid 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 Gelpermeations-Chromatographie.

10

15

20

Vorzugsweise ist in allgemeiner Formel (II) k eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 50, besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 39.

25

Die Variable l steht für eine Zahl von 0 bis 99, bevorzugt für 1 bis 40, besonders bevorzugt für 1 bis 20; m steht für eine Zahl von 0 bis 99, bevorzugt für 1 bis 20, besonders bevorzugt für 4 bis 15; n steht für eine Zahl von 0 bis 99, bevorzugt für 0 bis 20, besonders bevorzugt für 1 bis 15, wobei weiterhin die Summe der Variablen l, m, n eine Zahl von (jeweils einschließlich) 1 bis 99 ergibt.

30

Gemäß der Erfindung ist die Summe $l + m + n (= k)$ eine Zahl, die im Bereich von 1 bis 99, bevorzugt im Bereich von 4 bis 50, besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 39, liegt.

35

Bevorzugt steht m für eine ganze Zahl von 4 bis 15 (mehr bevorzugt 5 bis 9) und/oder l für eine ganze Zahl von 0 bis 25 (mehr bevorzugt 4 bis 15) und/oder n für 0.

Weiter bevorzugt steht m für eine ganze Zahl von 4 bis 15 (mehr bevorzugt 5 bis 9) und/oder l für eine ganze Zahl von 0 bis 25 (mehr bevorzugt 4 bis 15) und/oder n für eine ganze Zahl von 1 bis 15 (mehr bevorzugt 5 bis 9).

40

In allgemeiner Formel (II) steht X für eine verzweigte oder unverzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die mit einer OH-Gruppe substituiert sein kann. Bevorzugt handelt es sich bei der Alkylengruppe um eine Methylen-, Ethylen- oder Propylengruppe. Insbesondere ist für X bevorzugt CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_3$, CH_2 oder $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}')$, wobei R' Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (beispielsweise Methyl) ist. X kann vorhanden sein ($o = 1$) oder fehlen ($o = 0$).

In den obigen allgemeinen Formeln (I) und (II) steht M^+ unabhängig voneinander für jeweils ein Kation, bevorzugt ist das Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , H^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} (bevorzugt Na^+ , K^+ oder NH_4^+). Insgesamt kann b für die Werte 1, 2 oder 3 stehen. Bevorzugt ist b 1 oder 2, insbesondere 1. Jedes M^+ kann für Formel (I) gleich oder verschieden sein; bevorzugt jedoch gleich. Jedes M^+ kann für Formel (II) gleich oder verschieden sein; bevorzugt jedoch gleich. Die Kationen M^+ können im Vergleich zu Formel (I) und Formel (II) gleich oder verschieden sein; bevorzugt jedoch gleich.

In obiger allgemeiner Formel (II) steht $\text{Y}^{\text{a-}}$ für eine Sulfonat-, Sulfat-, Carboxylat- oder Phosphatgruppe (bevorzugt Sulfonat-, Sulfat- oder Carboxylatgruppe, insbesondere bevorzugt Sulfat- oder Carboxylat). Somit kann a für die Werte 1 oder 2 stehen.

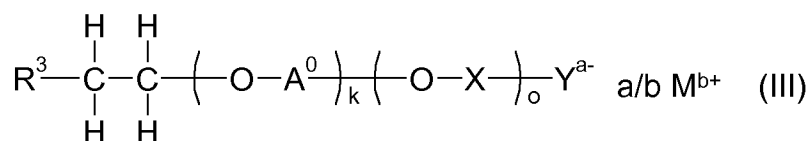
Vorzugsweise steht in allgemeiner Formel (II) der Rest $(\text{OX})_o\text{Y}^{\text{a-}}$ für $\text{OS}(\text{O})_2\text{O}^-$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$, $\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ oder für $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, wobei R' Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (beispielsweise Methyl) ist.

Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Mischung aus mindestens einem Tensid der allgemeinen Formel (I) und mindestens einem Tensid der allgemeinen Formel (II) sowie deren Verwendung bei der Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, wobei l für eine ganze Zahl von 0 bis 99, m für eine Zahl von 4 bis 15 und n für eine Zahl von 0 bis 15 steht, und $\text{Y}^{\text{a-}}$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sulfatgruppe, Sulfonatgruppe und Carboxylatgruppe, wobei die Gruppen BuO, PO und EO zu mehr als 80% in Blockform in der Reihenfolge BuO, PO, EO beginnend von $(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{-CH-CH}_2$ vorliegen und die Summe $l + m + n$ im Bereich von 5 bis 49 liegt.

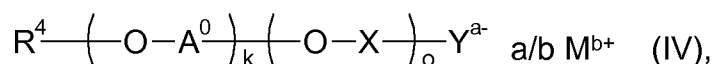
Eine besonders bevorzugte Ausführung ist dabei, wenn l für eine ganze Zahl von 0 bis 99, m für eine Zahl von 5 bis 9 und n für eine Zahl von 1 bis 15 steht, und $\text{Y}^{\text{a-}}$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sulfatgruppe, Sulfonatgruppe und Carboxylatgruppe, wobei die Gruppen BuO, PO und EO zu mehr als 80% in Blockform in der Reihenfolge BuO, PO und EO beginnend von $(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{-CH-CH}_2$ vorliegen, die

Summe $l + m + n$ im Bereich von 4 bis 50 liegt und der Block BuO zu mehr als 80% aus 1,2-Butylenoxid besteht.

- 5 Eine bevorzugte erfindungsgemäße Tensidmischung enthält neben mindestens einem Tensid der allgemeinen Formel (I) und mindestens einem Tensid der allgemeinen Formel (II) weiterhin mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel (III)



- 10 und mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel (IV)



- 15 wobei R^3 , R^4 , A^0 , X , Y^{a-} , M^{b+} , k , o , a und b die für die allgemeine Formel (II) angegebene Bedeutung und bevorzugten Bedeutungen besitzen.

Vorzugsweise liegt der Anteil an Tensiden der allgemeinen Formel (II) in Bezug auf die Summe der Mengen an Tensiden der Formeln (I), (II), (III) und (IV) im Bereich von 80 Gew.-% bis 99 Gew.-%.

- 20 Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeutet in der allgemeinen Formel (III) R^3 einen linearen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 oder 12 Kohlenstoffatomen und in der allgemeinen Formel (IV) R^4 einen linearen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 oder 14 Kohlenstoffatomen.

- 25 Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeutet in der allgemeinen Formel (III) R^3 einen linearen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen und in der allgemeinen Formel (IV) R^4 einen linearen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 oder 18 Kohlenstoffatomen.

- 30 Es können herstellungsbedingt auch mehr als ein Tensid der allgemeinen Formel (II) in der Tensidmischung vorhanden sein. Die bezüglich des Kohlenwasserstoffteils (R^3)(R^4)-CH-CH₂- verschiedenen Tenside lassen sich unter der allgemeinen Formel (II) subsumieren. Der Unterschied kann sich durch die Zahl der Kohlenstoffatome, der Zahl

der ungesättigten Bindungen, der Verzweigungshäufigkeit und/oder des Verzweigungsgrades ergeben. Insbesondere unterscheiden sich die Tenside in der Kettenlänge, welche für R^3 und R^4 gegeben ist.

- 5 Der Alkylrest $R^3R^4CHCH_2$ steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 44 Kohlenstoffatomen. Dabei kann es sich um lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste des Typus $R^3R^4CHCH_2$ handeln. R^4 kann optional auch ein Wasserstoffatom sein.
- 10 Im Fall von verzweigten Kohlenwasserstoffresten des Typus $R^3R^4CHCH_2$ sind Verzweigungsgrade von 0.1 bis 5 bevorzugt. Mehr bevorzugt sind Verzweigungsgrade von 0.1 bis 3.5 (noch mehr bevorzugt 0.1 bis 2.5).

- Der Begriff „Verzweigungsgrad“ wird hierbei in prinzipiell bekannter Art und Weise als
- 15 die Zahl der Methylgruppen in einem Molekül des Alkohols abzüglich 1 definiert. Der mittlere Verzweigungsgrad ist der statistische Mittelwert der Verzweigungsgrade aller Moleküle in einer Probe.

- In beispielhaft durch Hydrierung von Fettsäuremethylestern zugänglichen Verbindungen steht in einer bevorzugten Ausführungsform R^3 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen und R^4 für ein Wasserstoffatom. In einer ganz bevorzugten Ausführungsform steht R^3
- 20 für einen linearen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen und R^4 für ein Wasserstoffatom.

- 25 Beispielhaft durch Dimerisierung von Alkoholen zugängliche Verbindungen führen zu R^3/R^4 Kohlenwasserstoffketten mit 10/12, 10/13, 10/14, 11/12, 11/13, 11/14, 12/12, 12/13, 12/14, bevorzugt 10/12, 10/14, 12/12, 12/14-Kohlenstoffatomen. Es können in der Tensidmischung - herstellungsbedingt - auch mehr als drei verschiedene Tenside
- 30 der allgemeinen Formel (II) vorhanden sein. Vorzugsweise bilden die drei Tenside mit bezüglich des Kohlenwasserstoffteils $(R^3)(R^4)-CH-CH_2-$ 24, 26 und 28 Kohlenstoffatomen die Hauptkomponenten der erfindungsgemäßen Tensidmischung. Ihr Anteil liegt dabei vorzugsweise bei mindestens 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tensidmischung, mehr bevorzugt bei mindestens 30 Gew.-%, mehr bevorzugt bei mindestens 40 Gew.-%, mehr bevorzugt bei mindestens 50 Gew.-%. Bei dem Rest R^3
- 35 handelt es sich um einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bei dem Rest R^4 handelt es sich um einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. R^3 ist entweder
- 40 identisch mit R^4 oder weist vorzugsweise maximal zwei C-Atome (mehr bevorzugt genau zwei C-Atome) weniger als R^4 auf. Im Falle von verzweigten Resten R^3 bezie-

hungsweise R^4 liegt der Verzweigungsgrad bei R^3 beziehungsweise R^4 vorzugsweise im Bereich von 0,1 – 5 (bevorzugt von 0,1 – 1,5). Für den verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest $(R^3)(R^4)-CHCH_2$ ergibt sich dadurch ein Verzweigungsgrad von 1,2 bis 11 (bevorzugt 1,2 bis 4). Eine weiter bevorzugte Ausführung ist jedoch die Verwendung von linearen gesättigten oder ungesättigten Resten R^3 mit 10 oder 12 Kohlenstoffatomen beziehungsweise R^4 mit 12 oder 14 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von linearen gesättigten Resten R^3 beziehungsweise R^4 . Dadurch ergibt sich für den aliphatischen Kohlenwasserstoffrest $(R^3)(R^4)-CHCH_2$ ein Verzweigungsgrad von 1.

Beispielhaft durch Dimerisierung von Alkoholen zugängliche Verbindungen führen zu R^3/R^4 Alkylketten mit 14/16, 14/17, 14/18, 15/16, 15/17, 15/18, 16/16, 16/17, 16/18 - insbesondere 14/16, 14/18, 16/16, 16/18-Kohlenstoffatomen. Es können in der Tensidmischung - herstellungsbedingt - auch mehr als drei verschiedene Tenside der allgemeinen Formel (II) vorhanden sein. Vorzugsweise bilden die drei Tenside die Hauptkomponenten der Tensidmischung. Ihr Anteil liegt dabei vorzugsweise bei mindestens 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tensidmischung, mehr bevorzugt bei mindestens 30 Gew.-%, mehr bevorzugt bei mindestens 40 Gew.-%, mehr bevorzugt bei mindestens 50 Gew.-%. Bei dem Rest R^3 handelt es sich um einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen. Bei dem Rest R^4 handelt es sich um einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen. R^3 ist entweder identisch mit R^4 oder weist maximal zwei C-Atome (mehr bevorzugt genau zwei C-Atome) weniger als R^4 auf. Im Falle von verzweigten Resten R^3 beziehungsweise R^4 liegt der Verzweigungsgrad bei R^3 beziehungsweise R^4 vorzugsweise im Bereich von 0,1 – 5 (bevorzugt von 0,1 – 1,5). Für den verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest $(R^3)(R^4)-CHCH_2$ ergibt sich dadurch ein Verzweigungsgrad von 1,2 bis 11 (bevorzugt 1,2 bis 4). Eine weiter bevorzugte Ausführung ist jedoch die Verwendung von linearen gesättigten oder ungesättigten Resten R^3 mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen beziehungsweise R^4 mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von linearen gesättigten Resten R^3 beziehungsweise R^4 . Dadurch ergibt sich für den aliphatischen Kohlenwasserstoffrest $(R^3)(R^4)-CHCH_2$ ein Verzweigungsgrad von 1.

Die Alkohole $(R^3)(R^4)-CH-CH_2-OH$, die als Ausgangsverbindung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tenside dienen können, sind beispielsweise durch Hydrierung von Fettsäuremethylestern (R^4 ist ein Wasserstoffatom), Oxoalkoholsynthese oder Dimerisierung von Alkoholen des Typus $R^3CH_2CH_2OH$ und R^4OH (R^4 ist nicht ein Wasserstoffatom) unter Abspaltung von Wasser zugänglich.

Demgemäß ist ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Tensidmischung enthaltend die Schritte:

Für Tenside der allgemeinen Formel (I)

- 5 (a) Herstellung eines sekundären Alkansulfonates der allgemeinen Formel (I), wobei R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung aufweisen, durch Sulfoxidation eines Alkangemisches und anschließende Umsetzung mit Lauge. Alternativ kann eine Sulfochlorierung von Alkanen mit anschließender Umsetzung mit Lauge vorge-
- 10 nommen werden.

Die Herstellung des Tensides der allgemeinen Formel (I) in Verfahrensschritt (a) ist dem Fachmann bekannt. Beim üblicherweise bevorzugten Verfahren der Sulfoxidation wird ein Alkangemisch mit Wasser versetzt und bei 20-40°C mit UV-Licht (z.B. 10 - 40

15 kW Quecksilberdampflampen) bestrahlt, wobei ein Gemisch aus Schwefeldioxid und Sauerstoff (Molverhältnis bevorzugt 2 : 1) durchgeleitet wird. Um die Bildung von mehrfach sulfonierten Verdingungen zu vermeiden, wird der Umsatz vorzugsweise auf <5% (bevorzugt $\leq 1\%$) beschränkt und die Zielverbindungen ausgeschleust. Nicht umgesetztes Alkan wird in den Prozeß zurückgeführt. Der Prozeß läuft bevorzugt kontinuierlich.

20 Die Abtrennung der erhaltenen Alkansulfonsäuren vom Restalkan erfolgt per Phasentrennung. Nach Entfernung von Gasen (SO_2 , SO_3) wird die Alkansulfonsäure mit Lauge – vorzugsweise Natronlauge – zum Tensid umgesetzt.

Für Tenside der allgemeinen Formel (II)

- 25 (a') Herstellung eines Fettalkohols der allgemeinen Formel $(R^3)(R^4)-CH-CH_2OH$ (V), wobei R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung - mit der Einschränkung, dass R^3 ein linearer gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest und R^4 ein Wasserstoffatom ist - aufweisen, durch Hydrolyse eines natürlichen Fettes (Triglycerid) mit Hilfe von Methanol und anschließende Hydrierung des Methyl-
- 30 esters zum Fettalkohol. Alternativ kann eine Hydrolyse des Triglycerides zur Fettsäure und anschließende Hydrierung zum Fettalkohol erfolgen. Eine weitere Alternative ist die Herstellung der Alkohole nach dem Zieglerverfahren durch Oligomerisierung von Ethylen an einem Aluminiumkatalysator und anschließende Hydrolyse mit Wasser.
- 35 (b') Alkoxylierung der in Verfahrensschritt (a') erhaltenen Alkohole,
- (c') Umsetzung der in Schritt (b') erhaltenen Alkoholalkoxylate mit einer Gruppe Y^{a-} , gegebenenfalls unter Ausbildung einer Spacergruppe OX.

40 Die Herstellung des Fettalkohols der allgemeinen Formel (V) $(R^3)(R^4)-CH-CH_2OH$ in Verfahrensschritt (a') ist dem Fachmann bekannt.

Dies kann u.a. ein C16C18-Fettalkoholgemisch (linear, gesättigt), ein C16C18-Fettalkoholgemisch (linear und teilweise ungesättigt) oder ein C16C18-Gemisch aus Ziegleralkoholen mit 16 beziehungsweise 18 Kohlenstoffatomen sein.

5 Für Tenside der allgemeinen Formel (II)

(a'') Herstellung eines Oxoalkohols der allgemeinen Formel $(R^3)(R^4)\text{-CH-CH}_2\text{OH}$ (V), wobei R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung aufweisen, durch Umsetzung eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

10 (b'') Alkoxylierung der in Verfahrensschritt (a'') erhaltenen Alkohole,

(c'') Umsetzung der in Schritt (b'') erhaltenen Alkoholalkoxylate mit einer Gruppe Y^a , gegebenenfalls unter Ausbildung einer Spacergruppe OX.

Die Herstellung des Oxoalkohols der allgemeinen Formel (V) $(R^3)(R^4)\text{-CH-CH}_2\text{OH}$ in
15 Verfahrensschritt (a'') ist dem Fachmann bekannt.

Für Tenside der allgemeinen Formel (II)

(a''') Herstellung von Guerbetalkoholen der allgemeinen Formel (V) $(R^3)(R^4)\text{-CH-CH}_2\text{OH}$ (V), wobei R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung – mit der Einschränkung, dass R^4 nicht ein Wasserstoffatom ist und $R^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und $R^4\text{OH}$ die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen bzw. sich maximal um 2 Kohlenstoffatome unterscheiden – aufweisen, durch Kondensation einer Mischung mindestens zweier primärer Alkohole der Formel $R\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$,
20

25 (b''') Alkoxylierung der in Verfahrensschritt (a''') erhaltenen Alkohole,

(c''') Umsetzung der in Schritt (b''') erhaltenen Alkoholalkoxylate mit einer Gruppe Y^a , gegebenenfalls unter Ausbildung einer Spacergruppe OX.

Die Herstellung des Guerbetalkohols der allgemeinen Formel (V) $(R^3)(R^4)\text{-CH-CH}_2\text{OH}$
30 in Verfahrensschritt (a''') ist dem Fachmann bekannt.

Im Zuge der Guerbetreaktion werden letztlich primäre Alkohole in Gegenwart geeigneter Katalysatoren zu β -verzweigten primären Alkoholen dimerisiert. Dabei bilden sich primär aus dem Alkohol Aldehyde, welche anschließend durch Aldolkondensation unter
35 Eliminierung von Wasser und nachfolgender Hydrierung zu gesättigten Alkoholen dimerisieren. Neben dem Hauptprodukt, dem Guerbetalkohol, können auch verschiedene Nebenprodukte entstehen, beispielsweise ungesättigte β -verzweigte primäre Alkohole falls die Hydrierung der Doppelbindung nicht vollständig erfolgt, gesättigte α -verzweigte Aldehyde, falls die Hydrierung zum Guerbet-Alkohol nicht vollständig war,
40 oder insbesondere β -verzweigte primäre Alkohole, welche zusätzliche Verzweigungen in der Seitenkette oder Hauptkette aufweisen.

Bei der Dimerisierung der Alkohole gemäß der Formel $R-CH_2CH_2-OH$, kann es sich um eine Mischung von Alkoholen handeln. Dies kann u.a. ein C12C14-Fettalkoholgemisch (linear, gesättigt), ein C12C14-Gemisch aus Ziegleralkoholen mit 12 beziehungsweise
5 14 Kohlenstoffatomen, ein C12C14-Fettalkoholgemisch (linear und teilweise ungesättigt) oder ein Gemisch aus C12C14-Oxoalkohol sein.

Die Dimerisierung der Alkohole gemäß der Formel $R-CH_2CH_2-OH$, wobei R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 oder 12 Kohlenstoffatomen steht, liefert gemäß einer bevorzugten Aus-
10 führungsförm der Erfindung Guerbetalkohole mit 24, 26 und 28 Kohlenstoffatomen.

In einer besonders bevorzugten Ausführung handelt es sich bei R um einen linearen gesättigten oder ungesättigten (bevorzugt gesättigt) aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 oder 12 Kohlenstoffatomen.
15

Zur Herstellung der Guerbetalkohole in Verfahrensschritt (a''') werden Mischungen der Alkohole der Formel $R-CH_2CH_2-OH$ kondensiert. Bevorzugt liegt der Anteil an Alkohole mit $R = 10$ Kohlenstoffatomen zwischen 60 – 80 mol%, der Anteil an Alkohole mit $R =$
20 12 Kohlenstoffatomen zwischen 20 – 40 mol%. Dabei werden besonders bevorzugt etwa 70 mol% Alkohole mit $R = 10$ Kohlenstoffatomen und 30 mol% Alkohole mit $R = 12$ Kohlenstoffatomen umgesetzt.

Es kann u.a. auch ein C16C18-Fettalkoholgemisch (linear, gesättigt), ein C16C18-Gemisch aus Ziegleralkoholen mit 16 beziehungsweise 18 Kohlenstoffatomen, ein
25 C16C18-Fettalkoholgemisch (linear und teilweise ungesättigt) oder ein Gemisch aus C16C18-Oxoalkohol sein.

Die Dimerisierung der Alkohole gemäß der Formel $R-CH_2CH_2-OH$, wobei R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen steht, liefert gemäß einer bevorzugten Aus-
30 führungsförm der Erfindung Guerbetalkohole mit 32, 34 und 36 Kohlenstoffatomen.

In einer besonders bevorzugten Ausführung handelt es sich bei R um einen linearen gesättigten oder ungesättigten (bevorzugt gesättigt) aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen.
35

Zur Herstellung der Guerbetalkohole in Verfahrensschritt (a''') werden Mischungen der Alkohole der Formel $R-CH_2CH_2-OH$ kondensiert. Bevorzugt liegt der Anteil an Alkohole mit $R = 14$ Kohlenstoffatomen zwischen 25 bis 50 mol%, der Anteil an Alkohole mit $R =$
40 16 Kohlenstoffatomen zwischen 50 bis 75 mol%. Dabei werden besonders bevorzugt

etwa 30 mol% Alkohole mit $R = 14$ Kohlenstoffatomen und 70 mol% Alkohole mit $R = 16$ Kohlenstoffatomen umgesetzt.

Die Kondensation von Alkoholen der Formel $R-CH_2CH_2-OH$ zu Guerbet Alkoholen wird vorzugsweise in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Alkohol, Alkali- oder Erdalkalihydroxid, wie zum Beispiel Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Cäsiumhydroxid oder Kaliumhydroxid bevorzugt Kaliumhydroxid durchgeführt. Im Hinblick auf eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und einen geringen Anteil an Nebenkomponenten werden die Alkali- oder Erdalkalihydroxide in einer Konzentration von 3 bis 6 Gew.-% bezogen auf den Alkohol eingesetzt. Das Alkali- oder Erdalkalihydroxid kann in fester Form (Schuppen, Pulver) oder in Form einer 30 bis 70%igen, bevorzugt 50%igen wässrigen Lösung eingesetzt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Alkohole der Formel $R-CH_2CH_2-OH$ in Anwesenheit von NaOH und/oder KOH kondensiert.

Als Katalysator eignen sich die aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren, wie zum Beispiel Nickel-, Blei-Salze (US 3,119,880), Kupfer-, Blei-, Zink-, Chrom-, Molybdän-, Wolfram- und Maganoxid (US 3,558,716), Palladium-Komplexe (US 3,979,466) oder Silber-Komplexe (US 3,864,407). Bevorzugt wird ZnO als Katalysator für die Dimerisierung eingesetzt. Bei dem Katalysator oder den Katalysatoren handelt es sich bevorzugt um ZnO-Katalysatoren, die allgemein der Mischung, aus der die Guerbetalkohole hergestellt werden, zugesetzt werden.

Die Mischung aus Guerbet-Alkoholen kann nach dem aus DE 3901095 A1 bekannten Verfahren hergestellt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Guerbetalkohole in Verfahrensschritt (a''') bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 320°C, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 280°C gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators beziehungsweise mehrerer Katalysatoren synthetisiert.

Die in Verfahrensschritt (a', a'', a''') erhaltenen Alkohole $(R^3)(R^4)-CH-CH_2-OH$ können in prinzipiell bekannter Art und Weise durch Alkoxylierung in Verfahrensschritt (b', b'', b''') zu Alkoholalkoxylaten umgesetzt werden. Die Durchführung derartiger Alkoxylierungen ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Es ist dem Fachmann ebenfalls bekannt, dass man durch die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Wahl des Katalysators, die Molekulargewichtsverteilung der Alkoxylate beeinflussen kann.

Die Alkoholalkoxylate können in Verfahrensschritt (b', b'', b''') bevorzugt durch Basenkatalysierte Alkoxylierung hergestellt werden. Dabei kann der Alkohol $(R^3)(R^4)-CH-CH_2-OH$ in einem Druckreaktor mit Alkalimetallhydroxiden, bevorzugt Kaliumhydroxid, oder

mit Alkalialkoholaten, wie beispielsweise Natriummethylat, versetzt werden. Durch verminderten Druck (beispielsweise < 100 mbar) und/oder Erhöhung der Temperatur (30 bis 150°C) kann noch in der Mischung vorhandenes Wasser abgezogen werden. Der Alkohol liegt danach als das entsprechende Alkoholat vor. Anschließend wird mit Inertgas (zum Beispiel Stickstoff) inertisiert und das oder die Alkylenoxid(e) bei Temperaturen von 60 bis 180°C bis zu einem Druck von maximal 10 bar schrittweise zugegeben. Gemäß einer bevorzugten Ausführung wird das Alkylenoxid anfangs bei 130°C zudosiert. Im Laufe der Reaktion steigt durch die freiwerdende Reaktionswärme die Temperatur auf bis zu 170°C an. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei zuerst das Butylenoxid bei einer Temperatur im Bereich von 125 bis 145°C zugegeben, daraufhin das Propylenoxid bei einer Temperatur im Bereich von 130 bis 145°C zugegeben und anschließend das Ethylenoxid bei einer Temperatur im Bereich von 125 bis 155°C zugegeben. Am Ende der Reaktion kann der Katalysator beispielsweise durch Zugabe von Säure (beispielsweise Essigsäure oder Phosphorsäure) neutralisiert und bei Bedarf abfiltriert werden.

Die Alkoxylierung der Alkohole $(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$ kann aber auch mittels anderer Methoden vorgenommen werden, beispielsweise durch säurekatalysierte Alkoxylierung. Weiterhin können beispielsweise Doppelhydroxidtone, wie in DE 4325237 A1 beschrieben, eingesetzt werden oder es können Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren) verwendet werden. Geeignete DMC-Katalysatoren sind beispielsweise in der DE 10243361 A1, insbesondere in den Abschnitten [0029] bis [0041] sowie der dort zitierten Literatur offenbart. Beispielsweise können Katalysatoren vom Zn-Co-Typ eingesetzt werden. Zur Durchführung der Reaktion kann der Alkohol $(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$ mit dem Katalysator versetzt, die Mischung wie oben beschrieben entwässert und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt werden. Es werden üblicherweise nicht mehr als 1000 ppm Katalysator bezüglich der Mischung eingesetzt und der Katalysator kann aufgrund dieser geringen Menge im Produkt verbleiben. Die Katalysatormenge kann in der Regel geringer sein als 1.000 ppm, beispielsweise 250 ppm oder weniger.

Der Verfahrensschritt (c', c'', c''') betrifft die Umsetzung der in Schritt (b', b'', b''') erhaltenen Alkoholalkoxylate mit einer Gruppe $\text{Y}^{\text{a-}}$, gegebenenfalls unter Ausbildung einer Spacergruppe OX.

So können beispielsweise Sulfat- und Phosphatgruppen dadurch eingeführt werden, dass diese direkt (gegebenenfalls nach Aktivierung) mit dem Alkoholalkoxylat umgesetzt werden. Sulfonatgruppen können durch Vinyladdition, Substitutionsreaktion oder Aldolreaktion, gegebenenfalls mit anschließender Hydrierung, eingeführt werden, wobei entsprechende Spacer OX erzeugt werden. Alternativ kann das Alkoholalkoxylat auch vorher in ein Chlorid umgewandelt werden, das anschließend einer direkten Sul-

fonierung zugänglich ist. Carboxylate können beispielsweise durch Umsetzung mit Chloracetat, Acrylat oder substituierte Acrylate $H_2C=(R')C(O)O^-$, wobei R' H oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, erhalten werden.

- 5 Grundsätzlich setzt sich die anionische Gruppe $(OX)_0Y^{a-}$ aus der funktionellen Gruppe Y^{a-} , welche eine Sulfat-, Sulfonat-, Carboxylat- oder Phosphatgruppe ist, sowie dem Spacer OX zusammen, der im einfachsten Fall ($o = 0$) eine Einfachbindung sein kann. Im Falle einer Sulfatgruppe kann man beispielsweise auf die Umsetzung mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid im Fallfilmreaktor mit nachfolgender
- 10 Neutralisierung zurückgreifen. Im Falle einer Sulfonatgruppe kann man beispielsweise auf die Umsetzung mit Propansulton und nachfolgender Neutralisierung, mit Butansulton und nachfolgender Neutralisierung, mit Vinylsulfonsäure-Natriumsalz oder mit 3-Chloro-2-hydroxy-propansulfonsäure-Natriumsalz zurückgreifen. Zur Herstellung von Sulfonaten kann auch die terminale OH-Gruppe in ein Chlorid beispielsweise mit
- 15 Phosgen oder Thionylchlorid überführt und anschließend beispielsweise mit Sulfit umgesetzt werden. Im Falle einer Carboxylatgruppe kann man beispielsweise auf die Oxidation des Alkohols mit Sauerstoff und nachfolgende Neutralisierung beziehungsweise die Umsetzung mit Chloressigsäurenatriumsalz zurückgreifen. Carboxylate können beispielsweise auch durch Michael Addition von (Meth)Acrylsäure oder -ester erhalten
- 20 werden. Phosphate können beispielsweise durch Veresterungsreaktion mit Phosphorsäure oder Phosphorpentachlorid erhalten werden.

- Neben den Tensiden gemäß der allgemeinen Formeln (I), (II), (III) und (IV) kann die Tensidmischung darüber hinaus optional noch weitere Tenside umfassen. So können
- 25 beispielsweise sekundäre Alkansulfonate mit 12, 13 oder 18 Kohlenstoffatomen oder primäre Alkansulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen vorliegen. Weitere Tenside können auch Alkandisulfonate sein. Diese können beispielsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatome haben. Es können aber auch zum Beispiel anionische Tenside des Typus Alkylarylsulfonat oder Olefinsulfonat (alpha-Olefinsulfonat oder internes Olefinsulfonat),
- 30 Alkylethersulfonat, Alkylethercarboxylat, Alkylethersulfat und/oder nichtionische Tenside des Typus Alkylethoxylat oder Alkylpolyglucosid eingesetzt werden. Es können auch betainische Tenside verwendet werden. Bei diesen weiteren Tensiden kann es sich insbesondere auch um oligomere oder polymere Tenside handeln. Mit derartigen polymeren 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 Polypropylenoxyd-Polyethylenoxyd-Block-Copolymere, Polyisobuten-Polyethylenoxyd-Block-
- 40 Copolymere sowie Kammpolymere mit Polyethylenoxyd-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.

5

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erdölförderung wird eine geeignete wässrige Tensidformulierung der erfindungsgemäßen Tensidmischung 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.

10

15

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur tertiären Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, wird durch die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrige Tensidformulierung 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.

20

Die Hauptwirkung der erfindungsgemäßen Tensidmischung liegt in der Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl – wünschenswerterweise auf Werte deutlich $< 0,1$ mN/m. Im Anschluss an das Einpressen der wässrigen Tensidformulierung, dem so genannten „Tensidfluten“ beziehungsweise bevorzugt dem Winsor Typ III „Mikroemulsionsfluten“, 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.

25

30

35

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird eine wässrige Tensidformulierung, welche mindestens Tenside der allgemeinen Formel (I) und Formel (II) enthält, eingesetzt. Die wässrige Tensidformulierung kann dabei neben der Tensidmischung noch weitere Komponenten umfassen.

40

Neben Wasser können die Formulierungen optional auch noch mit Wasser mischbare oder zumindest in Wasser dispergierbare organische oder sonstige Mittel als Cosolvent enthalten. Derartige Zusätze dienen insbesondere zur Stabilisierung der Tensidlösung während der Lagerung beziehungsweise des Transports zum Ölfeld. Die Menge derartiger Cosolventien sollte aber im Regelfall 50 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Tensidformulierung nicht überschreiten. Beispiele derartiger Cosolventien umfassen insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol und n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, n-Pentanol, iso-Pentanol, Butylmonoethylenglykol, Butyldiethylenglykol oder Butyltriethylenglykol. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ausschließlich Wasser zum Formulieren verwendet.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung sollen die Tenside der allgemeinen Formel (II) in der wässrigen Formulierung, welche letztendlich in die Lagerstätte injiziert wird, die Hauptkomponente unter allen Tensiden ausmachen. Dies sind bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und ganz, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht aller eingesetzten Tenside.

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

Neben der Tensidmischung kann die wässrige Tensidformulierung 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 jedoch auch ein deutlicher Überschuss an Alkohol verwendet werden. Geeignete basische Salze sind Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Silicate. Die Menge an basischen Salzen beträgt typischerweise von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Tensidformulierung. Den basischen Salzen kann mindestens ein Chelatbildner zugesetzt werden.

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 Temperatur von mindestens 15°C bis 120°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 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 Grenzflächenspannungsniedrigung führen.

- 5 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 einem solchen Konzentrat 10 bis 45 Gew.-%.

15 Beispiele

Teil I: Synthese der Tenside der allgemeinen Formel (II)

20 Allgemeine Vorschrift 1: Herstellung des Guerbet-Alkohols

- In einem 1L Kolben wird der oder werden die Alkohole (1 eq.) vorgelegt und gegebenenfalls bei 50°C aufgeschmolzen. KOH-Pulver (0.24 eq.) und Zinkoxid (5 Gew.% bzgl. des Starteralkoholes) werden unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird schnellstmöglich auf 180-230°C erhitzt und das entstehende Reaktionswasser wird über einen Destillationsabgang abdestilliert. Für eine schnellstmögliche Entfernung des Reaktionswassers wird der Glaskolben optional mit Aluminiumfolie isoliert. Die Reaktionsmischung wird 6 bis 30 Stunden bei der gegebenen Temperatur nachgerührt. Die entstandene Alkoholmischung wird per Gaschromatographie analysiert und ohne weitere Aufarbeitung für die nachfolgende Alkoxylierung eingesetzt.

Allgemeine Vorschrift 2: Alkoxylierung mittels KOH-Katalyse (gilt für Verwendung von EO, PO und/oder 1,2-BuO)

- 35 In einem 2l Autoklaven wird der zu alkoxylierende Alkohol (1,0 eq) optional mit einer wässrigen KOH-Lösung, die 50 Gew.-% KOH enthält, versetzt. Dabei beträgt die Menge an KOH 0,2 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 155°C (bei Ethylenoxid) bzw. 130 bis 145°C (bei Propylenoxid) bzw. 125 bis 145°C

(bei 1,2-Butylenoxid) bleibt. Anschließend wird 5 h bei 125 bis 145°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 Gel-Permeations-Chromatographie sowie einer OH-Zahl-Bestimmung charakterisiert und die Ausbeute ermittelt.

10 Allgemeine Vorschrift 3: Alkoxylierung mittels DMC-Katalyse

In einem 2l Autoklaven wird der zu alkoxylierende Alkohol (1,0 eq) mit einem Doppelmetallcyanid-Katalysator (z.B. DMC-Katalysator der Firma BASF Typ Zn-Co) bei 80°C vermischt. Zur Aktivierung des Katalysators wird bei 80°C für 1 h ca. 20 mbar angelegt. Dabei beträgt die Menge an DMC 0,1 Gew.-% und weniger des herzustellenden Produktes. 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) bzw. 135 bis 145°C (bei 1,2-Butylenoxid) bleibt. Anschließend wird 5 h bei 125 bis 145°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 charakterisiert und die Ausbeute ermittelt.

25 Allgemeine Vorschrift 4: Sulfatierung mittels Chlorsulfonsäure

In einem 1l Rundhalskolben wird das zu sulfatierende Alkylalkoxylat (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. pH 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. 80%).

40 Für die Synthese wurden die nachfolgenden Alkohole eingesetzt.

Alkohol	Beschreibung
C ₁₆ C ₁₈	Kommerziell erhältliches Fettalkoholgemisch bestehend aus linearem C ₁₆ H ₃₃ -OH und C ₁₈ H ₃₇ -OH

Alkohol	Beschreibung
C ₁₂ C ₁₄	Kommerziell erhältliches Fettalkoholgemisch bestehend aus linearem C ₁₂ H ₂₅ -OH und C ₁₄ H ₂₉ -OH

5 Anwendungstechnische Tests

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

10 Beschreibung der Messmethoden

Ermittlung von SP*

a) Prinzip der Messung:

- 15 Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl kann in bekannter Art und Weise über die Messung des Solubilisationsparameters SP* bestimmt werden. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung über die Bestimmung des Solubilisationsparameters SP* ist eine in der Fachwelt akzeptierte Methode zur näherungsweisen Bestimmung der Grenzflächenspannung. Der Solubilisationsparameter SP* gibt an, wie viel ml Öl
- 20 pro ml eingesetztem Tensid in einer Mikroemulsion (Windsor Typ III) gelöst ist. Die Grenzflächenspannung σ (interfacial tension; IFT) kann hieraus über die Näherungsformel $IFT \approx 0.3/(SP^*)^2$ errechnet werden, falls gleiche Volumina von Wasser und Öl eingesetzt werden (C. Huh, J. Coll. Interf. Sc., Vol. 71, No. 2 (1979)).

25 b) Arbeitsvorschrift

- Zur Bestimmung des SP* wird ein 100 ml Messzylinder mit Magnetrührfisch mit 20 ml Öl und 20 ml Wasser befüllt. Dazu werden die Konzentrationen der jeweiligen Tenside gegeben. Anschließend wird die Temperatur von 20 auf 90°C schrittweise erhöht, und
- 30 es wird beobachtet, in welchem Temperaturfenster sich eine Mikroemulsion bildet. Die Ausbildung der Mikroemulsion kann visuell beobachtet werden oder auch mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen. Es bildet sich ein Dreiphasensystem aus (obere Phase

Öl, mittlere Phase Mikroemulsion, untere Phase Wasser). Sind obere und untere Phase gleich groß und verändern sich über einen Zeitraum von 24 h auch nicht mehr, so hat man die optimale Temperatur (T_{opt}) der Mikroemulsion gefunden. Das Volumen der mittleren Phase wird bestimmt. Von diesem Volumen wird das Volumen an zugegebenem Tensid abgezogen. Der erhaltene Wert wird danach durch zwei geteilt. Dieses Volumen wird nun durch das Volumen an zugegebenem Tensid geteilt. Das Ergebnis wird als SP^* notiert.

Die Art der zur Bestimmung von SP^* eingesetzten Öls und Wassers wird je nach dem zu untersuchenden System bestimmt. Es kann einerseits Erdöl selbst eingesetzt werden, oder auch ein Modellöl wie beispielsweise Decan. Als Wasser kann sowohl reines Wasser eingesetzt werden, wie auch salines Wasser, um die Verhältnisse in der Erdölformation besser zu modellieren. Die Zusammensetzung der wässrigen Phase kann beispielsweise entsprechend der Zusammensetzung eines bestimmten Lagerstättenwassers eingestellt werden.

Alternativ können Grenzflächenspannungen von Rohöl in Gegenwart der Tensidlösung bei der jeweiligen Temperatur per spinning-drop-Verfahren an einem SVT20 der Firma DataPhysics bestimmt werden. Dazu wird ein Öltropfen in eine mit saliner Tensidlösung gefüllte Kapillare bei der jeweiligen Temperatur injiziert und die Ausdehnung des Tropfens bei ca. 4500 Umdrehungen pro Minute beobachtet bis ein konstanter Wert sich einstellt. Dies ist üblicherweise nach 2 h der Fall. Die Grenzflächenspannung IFT (oder s_{II}) errechnet sich dabei - wie von Hans-Dieter Dörfler in „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“ Springer Verlag Berlin Heidelberg 2002 beschrieben - nach folgender Formel aus dem Zylinderdurchmesser d_z , der Drehzahl w , und der Dichtedifferenz (d_1-d_2):

$$s_{II} = 0,25 \cdot d_z^3 \cdot w^2 \cdot (d_1 - d_2)$$

Testergebnisse

Es wird eine 1: 1 Mischung aus Decan und einer NaCl-Lösung mit Butyldiethylenglycol (BDG) versetzt. Butyldiethylenglycol (BDG) fungiert als Cosolvenz und wird in die Berechnung von SP^* nicht mit einbezogen. Dazu wird eine Tensidmischung aus Alkylalkoxysulfat und Aniontensid gegeben. Die Gesamt-Tensidkonzentration wird in Gewichtsprozent der wässrigen Phase angegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Versuche mit Dekan

Bsp	C16C18-7PO-SO ₄ Na ^{a)} : Aniontensid = 3 : 1	Tensid [%]	BDG [%]	NaCl [%]	T _{opt} [°C]	SP*	IFT [mN/m]
V1	Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	5	4	4	62.5	14.75	0,0014
V2	C ₁₅ C ₁₈ -internes Olefin-sulfonat Natriumsalz ^{b)}	5	4	4	64	14.75	0,0014
V3	C ₁₆ C ₁₈ -alpha Olefinsulfonat Natriumsalz ^{c)}	5	4	6	64	15	0,0013
V4	Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	0.2	2	3.75	53.8	13.6	0,0016
5	Natriumsalz des sekundären Alkansulfonates-mit 14 bis 17 Kohlenstoffatomen ^{d)}	0.4	2	4.7	59.9	18.3	0,0009

a) Tenside der Formel (II) mit $R^3 = n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $R^4 = \text{H}$, $k = m = 7$, $o = 0$, $Y^- = \text{SO}_4^-$ und $M^+ = \text{Na}^+$

5 b) Petrostep S2, Tensidmischung von Olefinsulfonaten hergestellt durch Sulfonierung von Alkenen mit interner Doppelbindung (C₁₅H₃₀, C₁₆H₃₂, C₁₇H₃₄ und C₁₈H₃₆) und anschließender Neutralisation mit NaOH, Hauptprodukt sind ungesättigte aliphatische Sulfonate, wobei die Sulfonatgruppe entlang der Kohlenstoffkette verteilt ist.

10 c) Tensidmischung von Olefinsulfonaten hergestellt durch Sulfonierung von Alkenen mit terminaler Doppelbindung (C₁₆H₃₂ und C₁₈H₃₆) und anschließender Neutralisation mit NaOH, Hauptprodukt sind ungesättigte aliphatische Sulfonate, wobei die Sulfonatgruppe am terminalen Kohlenstoffatom gebunden ist.

15 d) Mischung aus 4 Tensiden der allgemeinen Formel (I) mit unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl der Anteil von Tensiden der Formel (I) -jeweils bezogen auf den Rest R¹R²CH- mit 14 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 15 Kohlenstoffatomen bei 25-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 16 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-% und der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 17 Kohlenstoffatomen bei Mol.-% 10-20%, jeweils bezogen auf sämtliche Reste R¹R²CH- dieser 4 Tenside.

Wie in Beispiel 5 bei Verwendung des beanspruchten Tensides der Formel (I) zu sehen ist, lässt sich gegen Dekan eine ultraniedrige Grenzflächenspannung erreichen.

20 Bei den Vergleichsbeispielen liegt die Grenzflächenspannung immer höher.

Tabelle 2 Versuche mit Dekan

Bsp	C24C26C28-Guerbet- 7BuO-7 PO-10EO- SO ₄ Na ^{e)} : Aniontensid = 3 : 1	Tensid [%]	BDG [%]	Salz [%]	T _{opt} [°C]	SP*	IFT [mN/m]
6	Natriumsalz des sekun- dären Alkansulfonates- mit 14 bis 17 Kohlen- stoffatomen ^{d)}	0.4	2	4% NaCl	57	55.75	0,0001

e) Tenside der Formel (II) mit $R^3 = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $R^4 = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $n = 7$, $m = 7$, $l = 10$, $o = 0$, $Y^- = \text{SO}_4^-$ und $M^+ = \text{Na}^+$

- 5 d) Mischung aus 4 Tensiden der allgemeinen Formel (I) mit unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl der Anteil von Tensiden der Formel (I) -jeweils bezogen auf den Rest $R^1R^2\text{CH-}$ mit 14 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 15 Kohlenstoffatomen bei 25-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 16 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-% und der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 17 Kohlenstoffatomen bei Mol.-% 10-20%, jeweils bezogen auf sämtliche Reste $R^1R^2\text{CH-}$ dieser 4 Tenside.
- 10

Beispiel 6 zeigt, dass auch andere Tensidkombinationen von Tensid der Formel (I) und Formel (II) ultraniedrige Grenzflächenspannungen ergeben.

15

Es wurden zudem folgende Untersuchungen am Beispiel einer Lagerstätte mit schwerem Öl durchgeführt:

- das Rohöl weist ungefähr 16°API auf
- die Lagerstättentemperatur liegt bei ca. 20°C
- 20 - und das Reservoirwasser weist ca. 16100 ppm TDS (total dissolved salt) auf.

Zu einer Lösung enthaltend 12000 ppm NaCl und 4100 ppm NaHCO₃ wurden Na₂CO₃, Alkylethersulfat der Formel (II), Butyldiethylenglykol und 0.07% Sokalan® PA 20 (Polyacrylat Natriumsalz) gegeben. Diese Lösungen wurden mit beanspruchten Tensiden der Formel (I) sowie nicht-erfindungsgemäßen Aniontensiden wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, interne Olefinsulfonate oder Alkoholsulfat kombiniert. Neben der Löslichkeit der Tenside wurde die Grenzflächenspannung der Tensidformulierung gegenüber dem Rohöl vermessen. Die gesamte Tensidkonzentration sowie die Menge an Na₂CO₃ beziehen sich auf die Aktivsubstanz und sind in Gewichtsprozent der wässrigen Phase angegeben.

25

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

30

Tabelle 3 Versuche mit Rohöl

Bsp	Tensidformulierung	Na ₂ CO ₃	NaCl + NaHCO ₃	IFT bei 20°C	Löslich- keit im binären System bei 20°C
V7	0,08% C ₁₆ C ₁₈ -7BuO-7PO-10EO-Sulfat ^{f)} , 0,02% Petrostep S2 (internes Olefin-sulfonat der Firma Stepan) ^{b)} , 0,1% Butyldiethylenglykol, 0,07% Sokalan PA 20 ^{h)} , Rest Salzwasser siehe Spalte 2 und 3	0.25%	1.2% + 0.41%	0,0220 mN/m	klar
8	0,08% C ₁₆ C ₁₈ -7BuO-7PO-10EO-Sulfat ^{f)} , 0,02% C14C17-sekundäres Alkansulfonat Natriumsalz ^{d)} , 0,1% Butyldiethylenglykol, 0,07% Sokalan PA 20 ^{h)} , Rest Salzwasser siehe Spalte 2 und 3	0.25%	1.2% + 0.41%	0,0102 mN/m	klar
9	0,07% C ₁₆ C ₁₈ -7BuO-7PO-8EO-Sulfat ^{f)} , 0,03% C14C17-sekundäres Alkansulfonat Natriumsalz ^{d)} , 0,1% Butyldiethylenglykol, 0,07% Sokalan PA 20 ^{h)} , Rest Salzwasser siehe Spalte 2 und 3	0.25%	1.2% + 0.41%	0,0070 mN/m	klar

f) Tenside der Formel (II) mit R³ = n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃, R⁴ = H, n = 7, m = 7, l = 10, o = 0, Y⁻ = SO₄⁻ und M⁺ = Na⁺

5 g) Tenside der Formel (II) mit R³ = n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃, R⁴ = H, n = 7, m = 7, l = 8, o = 0, Y⁻ = SO₄⁻ und M⁺ = Na⁺

10 b) Petrostep S2, Tensidmischung von Olefinsulfonaten hergestellt durch Sulfonierung von Alkenen mit interner Doppelbindung (C₁₅H₃₀, C₁₆H₃₂, C₁₇H₃₄ und C₁₈H₃₆) und anschließender Neutralisation mit NaOH, Hauptprodukt sind ungesättigte aliphatische Sulfonate, wobei die Sulfonatgruppe entlang der Kohlenstoffkette verteilt ist.

15 d) Mischung aus 4 Tensiden der allgemeinen Formel (I) mit unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl der Anteil von Tensiden der Formel (I) -jeweils bezogen auf den Rest R¹R²CH- mit 14 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 15 Kohlenstoffatomen bei 25-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 16 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-% und der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 17 Kohlenstoffatomen bei Mol.-% 10-20%, jeweils bezogen auf sämtliche Reste R¹R²CH- dieser 4 Tenside.

h) Polyacrylsäure Natriumsalz

Wie man an den Beispielen 8 und 9 erkennen kann, lässt sich auch an einem schwierigen Rohöl (API-Grad unterhalb von 20°) mit Hilfe der beanspruchten Tenside eine niedrige Grenzflächenspannung erzielen, welche um den Faktor 2 bis 3 besser ist als bei Vergleichsbeispiel V7. Die Tensidlösung ist klar und erlaubt eine problemlose Injektion in ein poröses Gestein geeigneter Permeabilität.

Tabelle 4 Versuche mit Rohöl

Bsp	Tensidformulierung	Na ₂ CO ₃	NaCl + NaH CO ₃	IFT bei 20°C	Löslich- keit im binären System bei 20°C
V10	0,07% C ₃₂ C ₃₄ C ₃₆ -Guerbet-7BuO-7PO-10EO-Sulfat ⁱ⁾ , 0,03% Natriumdodecylsulfat, 0,1% Butyldiethylenglykol, 0,07% Sokalan PA 20 ^{h)} , Rest Salzwasser siehe Spalte 2 und 3	0.25%	1.2% + 0.41 %	0,2023 mN/m	klar
11	0,07% C ₃₂ C ₃₄ C ₃₆ -Guerbet-7BuO-7PO-10EO-Sulfat ⁱ⁾ , 0,03% C14C17-sekundäres Alkansulfonat Natriumsalz ^{d)} , 0,1% Butyldiethylenglykol, 0,07% Sokalan PA 20 ^{h)} , Rest Salzwasser siehe Spalte 2 und 3	0.25%	1.2% + 0.41 %	0,0653 mN/m	klar

i) Tenside der Formel (II) mit R³ = n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃, R⁴ = n-C₁₆H₃₃, n-C₁₈H₃₇, n = 7, m = 7, l = 10, o = 0, Y⁻ = SO₄⁻ und M⁺ = Na⁺

d) Mischung aus 4 Tensiden der allgemeinen Formel (I) mit unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl der Anteil von Tensiden der Formel (I) -jeweils bezogen auf den Rest R¹R²CH- mit 14 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 15 Kohlenstoffatomen bei 25-30 Mol.-%, der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 16 Kohlenstoffatomen bei 20-30 Mol.-% und der Anteil von Tensiden der Formel (I) mit 17 Kohlenstoffatomen bei Mol.-% 10-20%, jeweils bezogen auf sämtliche Reste R¹R²CH- dieser 4 Tenside.

h) Polyacrylsäure Natriumsalz

Wie man an dem Beispiel 11 erkennen kann, lässt sich auch an einem schwierigen Rohöl (API-Grad unterhalb von 20°) mit Hilfe der beanspruchten Tenside eine niedrige Grenzflächenspannung erzielen, welcher um den Faktor 3 besser ist als bei Vergleichsbeispiel V10. Die Tensidlösung ist klar und erlaubt eine problemlose Injektion in ein poröses Gestein geeigneter Permeabilität.

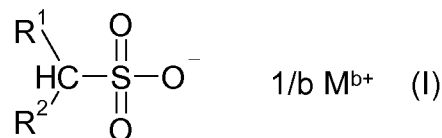
Tabelle 5 Versuche mit leichtem Rohöl unter hohen Salinitäten

Bsp	Tensidformulierung	NaCl	CaCl ₂	IFT bei 40°C	Löslich- keit im binären System bei 40°C
12	0,07% C ₁₆ C ₁₈ -3PO-10EO- CH ₂ CO ₂ Na, 0,03% C14C17-sekun- däres Alkansulfonat	13,5%	1,5%	0,0076 mN/m	ganz leicht streuend

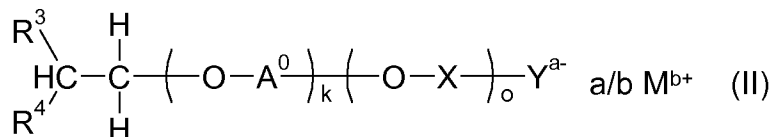
- 5 Wie man an dem Beispiel 12 der Tabelle 5 erkennen kann, lässt sich auch unter hohen Salinitäten von 150000 ppm TDS an einem einfachen Rohöl (API-Grad von 33°) mit Hilfe der beanspruchten Tenside eine niedrige Grenzflächenspannung von 0,007 mN/m erzielen. Die Tensidlösung ist ganz leicht streuend und erlaubt eine Injektion in ein poröses Gestein geeigneter Permeabilität.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erdölförderung, mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem eine wässrige Tensidformulierung enthaltend eine Tensidmischung zwecks Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf $< 0,1$ mN/m, durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte eingepresst und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischung mindestens ein sekundäres Alkansulfonat der allgemeinen Formel (I)



und mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel (II)



enthält, wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei der Rest R^1CHR^2 14 bis 17 Kohlenstoffatomen aufweist;

R^3 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und

R^4 für H oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei der Rest $\text{R}^3\text{R}^4\text{CHCH}_2$ 8 bis 44 Kohlenstoffatome aufweist;

jedes A^0 unabhängig für Ethylen, Propylen oder Butylen;

k für eine ganze Zahl von 1 bis 99,

X für eine verzweigte oder unverzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die mit einer OH-Gruppe substituiert sein kann;

o für 0 oder 1;

jedes M^{b+} unabhängig für ein Kation mit der Ladung b ;

Y^{a-} für eine Sulfatgruppe, Sulfonatgruppe, Carboxylatgruppe oder eine Phosphatgruppe;

b für 1, 2 oder 3 und

a für 1 oder 2 steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

5 R^3 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen, und
 R^4 für ein Wasserstoffatom steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

10 R^3 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 oder 12 Kohlenstoffatomen, und
 R^4 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 oder 14 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

15 R^3 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 oder 16 Kohlenstoffatomen, und
 20 R^4 für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 oder 18 Kohlenstoffatomen steht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in allgemeiner Formel (II) k eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 50 ist.

25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in allgemeiner Formel (II) $(OA^0)_k$ für n Butylen-, m Propylen- und l Ethylenoxygruppen steht, wobei $n + m + l = k$.

30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die n Butylen-, m Propylen- und l Ethylenoxygruppen zumindest teilweise blockweise angeordnet sind.

35 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend an den Rest $(R^3)(R^4)-CH-CH_2-$ in allgemeiner Formel (II) für $(OA^0)_k$ ein Butylenoxyblock mit n Butylenoxygruppen, gefolgt von einem Propylenoxyblock mit m Propylenoxygruppen und abschließend ein Ethylenoxyblock mit l Ethylenoxygruppen auftritt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass m für eine ganze Zahl von 4 bis 15 und l für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und n für 0 steht.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass m für eine ganze Zahl von 4 bis 15 und l für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und n für eine ganze Zahl von 1 bis 15 steht.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in allgemeiner Formel (II) der Rest $(OX)_oY^{a-}$ für $OS(O)_2O^-$, $OCH_2CH_2S(O)_2O^-$, $OCH_2CH(OH)CH_2S(O)_2O^-$, $O(CH_2)_3S(O)_2O^-$, $S(O)_2O^-$, $CH_2C(O)O^-$ oder für $CH_2CH(R')C(O)O^-$, wobei R' Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, steht.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Tensidformulierung neben der Tensidmischung noch mindestens ein Cosolvent ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butylmonoethylenglykol, Butyldiethylenglykol, Butyltriethylenglykol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, n-Pentanol und iso-Pentanol enthält.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Tensidformulierung neben der Tensidmischung noch mindestens ein basisches Salz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Silicate enthält.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Tensidformulierung neben der Tensidmischung noch mindestens einen Chelatbildner enthält.
- 30 15. Tensidmischung wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 angegeben.
16. Wässrige Tensidformulierung wie in einem der Ansprüche 1 bis 14 angegeben.
- 35 17. Verwendung einer wässrigen Tensidformulierung nach Anspruch 16 bei der Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/072171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K8/584 B01F17/00 C11D1/14 C11D1/29 C11D1/37
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K E21B B01F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/110503 A1 (BASF SE [DE]; BITTNER CHRISTIAN [DE]; OETTER GUENTER [DE]; TINSLEY JAC) 15 September 2011 (2011-09-15) cited in the application claim 1; tables 5-7; compound 2 -----	1-17
X	EP 0 302 404 A1 (HOECHST AG [DE]) 8 February 1989 (1989-02-08) claims 3,1; compound 8 -----	1,2,5-7, 11,15-17
X	US 2009/048137 A1 (LANG FRANK-PETER [DE]) 19 February 2009 (2009-02-19) paragraph [0119]; table 7 ----- -/--	15,16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2014

Date of mailing of the international search report

20/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Redecker, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/072171

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/084149 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; HIMMICH JOHANNES [DE]; WALTHER WOLFGANG [DE]) 28 June 2012 (2012-06-28) page 8, lines 7-13 page 9; compound 1 page 7; table A	15,16
X	----- WO 03/054125 A1 (HENKEL KGAA [DE]; MEINE GEORG [DE]; GIESEN BRIGITTE [DE]; MAKEDONSKI R) 3 July 2003 (2003-07-03) page 39	15,16
X	----- US 2008/070823 A1 (GORLIN PHILIP [US] ET AL) 20 March 2008 (2008-03-20) paragraph [0011]; table 1	15,16
A	----- US 2011/083847 A1 (BITTNER CHRISTIAN [DE] ET AL) 14 April 2011 (2011-04-14) paragraphs [0064] - [0066]; claims 1,7,9,19,0; table 1 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/072171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011110503 A1	15-09-2011	AR 080479 A1 AU 2011226215 A1 CA 2791119 A1 CN 102791824 A EP 2545136 A1 JP 2013528720 A KR 20130016266 A WO 2011110503 A1	11-04-2012 20-09-2012 15-09-2011 21-11-2012 16-01-2013 11-07-2013 14-02-2013 15-09-2011
EP 0302404 A1	08-02-1989	DE 3725938 A1 EP 0302404 A1 NO 883469 A	16-02-1989 08-02-1989 06-02-1989
US 2009048137 A1	19-02-2009	DE 102004051011 A1 EP 1805293 A1 JP 2008517119 A US 2009048137 A1 WO 2006042717 A1	23-06-2005 11-07-2007 22-05-2008 19-02-2009 27-04-2006
WO 2012084149 A1	28-06-2012	DE 102010055741 A1 EP 2655584 A1 US 2013310299 A1 WO 2012084149 A1	28-06-2012 30-10-2013 21-11-2013 28-06-2012
WO 03054125 A1	03-07-2003	AU 2002349056 A1 DE 10162649 A1 WO 03054125 A1	09-07-2003 10-07-2003 03-07-2003
US 2008070823 A1	20-03-2008	AU 2007294618 A1 CA 2662577 A1 DO P2007000094 A EP 2078069 A1 IL 196821 A NZ 574458 A PA 8746501 A1 US 2008070823 A1 US 2009163401 A1 UY 30335 A1 WO 2008033585 A1	20-03-2008 20-03-2008 30-04-2008 15-07-2009 30-09-2013 26-08-2011 16-12-2009 20-03-2008 25-06-2009 30-11-2007 20-03-2008
US 2011083847 A1	14-04-2011	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072171

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K8/584 B01F17/00 C11D1/14 C11D1/29 C11D1/37
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K E21B B01F C11D

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/110503 A1 (BASF SE [DE]; BITTNER CHRISTIAN [DE]; OETTER GUENTER [DE]; TINSLEY JAC) 15. September 2011 (2011-09-15) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Tabellen 5-7; Verbindung 2 -----	1-17
X	EP 0 302 404 A1 (HOECHST AG [DE]) 8. Februar 1989 (1989-02-08) Ansprüche 3,1; Verbindung 8 -----	1,2,5-7, 11,15-17
X	US 2009/048137 A1 (LANG FRANK-PETER [DE]) 19. Februar 2009 (2009-02-19) Absatz [0119]; Tabelle 7 ----- -/--	15,16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Redecker, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072171

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/084149 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; HIMMICH JOHANNES [DE]; WALTHER WOLFGANG [DE]) 28. Juni 2012 (2012-06-28) Seite 8, Zeilen 7-13 Seite 9; Verbindung 1 Seite 7; Tabelle A -----	15,16
X	WO 03/054125 A1 (HENKEL KGAA [DE]; MEINE GEORG [DE]; GIESEN BRIGITTE [DE]; MAKEDONSKI R) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Seite 39 -----	15,16
X	US 2008/070823 A1 (GORLIN PHILIP [US] ET AL) 20. März 2008 (2008-03-20) Absatz [0011]; Tabelle 1 -----	15,16
A	US 2011/083847 A1 (BITTNER CHRISTIAN [DE] ET AL) 14. April 2011 (2011-04-14) Absätze [0064] - [0066]; Ansprüche 1,7,9,19,0; Tabelle 1 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011110503 A1	15-09-2011	AR 080479 A1	11-04-2012
		AU 2011226215 A1	20-09-2012
		CA 2791119 A1	15-09-2011
		CN 102791824 A	21-11-2012
		EP 2545136 A1	16-01-2013
		JP 2013528720 A	11-07-2013
		KR 20130016266 A	14-02-2013
		WO 2011110503 A1	15-09-2011

EP 0302404 A1	08-02-1989	DE 3725938 A1	16-02-1989
		EP 0302404 A1	08-02-1989
		NO 883469 A	06-02-1989

US 2009048137 A1	19-02-2009	DE 102004051011 A1	23-06-2005
		EP 1805293 A1	11-07-2007
		JP 2008517119 A	22-05-2008
		US 2009048137 A1	19-02-2009
		WO 2006042717 A1	27-04-2006

WO 2012084149 A1	28-06-2012	DE 102010055741 A1	28-06-2012
		EP 2655584 A1	30-10-2013
		US 2013310299 A1	21-11-2013
		WO 2012084149 A1	28-06-2012

WO 03054125 A1	03-07-2003	AU 2002349056 A1	09-07-2003
		DE 10162649 A1	10-07-2003
		WO 03054125 A1	03-07-2003

US 2008070823 A1	20-03-2008	AU 2007294618 A1	20-03-2008
		CA 2662577 A1	20-03-2008
		DO P2007000094 A	30-04-2008
		EP 2078069 A1	15-07-2009
		IL 196821 A	30-09-2013
		NZ 574458 A	26-08-2011
		PA 8746501 A1	16-12-2009
		US 2008070823 A1	20-03-2008
		US 2009163401 A1	25-06-2009
		UY 30335 A1	30-11-2007
		WO 2008033585 A1	20-03-2008

US 2011083847 A1	14-04-2011	KEINE	
