



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95117333.2

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996 年 7 月 3 日

E21B 43/22

[22]申请日 95.9.28

[30]优先权

[32]94.9.29 [33]DE[31]P4434880.0

[71]申请人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72]发明人 威利巴德·伯格 彼德·休伯
皮奥特·梅希克夫 谢尔盖·古塞夫
弗拉基米尔·V·马扎耶夫
雅罗斯洛夫·G·科瓦尔

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 刘国平

C09K 7/02 B01F 17/00

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 提取原油的方法

[57]摘要

在本发明的方法中，借助于如下组分的乳液，从含原油的油层中提取原油，A) 100 重量份有机多分子硅醚，B) 10—100 重量份表面活性剂，C) 水。

权 利 要 求 书

1、一种从含原油的油层中提取原油的方法，其中，使用了包含如下组份的乳液：

A) 100 重量份有机多分子硅醚；

B) 10 - 100 重量份表面活性剂，

C) 水。

2、如权利要求1 所述的方法，其中有机多分子硅醚 (A) 由通式 (I) - (VII) 的单元构成：



其中：

R 表示具有1 - 18 个碳原子的一价烃基，该烃基被卤原子，氰基，氨基，烷基氨基，季铵，巯基，环氧基，酞基，羧酸根合，磺酸根合，硫酸根合，磷酸根合，异氰酸根合或聚氧化烯基团取代或未取代，

R' 表示具有1 - 30 个碳原子和氢原子的一价烃基，该烃基被卤原子，氰基，氨基，烷基氨基，季铵，巯基，环氧基，酞基，羧酸根合，磺酸根合，硫酸根合，磷酸根合，异氰酸根合或聚氧化烯基团取代或未取代。

3、如权利要求1 或2 所述的方法，其中所用的表面活性剂为烷基硫酸盐、磺酸盐，烷基聚乙二醇醚，烷

芳基聚乙二醇醚，环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物。

4、如权利要求1-3所述的方法，其中，每100重量份有机多分子硅醚（A）使用30-80重量份表面活性剂（B）。

提取原油的方法

本发明涉及使用有机多分子硅醚乳液从含原油的油层中提取原油的方法。

在绝大多数含原油的油层中，由于在油层中的压力占优势，因此原油从钻孔中压出。如果自然压力不足以回收原油的话，向油层中泵入辅助配合剂，如水，水/表面活性剂混合物或气体，以增加压力和/或从载油层中替换出原油。

US - A - 4 , 1 9 7 , 9 1 2 披露了一种从含原油的油层中提取原油的方法，其中，将有机硅氧烷溶解或分散在烃中，并将该溶液或分散体泵入钻孔中，以增加收率。由于适合的烃的低闪点和低蒸汽压，因此在钻孔中使用大量烃是非常危险的。在广阔的油层和低原油含量的油层的情况下，所要使用的烃量是不经济的。

此外，已描述了若干个从含原油的油层中提取原油的方法，其中，为了在油层中形成表面活性剂溶液前沿，将表面活性剂水溶液注入到注射井中，该溶液前沿将原油向着产油井的方向推进。在该过程中形成的水、表面活性剂和原油的混合物通过产油井提取出。这样的方法描述于US - A - 4 , 2 9 6 , 8 1 2 中。该表面活性剂水溶液含有其浓度远远低于表面活性剂浓度的二氧化硅/二烷基硅氧烷。US - A - 4 , 2 3 0 , 1 8 2 披露了类似的方法，其中，注射含表面活性剂的流体，该流体含有含表面活性剂的水相和至多含1 5 % (重量)油溶硅化合物的不连续的烃相。

然而，在上述的方法中，原油的置换效率不能令人满意。原油的置换效率表明了从地层中置换和提取的原油与地层中所含原油总量的比例。

实际上，油层包含对表面活性剂水溶液有不同渗透性的一些层。表面活性剂溶液前沿不能形成，取而代之的是，大量表面活性剂溶液通过更易渗透的层迅速流至产油井。结果提取的水、表面活性剂和原油的混合物的原油含量常常低得在经济上无进一步处理的意义。

因此，本发明的目的是提供一种从含原油的油层中提取原油的方法，该方法具有高的原油置换效率和提取的混合物的高原油含量。

本发明涉及从含原油的油层中提取原油的方法，其中使用含如下组分的乳液：

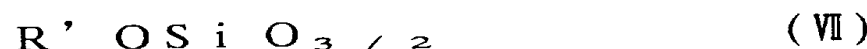
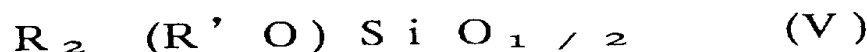
- A) 1 0 0 重量份有机多分子硅醚，
- B) 1 0 - 1 0 0 重量份表面活性剂，
- C) 水。

在本发明的方法中，所使用的表面活性剂 (B) 的量仅仅足以保持有机多分子硅醚 (A) 以及，如果合适的话，添加剂 (D) 于乳液中。

有机多分子硅醚 (A) 有低的表面张力，在含原油的油层的岩石中有良好的扩散性，对含原油的地层有良好的湿润性，对于存在于油层中的成形物、原油和在提取中使用的材料呈化学惰性。该有机多分子硅醚 (A) 还能对原油的处理过程起有益的作用，例如抑制泡沫的作用。特别是，有机多分子硅醚 (A) 在 7 0 °C 是热稳定的，这比油层中常用的温度如 W a s t e r n S i b e r i a 的油田中的温度高得多。

优选有机多分子硅醚 (A) 由下面通式 (I) - (

Ⅶ) 的单元构成:



其中:

R 表示具有1 - 18 个碳原子的一价烃基, 该烃基被卤原子, 氰基, 氨基, 烷基氨基, 季铵, 巯基, 环氧基, 酞基, 羧酸根合, 磺酸根合, 硫酸根合, 磷酸根合, 异氰酸根合或聚氧化烯基团取代或未取代,

R' 表示具有1 - 30 个碳原子和氢原子的一价烃基, 该烃基被卤原子, 氰基, 氨基, 烷基氨基, 季铵, 巯基, 环氧基, 酞基, 羧酸根合, 磺酸根合, 硫酸根合, 磷酸根合, 异氰酸根合或聚氧化烯基团取代或未取代。

烃基R 和R' 的例子有烷基, 如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 新戊基和叔戊基; 己基如正己基; 庚基如正庚基; 辛基, 如正辛基和异辛基如2, 2, 4 - 三甲基戊基; 壬基如正壬基; 癸基如正癸基; 十二烷基如正十二烷基; 十八烷基如正十八烷基; 链烯基, 如乙烯基, 烯丙基和5 - 己烯 - 1 - 基; 环烷基, 如环戊基, 环己基和环庚基和甲基环己基; 芳基, 如苯基, 萘基, 蒽基和菲基; 烷芳基, 如邻 -、间 -、对 - 甲苯基, 二甲苯基和乙苯基; 芳烷基, 如苄基, α - 和 β - 苯乙基。

取代的基团R 和R' 的例子是氰烷基, 如 β - 氰乙

基，和被氟、氯或溴原子卤化的烃基，例如卤代烷基，如3，3，3-三氟正丙基，2，2，2，2'，2'，2'，-六氟异丙基，七氟异丙基，和卤代芳基，如邻-、间-和对-氯苯基。

优选至少90%（摩尔）的R基为甲基、乙基或苯基，特别是甲基。

被聚氧化烯基团取代的基团R和R'的例子是通式（VIII）的基团，



式中：

R¹ 表示二价C₁-C₆的亚烷基，

R² 表示氢原子或一价C₁-C₆烃基，

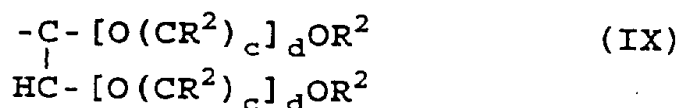
c 表示0，1，2，3，4或5，优选2或3，

d 表示1-100的整数，优选1-10。

二价基团R¹的例子为饱和的直链或支链亚烷基或环亚烷基基团，如亚甲基和亚乙基基团和1，2-亚丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基，2-甲基亚丙基和环亚己基基团，或不饱和的亚烷基基团，如1，3-亚丙烯基和亚己烯基基团。

一价基团R²的例子是上述R和R'的例子所列出的。

被聚氧化烯基团取代的基团R和R'的进一步的例子为通式（IX）的基团，



式中R²，c和d如上述通式（VIII）的定义。

优选至多5%（摩尔）的有机多分子硅醚（A）单

元为通式 (V) - (VII)。

优选有机多分子硅醚 (A) 含有至少50% (重量)、特别是至少80% (重量) 的有机多分子硅醚 (A1), A1 至少含90% (摩尔)、特别是95% (摩尔) 的通式 (II) 的单元, 优选剩下单元的至少50% (摩尔) 为通式 (I) 和 (V)。另外还优选的是, 25 °C 时有机多分子硅醚 (A1) 的平均粘度为50 - 500, 000 mPa · s, 特别是350 - 60, 000 mPa · s。

优选有机多分子硅醚 (A) 含有至少0.5% (重量)、特别是至少1% (重量), 和优选至多20% (重量) 的有机多分子硅醚树脂 (A2), A2 至少含90% (摩尔)、特别是95% (摩尔) 的通式 (I),

(IV) 和 (V) 的单元。例如, 有机多分子硅醚树脂 (A2) 在室温可是固体, 并且每单位量的通式 (IV) 可以有0.25 - 1.25 单位量的通式 (I)。

这些优选的有机多分子硅醚树脂 (A2) 可含有由其制备产生的、总共至多5% (重量) 的Si - 键合的烷氧基基团或羟基。有机多分子硅醚树脂 (A2) 通常与聚二甲基硅氧烷不是完全可混溶的。

尽管在通式 (I) - (III) 中没有指出, 但是某些基团R 可通过氢原子直接键合至硅原子上而替代。然而这不是优选的。

优选表面活性剂 (B) 从下面的表面活性剂中选择:

1、例如具有8 - 18 个碳原子链长的烷基硫酸盐, 在疏水基中有8 - 18 个碳原子并且有1 - 40 个环氧乙烷 (EO) 或环氧丙烷 (PO) 单元的烷基醚硫酸盐。

2、磺酸盐，例如，具有8 - 18个碳原子的烷基磺酸盐，具有8 - 18个碳原子的烷芳基磺酸盐，磺基丁二酸与具有4 - 15个碳原子的一元醇或烷基苯酚的酯和半酯；如果合适的话，这些醇或烷基苯酚还能与1 - 40个E O单元进行乙氧基化反应。

3、在烷基、芳基、烷芳基或芳烷基中有8 - 20个碳原子并有1 - 40个E O或P O单元的羧酸和聚（亚烷基二醇）醚羧酸的碱金属盐和铵盐。

4、磷酸的偏酯和它们的碱金属盐和铵盐，例如，在有机基团中有8 - 20个碳原子的烷基磷酸盐和烷芳基磷酸盐；在烷基基团或烷芳基基团中有8 - 20个碳原子并有1 - 40个E O单元的烷基醚磷酸盐或烷芳基醚磷酸盐。

5、优选有2 - 40个E O单元和4 - 20个碳原子的烷基基团的烷基聚乙二醇醚。

6、有2 - 40个E O单元并在烷基和芳基基团中有8 - 20个碳原子的烷芳基聚乙二醇醚。

7、具有8 - 40个E O或P O单元的环氧乙烷/环氧丙烷（E O / P O）-嵌段共聚物。

8、有6 - 24个碳原子和2 - 40个E O单元的脂肪酸聚乙二醇酯。

9、通式R'' - O - Z。的烷基聚苷，式中R''表示直链或支链，饱和或不饱和的平均含8 - 24个碳原子的烷基基团，Z。表示平均o = 1 - 10个己糖或戊糖单元或它们的混合物的低聚苷基团。

10、具有烷氧基基团，至多24个碳原子和/或至多40个E O和/或P O基团的含极性基团的线性有机多分子硅醚。

1 1、 C_{8-24} 的伯、仲和叔脂肪胺与乙酸、硫酸、盐酸和磷酸的盐。

1 2、其烷基有6 - 24 个碳原子的甲基烷基季铵盐和甲基烷基苄基季铵盐，特别是卤化物，硫酸盐，磷酸盐，乙酸盐和氢氧化物。

1 3、其烷基链至多有18 个碳原子，特别是以其卤化物，硫酸盐，磷酸盐和乙酸盐形式的烷基吡啶𬝓盐，烷基咪唑𬝓盐和烷基噁唑𬝓盐。

可以使用单一的表面活性剂，也可以使用多种表面活性剂的混合物。

特别优选的表面活性剂是上面列出的1，2，5，6，7 和8，特别是1，2，6 和7。

优选每100 重量份有机多分子硅醚 (A) 使用30 - 80 重量份表面活性剂 (B)。

作为添加剂 (D)，该乳液可含有例如填料，杀真菌剂，杀细菌剂，杀藻剂，生物杀伤剂，芳香化合物，腐蚀抑制剂，以及虽然不是优选的有机溶剂。

填料的例子为亲水和疏水的硅、镁或锌的氧化物，在任何情况下，这些氧化物优选具有至少 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的表面积；原子序数为12 - 30、根据门捷列夫元素周期表第II 或第III 族的元素与每分子有12 - 22 碳原子的脂族一元羧酸或羟基羧酸的盐，如硬脂酸钙或12 - 羟基硬脂酸钙。在乳液中填料的进一步的例子是硬脂酸锂，硅酸镁，硅酸铝镁。特别优选热解产生的或沉淀的，特别是疏水化的表面积至少为 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ (高度分散的硅酸) 的二氧化硅。

乳液可含有一种填料或至少两种不同种类填料的混合物。优选每100 重量份有机多分子硅醚 (A) 含至

多20重量份特别是2-8重量份的填料。

乳液可含有少量有机溶剂，这是由于它们的制备所造成的。特别是在有机多分子硅醚树脂的制备中，经常使用有机溶剂。如果乳液含有有机溶剂，它们的含量以100重量份有机多分子硅醚(A)计优选至多15重量份，特别是至多1重量份。

每100重量份有机多分子硅醚(A)的填料用量优选至多20重量份，特别是2-8重量份。

用任何希望的顺序，通过将它们的组份混合可制得乳液。

乳液中有机多分子硅醚(A)，表面活性剂(B)以及如果合适的话还有添加剂(D)的总量以乳液的重量为准优选为0.01-2% (重量)，特别是0.05-1% (重量)。

在下面的例子中，除非另有说明，

- a) 所有的用量均为重量；
- b) 所有的压力均为0.10 MPa (绝对)
- c) 所有的温度均为20 °C。

实施例1

根据Western Siberia的Tyumen处的油田的载油岩层的不同渗透性的两个地壳岩芯的层模型，描述本发明的方法。

渗透性被定义为在确定的压力梯度的试验下，确定的气体体积通过岩芯试样的过滤时间。

用具有不同成份岩芯的地壳材料装填两个等长和等直径的柱。然后对每个柱测定基于气体(绝对渗透性)的渗透性。通过分接至两柱的入口管添加液体。两个柱

的末端合并成一个出口管。在两个柱的两端均装有测量流速的装置。对于55 °C的温度，该模型是热稳定的。实验在10 MPa 下进行。

首先用水将两柱饱和。

然后用上述Tyumen 处油田的原油将两柱饱和。为此，需要两倍于孔积量的层模型。然后再用水冲洗两个柱。当从出口管中流出的实际上是纯净的水时，测定两柱中流速比率，该比率越接近1，原油的收率越高。

测量从岩石中置换出的原油的比例，并与饱和两柱起始所需的原油量比较。原油置换效率表明了从岩石中置换出的原油与含在岩石中总原油相比的比例。取饱和岩石所需的原油量为100 %。

然后，首先通过柱冲洗20 %孔积的活性化合物，然后冲洗水，直至流出实际上纯水。

再次测定两柱中流速的比率。

测量从岩石中另外置换的原油比例，计以原油置换效率的增加，并加至上述原油置换效率中。

为了进一步用不同的活性化合物进行试验，用新的岩料填充两个柱。

活性化合物溶液的组成：

活性化合物溶液a 为

Extract 700 的2.5 %的水稀释液，得自Wacker-Chemie GmbH, Munich 的聚硅氧烷乳液。

Extract 700 含有：

— 9.5 %的有机多分子硅醚；其成分为：

粘度为350 Pa · s 的聚二甲硅氧烷

由 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的树脂

α , ω -烷氧基官能的硅油

--7 % 的下述成分的 非离子表面活性剂
(NOAS) :

4 % 的多元醇与脂肪酸的酯的混合物,

3 % 的乙氧基化脂肪醇;

--0.5 % 的高度分散的硅酸,

--83 % 的水。

因此得到了有机多分子硅醚与NOAS 的比率为9.5 : 7 = 1.36。

活性化合物溶液b 含有:

1.25 % 的Extract 700 (参见上述),

0.3 % 的WOF P-100, 得自Buna 的乙氧基化的烷基苯酚。

因此计算出有机多分子硅醚/ NOAS 的比率为0.31。

活性化合物溶液c 含有:

0.25 % 的Extract 700 (参见上述)

0.40 % 的WOF P-100。

因此计算出有机多分子硅醚/ NOAS 的比率为0.06。

结果列于下表1 中:

用原油饱和前		表1 活性化合物溶液注射前		
试验	岩石试样的 渗透性比率	流速比	原油的置 换效率 (%)	活性化合 物溶液中 硅氧烷/ NOAS比率
a	2.93	3.68	51.6	1.36
b	3.06	4.25	54.9	0.31
c	2.90	3.50	53.7	0.06

在注射活性化合物溶液后

试验	流速比	原油置换 效率 (%)	置换效率的增加 (%)
a	1.50	80.4	28.8
b	2.91	69.0	14.1
c	3.09	63.4	9.7

实施例2

在N e f t e y u g a n s k 的Y u z h n o - B a l y k s k o y e 油田的油层上进行实际的试验, 通过四口注射井, 将W a c k e r 产品的E x t r a c t 7 0 0 泵入载油层A S ₅₋₆。通过二十口产油井提取出原油。

为了该试验, 利用4 天的时间将1 3 . 5 吨1 : 4 0 稀释的E x t r a c t 7 0 0 泵入四口压力井中。因此E x t r a c t 7 0 0 稀释的总量为5 4 0 m³。然后连续向压力井中加水。在八个月内另外提取了1

3 4 0 0 吨原油，即每吨E x t r a c t 7 0 0 最多
能另外地提取1 1 4 0 吨原油。