

Harmadlagos kőolaj-kitermelésre alkalmas tenzidek kiválasztási módszerei

Screening Methods of Surfactants for Tertiary Oil Recovery

Metode de selecție a tenzidelor utilizabile în exploatarea terțiera al țiteiului

NAGY Roland¹, SALLAI Rubina¹, Dr. BARTHA László¹, Vágó Árpád²

¹Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék, Veszprém, Egyetem u. 10, Magyarország

²MOL Nyrt. ÚT IMA, Budapest Októberhuszonharmadika u. 6., Magyarország

ABSTRACT

The vegetable based surfactants are widely used in several industries. The importance of the tertiary oil recovery (EOR) is growing in the petroleum industry, where the application of nonionic surfactants is becoming common. Only 30-60% of the oil content from the reservoir can be produced by using primary and secondary oil recovery methods. The chemical EOR technology has developed for increasing the efficiency of the oil recovery. There is a productive research for years at the University of Pannonia, Institute of Chemical and Process Engineering, Department of MOL - Hydrocarbon and Coal Processing in the aim to use some new surfactant types for EOR utilization. In the research work the elaboration of the performance test methods of the own-developed surfactant properties is a relevant task.

ÖSSZEFOGLALÓ

A növényi olaj alapú nemionos tenzidek ma már a különféle iparágak széles körben alkalmazott vegyületei. A kőolajiparban egyre nagyobb jelentőséggel bíró harmadlagos kőolaj-kitermelésben (EOR) is terjed a nemionos felületaktív anyagok használata. Az elsődleges és másodlagos kőolaj-kitermelési eljárások esetén a felszínre hozható kőolajmennyiség a tároló olajtartalmának legfeljebb 30-60%-a. A kitermelési hatásfok növelése céljából fejlesztették ki a kémiai kizsorításon alapuló harmadlagos eljárást. A Pannon Egyetem Vegyész-mérnöki és Folyamatmérnöki Intézetének MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén évek óta intenzív kutatás folyik új EOR célú tenzidek kifejlesztése céljából. Ennek keretében, a saját fejlesztésű tenzidek minősítésére alkalmas vizsgálati módszereket dolgoztuk ki.

Kulcsszavak: nemionos tenzid, kémiai elárasztáson alapuló harmadlagos kőolaj-kitermelés, tenzidminősítés, módszerkidolgozás

1. BEVEZETÉS

Az ásványolajipar számára a növényi olaj alapú emulgeátorok alkalmazása perspektivikus lehetőséget jelent a természetben könnyen lebomló tenzidelegyek és új, környezetbarát technológiák kifejlesztésére. A nemionos tenzidek egyik kiemelt fontosságú tulajdonságának a vízben illetve olajban való korlátozott oldhatóság tekinthető, amelyet mindig a felhasználási célnak megfelelően szükséges beállítani [1.]. A növényi olaj alapú nemionos tenzideknek számos előnyük mellett jelentős hátrányuk, hogy az alapanyagaikként felhasznált növényolajok, vagy az azokból nyert zsírsavak, illetve észterei sokkomponensűek és összetételük nagymértékben függ az előállításuk változó összetételű alapanyagától, a növényolajtól és annak tisztítási technológiájától. A szintézisük során az átalakulatlanul maradt komponensek, illetve a keletkező melléktermékek jelenléte szintén érzékenyen befolyásolják a tenzid oldhatóságát. Így a fő hatóanyag melletti komponensek koncentrációját és hatásait elengedhetetlen figyelembe venni az oldhatósággal összefüggő felhasználási tulajdonságok vizsgálatakor. Fontos a tenzid emulgeáló kapacitása illetve az olajkimosó hatása is, amelyek az alkalmazott kőolaj-kitermelési mód (EOR) eredményessége szempontjából nélkülözhetetlenek [2.]. A szakirodalmi adatok azonban a kedvező molekulaszervezeteket és e hatá-

sok célszerű arányait illetően nagyon hiányosak, és a gyakorlati feladatok mai igényeknek megfelelő színvonalú megoldását nem teszik lehetővé. Emiatt szükségessé vált a tenzidek jellemzésére alkalmas eddiginél pontosabb hatásvizsgálati módszerek kidolgozása.

Az elmúlt 10 év szakirodalmát áttekintve megállapítottuk, hogy a tenzides kőolaj-kitermelési módszer kémiai hátterével széles körben foglalkoznak, áttekintést adnak a kőolaj és az áramló közeg közötti határfelületi feszültség csökkentéséről, a kitermelési határfokról, vagy a maradékolaj mobilizálásáról. Általános tapasztalatként értékelhető, hogy a kitermeléshez alkalmazott tenzidösszetétel és a technológiai rendszer optimumának becslése és meghatározása alkalmával mindig figyelembe kell venni a gazdasági és a speciális tárolórétegbeli körülményeket [6.]. Fontos megemlíteni, hogy az EOR szakirodalom jelentős része kizárólag a tenzidek által csökkentett kőolaj-víz határfelületi feszültség (IFT) mérésére támaszkodik [2., 3., 4.].

YeSung és SungNan anionos tenzidként alkil-benzolszulfonsav és szekunder-alkán-benzolszulfonsav származékokat alkalmazott. Az anionos tenzid mellett nemionos tenzidet vagy oldószert illetve oldószereket is használtak, amelyekkel ultra alacsony ($<10^{-2}$ mN/m) határfelületi feszültséget lehetett elérni [5.].

Berger egy újszerű kőolajkinyerési technológiát ismertetett. Az általa felhasznált tenzidelegy alkohol-éter-szulfonát alkáli fém vagy ammónium só származékait tartalmazza, melyeket telítetlen alkohol éterekből állított elő. Emellett még telítetlen alkoxilált alkoholt és változó összetételű etilén-oxidot, propilén-oxidot és butilén-oxidot is tartalmazott, amelyek arányainak jó megválasztásával a határfelületi tulajdonságok kedvezően alakultak ki különböző kőolajok és különböző közetek esetén [6.].

Az új, EOR célú tenzidek kifejlesztési költségeinek csökkentése céljából a saját fejlesztésű kísérleti termékek minősítésére alkalmas vizsgálati módszerek kidolgozása is szükségessé vált.

Célunk a különböző összetételű tenzidek minősítésére alkalmas, ún. szelekciós módszerek kiválasztása és felhasználási lehetőségeinek vizsgálata volt. Emellett az ismertetett módszerekkel a felületaktív tulajdonságok és a tenzidek összetétele közötti összefüggéseket is tanulmányozni kívántuk.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A méréseink során a Pannon Egyetemen kifejlesztett anionos gemini tenzideket illetve újonnan szintetizált nemionos, változó komponens összetételű zsírsav-poliol észter típusú tenzideket használtunk fel. A méréseinkhez egy kereskedelmi forgalomban kapható, poliakrilamid típusú folyásmódosító polimert is alkalmaztunk. Az előállított tenzidkompozíciók összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: Tenzidkompozíciók összetétele

Kompozíció jele	ST-jelű kompozíció sorozat	SM-jelű kompozíció sorozat
Komponensek	Komponensarány, %	
MOLANIONIC	55	60
PENONIONIC I	25	40
PENONIONIC II	20	-

Az ST és SM jelű tenzidkompozíciókat 15 g/dm^3 , a folyásmódosító polimert pedig 1 g/dm^3 koncentrációban alkalmaztunk. A polimert és tenzideket tartalmazó oldatokat az Algyő-2 jelű kőolajtermelő mezőből származó szűrt rétegvízből készítettük. A PENONIONIC I jelű, zsírsav-észter típusú tenzid sorozat, monoészter tartalma 80 és 98% közötti volt. A kőolajat emulgeáló hatás vizsgálatára egy algyői kőolajmezőből származó, a 2. táblázatban feltüntetett tulajdonságú, paraffinbázisú modell kőolajat használtunk.

2. táblázat: A vizsgálatához alkalmazott kőolaj (Algyő)

Jellemző	Az algyői kőolaj minta jele
	ALG 892/A2
Sűrűség, kg/m^3	830,8
Szín, ASTM	8
DV 20°C, mPas	92,9
DV 80°C, mPas	19,3
Víztartalom, % (Marcusson)	0,05
VK 40°C, mm^2/s	4,92

Vizsgálatainkhoz a későbbi mezőkísérlet elvégzéséhez kijelölt tárolóból származó, valódi rétegvizet használtunk fel.

3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Az EOR célra előállított tenzidek minősítését számos laboratóriumi vizsgálat adatai alapján végeztük. Ezek közül a teljesség igénye nélkül, az EOR technológia szempontjából legfontosabb felületaktív tulajdonságokat ismertetjük.

3.1. Emulgeáló hatás vizsgálata

A vizsgálat azon alapul, hogy a vizsgálandó kőolajat és a kísérleti tenzidet tartalmazó, beállított pH-jú rétegvizes oldat azonos térfogatú mennyiségét összemérjük, a fázisokat összerázzuk, majd ülepités után mérjük a kialakult fázisok térfogati megoszlását, illetve hőkezeléseket követően a térfogatarányok ismételt mérésével meghatározzuk az emulzió termikus stabilitását.

A vizsgálati eljárás során a 10 cm^3 térfogatú 15 g/dm^3 emulgeátor elegyet tartalmazó vizes oldatot és a 10 cm^3 modell olajat egymás után bemérjük a mérőhengerbe. A folyadék keveréket szobahőmérsékleten 7 teljes ciklusú fordítással összerázzuk. A vizes és az emulziós fázis térfogati arányára vonatkozó mérési adatokat a teljes térfogatra vonatkoztatott folyadék térfogat %-ában adjuk meg. A méréseket 25 és 90°C -on, 0-48 óra ülepitési időtartamban végezzük. A párhuzamos mérések között megengedett legnagyobb eltérés: $\pm 2\%$.

3.2. Olajkimosó hatás vékonyréteg kromatográfiás (VRK) meghatározása

A mérés végrehajtása során a vizsgálandó kőolaj meghatározott mennyiségét egy üveglapra előzetesen modell kőzetporból elkészített kromatográfiás rétegre cseppentjük, majd a kőolajtárolóban lévő víznek megfelelő összetételű, az emulgeátor elegyet 15 g/dm^3 koncentrációban tartalmazó, algyői rétegvízben futtatjuk. A kőolajfolt felső szélének a cseppentés középpontjától mért elmozdulásának távolságát mm egységben határozzuk meg.

A vizsgálati eljárás előkészítéseként először a vékonyréteget állítjuk elő. A tiszta, száraz üveglapot az előzőleg 4-5 percig erőteljesen összerázott modell kőzetörleményt tartalmazó kloroformos szuszpenzióba mártjuk (100 g rétegeképzőhöz $60\text{--}65\text{ cm}^3$ kloroformot adunk), és 20 percig hagyjuk száradni a réteget. Ezután az üveglap aljától 2 cm -re felcseppentünk $4\text{ }\mu\text{l}$ kőolajat. Az olajfolt szétterülése és 30 perces száradása után mm-ben mérjük a folt futtatás irányába eső sugarát. Mindig frissen készített lemezzel dolgozunk, mert a réteg akkor a legaktívabb.

A 15 g/dm^3 tenzidet tartalmazó modell rétegvízből 15 cm^3 -t a henger alakú vizsgálócsőbe bemérünk, az üveglapot behelyezzük, majd a kémcsövet alufóliával lezárjuk. 80°C -os szárítószekrényben, 3 óra időtartamú futtatás után a lemezt kivesszük a kémcsőből és megmérjük a cseppentés helye és az olajfolt széle közötti távolságot. A mért elmozdulásokat mm mértékegységekben adjuk meg, és a párhuzamos mérések közötti különbségek nem haladhatják meg az átlagértékre vonatkoztatott $\pm 10\%$ -ot.

3.3. Határfelületi feszültség (IFT) mérés

A víz-olaj határfelületi feszültség meghatározásának egyik lehetősége az ún. forgócsepp módszer (spinning drop method). A mérést egy forgó vízszintes hengerben végzik, ami a sűrű folyadékot tartalmazza. Amíg a henger forgása centrifugális erőt fejt ki annak falára, a kisebb sűrűségű folyadék (olaj) cseppjei elnyúlt formában deformálódnak. Ez a deformáció akkor szűnik meg, ha a határfelületi feszültség és a centrifugális erők kiegyenlítődnek. Az egyensúlyi helyzetben a két folyadék közötti felületi feszültség a csepp formájából számítható ki. A módszer elvégzésére alkalmas eszközt forgócsepp tenziométernek nevezik.

Az 1-5% tenzidkoncentráció-tartományban végzett párhuzamos mérések közötti különbségek nem haladhatják meg az átlagértékre vonatkoztatott $\pm 5\%$ -ot.

3.4. Kőolaj-kiszorítási modell kísérlet

A kőolaj-kiszorítási vagy elárasztási kísérleti eljárás alapja, hogy a tenzid megváltoztatja a kontaktszöveget az olaj-víz határfelületen, és ezáltal a vizes rendszerben is képes a magmintán kötődött és vízzel már nem eltávolítható kőolaj kiszorítására. A mérést egy automatizált kiszorító berendezésen végzik, amelynek során egy kőolajat is tartalmazó tárolóközetből nyert magmintába sajtolnak be rétegvizet és rétegvizes polimer-tenzid elegyet meghatározott program szerint. A kísérlet útján megállapítható a besajtolt folyadék által nyerhető többletolaj-kinyerés. A gyakorlati adatok szerint a gazdaságilag is jelentős többletolaj-kinyerés a laboratóriumi adatok tartományában 20% feletti értékek esetén valószínűsíthető.

4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

Méréseink során az *1. táblázat* szerinti összetételű, két különböző típusú, egy kétkomponensű (SM jelű) és egy háromkomponensű (ST jelű) tenzidkompozíciót vizsgáltunk. A vizsgált kompozíciók mintasorozatát úgy állítottuk össze, hogy a nemionos tenzid komponensük kémiai összetételében a felületaktív tulajdonságokat domináns mértékben hordozó zsírsav-monoészter tartalom viszonylag jelentős arányban (88-97%-ban) volt jelen.

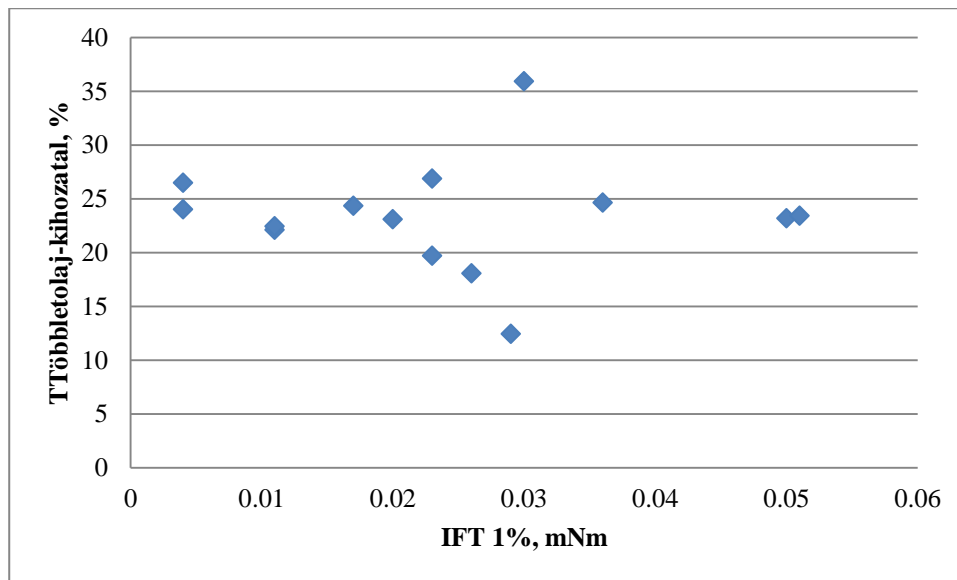
4.1. SM és ST jelű tenzidkompozíciók vizsgálata

A folyásmódosító polimert és a különböző komponens-összetételű nemionos tenzidet is tartalmazó kompozíciók vizes oldatainak gyakorlati felhasználási hőmérséklete 80-100 °C közötti. Ezért az SM és ST jelű tenzidek hatásvizsgálatait 80 °C-on végeztük, a mérési adatokat pedig a *3. táblázatban* foglaltuk össze.

3. táblázat: Tenzid- és polimer elegyeit tartalmazó oldatok vizsgálati adatai

	PENONIONIC I jelű nemionos tenzidkompozíció		IFT, mNm 1%	EH 1h, 80°C, %	VRK mm	Többletolaj- kinyerés %
	Monoészter, %	Diészter, %				
SM-1	88,2	4,1	0,03	100	25	35,9
SM-2	97,0	2,5	0,05	97,5	20	23,2
SM-3	81,9	16,9	0,029	10	15	12,5
SM-4	86,0	13,4	0,023	10	21	19,7
SM-5	78,9	15,1	0,039	50	16	-
SM-6	86,4	12,2	0,045	12,5	19	-
SM-7	97,0	2,5	0,051	95	14	23,4
SM-8	97,0	2,5	0,036	85	15	24,6
SM-9	97,0	2,5	0,023	40	16	26,9
ST-1	97,0	2,5	0,004	90	16	24,0
ST-2	97,0	2,5	0,026	97,5	9	18,1
ST-3	88,2	4,1	0,011	95	25	22,1
ST-4	88,2	4,1	0,02	97,5	26	23,1
ST-5	88,2	4,1	0,011	92	22	22,5
ST-6	86,4	12,2	0,017	80	14	24,4
ST-7	97,0	2,5	0,004	94	25	26,5

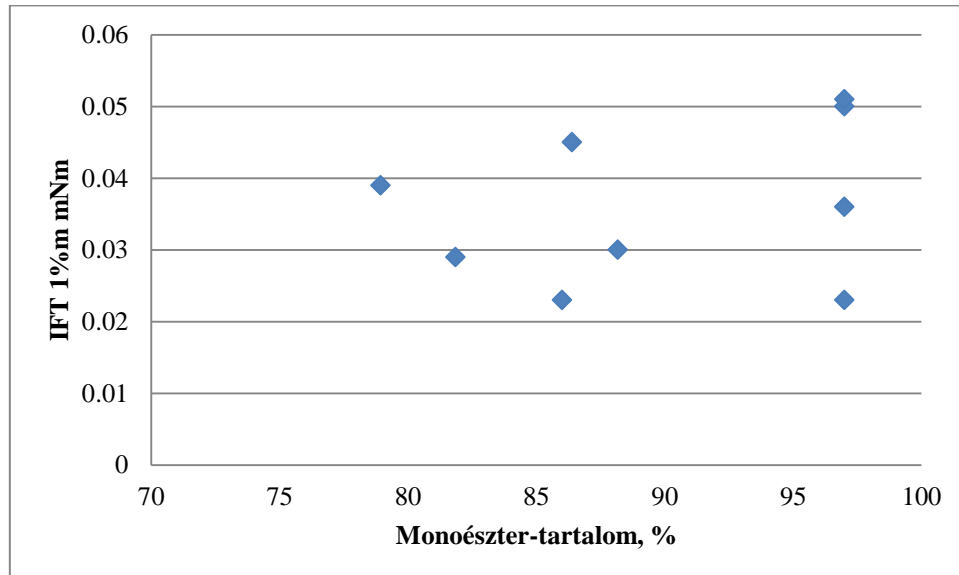
Az adatok első összehasonlítását a szakirodalomban több szerző által preferált IFT és az oldatok készítéséhez felhasznált nemionos tenzidkompozíciók monoészter-tartalma közötti esetleges összefüggés vizsgálata céljából végeztük (*1. ábra*).



1. ábra

A határfelületi feszültség és a többletolaj-kinyerés közötti kapcsolat

A mérési adatok szórása alapján megállapítható (1. ábra), hogy a tenzidkompozíciók határfelületi feszültsége és a kompozíció többletolaj-kinyerése között nincs egyértelmű korreláció annak ellenére, hogy az EOR szakirodalmi közlemények többségében a határfelületi mérést tartják kulcsfontosságú jellemzőnek a kitermelhetőség szempontjából. Jamaloei közleményében fontosnak tartja, hogy jelenleg a megoldások kidolgozása során az új és relatíve gazdaságos felületaktív anyagok és más kiegészítő hatású vegyületek fejlesztése a fő cél, amelyek jelentős határfelületi feszültségcsökkentő tulajdonsággal rendelkeznek [7].

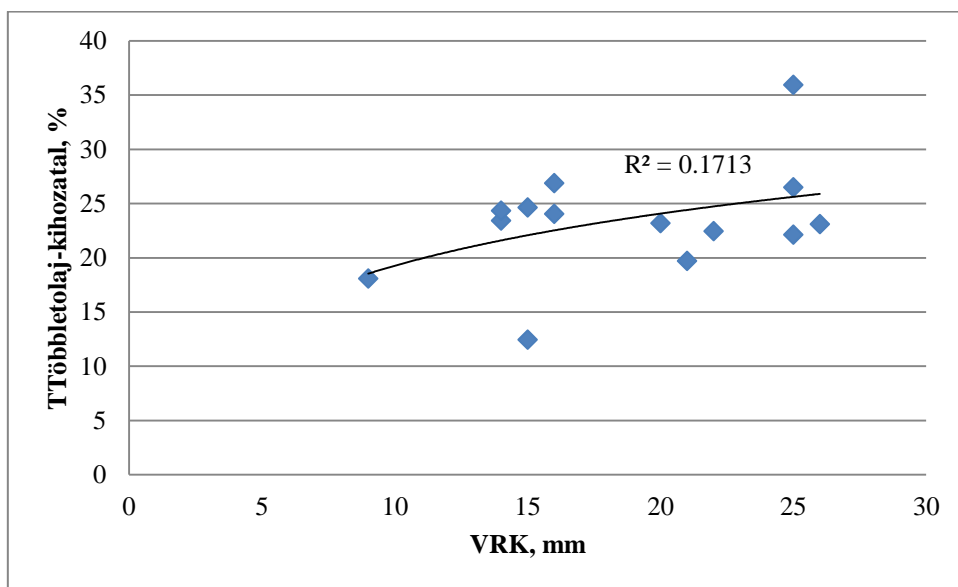


2. ábra

A monoészter tartalom és a határfelületi feszültség közötti kapcsolat

A mérési adatok közötti összefüggések további vizsgálata alapján azt is megállapítottuk, hogy a nemionos tenzid összetételében lévő monoészter-tartalom és a kompozíció határfelületi feszültséget csökkentő hatása között sem lehetett egyértelmű korrelációt találni (2. ábra). Az adathalmaz, illetve a kőolaj-kiszorítási kísérletek adatai alapján (1. ábra) csak az következtetést lehetett levonni, hogy a 20% feletti olajkinyeréshez tartozó IFT értékek túlnyomó többsége 0,05 mN/m alatt volt. Így az IFT 0,005 alatti értékek pozitív hatása a sikeres kémiai EOR technológia szempontjából megalapozottan valószínűsíthető. Ugyanakkor önma-

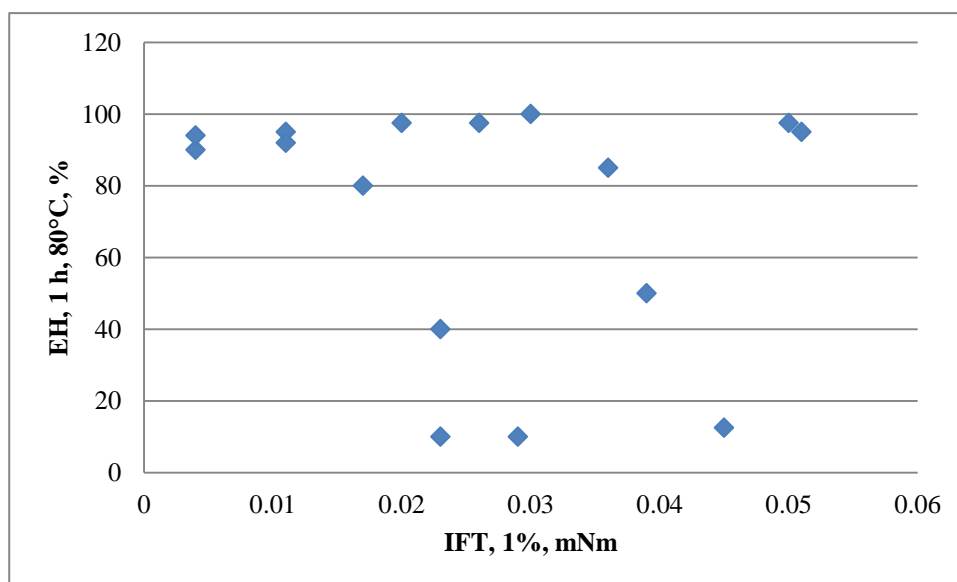
gában ez a jellemző nem bizonyult elegendőnek a hatékonyság szempontjából sikeres szelekcióhoz. A továbbiakban tehát az egyéb mért hatásjellemzők és a többletolaj kinyerés közötti összefüggést vizsgáltuk (3. ábra).



3. ábra
A VRK és a többletolaj-kinyerés közötti kapcsolat

Megállapítottuk, hogy a VRK adatok és többletolaj kinyerés között laza korrelációjú telítési görbe szerint alakuló tendencia mutatható ki.

Az általános tapasztalatok alapján a laboratóriumi kőolaj-kiszorítási vizsgálati módszer tekinthető az EOR célú tenzidek legfontosabb osztályozási módszerének. Ezért ezen eredmények alapján a VRK módszer alkalmazása, illetve jelentősen olcsóbb és gyorsabb segédeszköz lehet az EOR tenzidek kiválasztási folyamatában. A VRK értékek viszonylag kis tartománya viszont bizonytalanná teheti az értékelést. Ezért további jellemzők bevonásával kerestük a szelekciós módszer megbízhatóságának növelési lehetőségét.



4. ábra
Az emulgeáló hatás és a határfelületi feszültség közötti kapcsolat az ST-jelű kompozíciók esetén

Az IFT értékek 0,1 alattinak adódtak, így ezen tenzidkompozíció sorozat tagjai is alkalmasak voltak többletolaj kinyerésre. Az emulgeáló hatás és felületi feszültség között nem volt egyértelmű tendencia. Megállapítottuk, hogy az IFT módszer önmagában tehát nem elegendő az EOR célú tenzidek kiválasztásához.

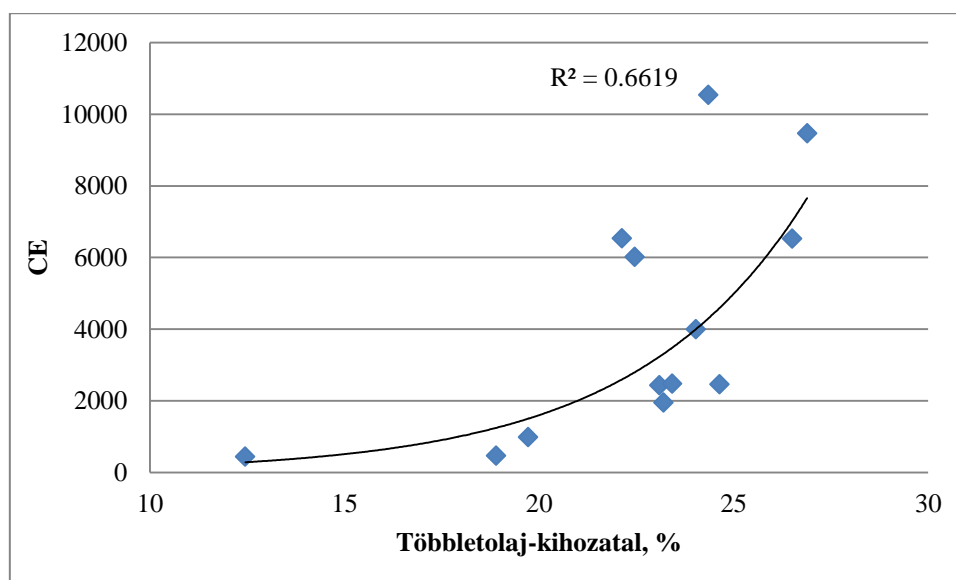
4.3. Tenzidek jellemzése értékszámmal összesített értékszámmal

A korábban bemutatott három felületaktív hatás jellemző felhasználásával és az adatok statisztikai elemzése alapján egy új, a hatékonyságot jellemző összetett értékszámot (CE) definiáltunk. Ezzel kívántuk szelektálni az EOR célra előállított tenzidkompozíciókat. Az értékszámot definiáló alábbi egyenlettel a tenzidek jellemzésére alkalmazott felületaktív tulajdonságokat súlyozva vettük figyelembe (1. egyenletet).

$$CE = \frac{VRK * 0,25 * EH}{IFT^2 * 100} \quad (1)$$

A CE értékszám és a többletolaj hozam közötti összefüggés (5. ábra) alapján megállapítottuk, hogy minél magasabb az értékszám, annál nagyobb többletolaj-kinyerést értünk el a vizsgált tenzidkompozícióval.

Megjegyezzük, hogy más típusú tenzidkompozíciónál várhatóan más lehet a CE értékszám olajkinyerés-görbe, ezért ezen adatok alapján még nem lehet egy általánosan elfogadott határértéket megállapítani, amely felett megfelelő hatásúnak becsülhető a vizsgált tenzidkompozíció.



5. ábra

A CE érték és a többletolaj-kinyerés közötti kapcsolat az SM és az ST-jelű kompozíciók esetén

Ugyanakkor megállapítottuk, hogy a CE érték növekedésével egyértelműen nőtt a kőolaj-kiszorítási hatásfok. Bár a relatíve kis korrelációs együttható még mindig csak laza összefüggést jelent, a több hatásjellemező értékének összesítése mégis az együttható növekedését tette lehetővé. Ezzel a komplex minősítési módszerrel csökkenhet a tenzidek szelekciója során elvégzendő mérések száma, ami időtakarékos és költséghatékonyabb kutatást eredményezhet.

Az eredmények egyben arra is utalnak, hogy az egyes hatásjellemezők nem függetlenek egymástól és az olajkiszorítási hatékonyságuktól. Így az összesítő értékszám továbbfejlesztése során az összefüggés szorosságának fokozása érdekében újabb hatásjellemezők mérésére és beépítésére kívántunk kísérletet tenni.

ÖSSZEFOGLALÁS

Közleményünkben az alábbi eredményeket összegezhetjük:

- EOR célú tenzidek minősítésére és szelekciójára alkalmas módszereket mutattunk be;
- az egyes módszerek között nem minden esetben találtunk egyértelmű és szoros korrelációt;

- az új, összetett módszer segítségével a tenzidek, illetve tenzidkompozíciók EOR szempontú hatékonysága becsülhető;
- egyes felületaktív tulajdonságok között különböző szintű korrelációkat határozzunk meg;
- a bemutatott komplex minősítési módszerrel csökkenhet a tenzidek szelekciója során alkalmazott mérések száma, amely időtakarékos és költséghatékonyabb kutatást eredményezhet.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1.] Milton J. Rosen: *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley and Sons, 2004.
- [2.] Laurier L. Schramm: *Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry*, Cambridge University Press, 2000.
- [3.] Drew Myers: *Surfactant science and technology*, Wiley-Interscience, 2006.
- [4.] Benyamin Yadali Jamaloei: *Insight into the Chemistry of Surfactant-Based*, Recent Patentson Chemical Engineering, 2, 1-10, 2009.
- [5.] Yesung, O., Sungnan, N.: US 20006/022834, 2000.
- [6.] Berger, P.D., Berger, C. H., Cao, G., Hsu, O.: US 2008/0176772, 2008.
- [7.] Benyamin Yadali Jamaloei: *Insight into the Chemistry of Surfactant-Based*, Recent Patentson Chemical Engineering, 2, 1-10, 2009.