

Applikationsbericht

Applikationsbericht: AR273e
Branche: Tertiäre Ölförderung (Enhanced Oil Recovery, EOR)
Autor: Daniel Frese
Datum: 2014



Methode:



Spinning Drop Tensiometer
SITE100

Stichwörter: tertiäre Erdölförderung, enhanced oil recovery (EOR), ultraniedrige Grenzflächenspannung, Tenside, chemisches Fluten (S, SP, ASP, Mizellär), Rohöl, Mikroemulsion, Emulsion, Sole

Ultraniiedrige Grenzflächenspannung bei der tertiären Erdölförderung (EOR)

Untersuchung eines Biotensids für die umweltschonende Steigerung der Förderausbeute

Der wachsende Energiebedarf macht verbesserte Verfahren für die tertiäre Ölförderung (EOR) erforderlich. Chemische EOR-Verfahren sind am vielversprechendsten im Hinblick auf maximale Ölförderung, doch wegen hoher Kosten für Chemikalien und aufgrund von Umweltbedenken sind sie bislang noch beschränkt. Daher besteht ein großes Interesse daran, chemische Verfahren der EOR zu optimieren, die einen reduzierten Bedarf an Chemikalien haben, mit natürlichen Verbindungen arbeiten und auf diese Weise zur Verringerung von Kosten und Umweltbelastungen beitragen.

In diesem Applikationsbericht zeigen wir, wie Spinning Drop Tensiometrie eingesetzt werden kann, um Flüssigkeitszusammensetzungen für bessere Ölfördererträge zu optimieren. Grenzflächenspannungen (GFS) zwischen Rohöl und wässrigen Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung bis hinunter zu $5 \cdot 10^{-5}$ mN/m wurden zuverlässig mit einem SITE 100 Spinning Drop Tensiometer gemessen. Bei solchen niedrigen GFS-Werten bilden sich Mikroemulsionen, welche die Restölförderung drastisch steigern.

Hintergrund

Zu den konventionellen Verfahren bei der Ölförderung gehören die Nutzung des natürlichen Drucks der Lagerstätte (primäre Phase) und das Injizieren von Wasser oder Gas (sekundäre Phase), um das Rohöl an die Oberfläche zu drücken. Es ist jedoch bekannt, dass Lagerstätten nach Anwendung der konventionellen Methoden noch ungefähr zwei Drittel des ursprünglich vorhandenen Öls (Original Oil-in-Place, OOIP) enthalten können, und dass somit ungefähr $2 \cdot 10^{12}$ Barrel ungefördert bleiben.^[1] Um Zugang zu diesem in der Lagerstätte vorhandenen Restöl zu erlangen, wurden viele Anstrengungen zur Entwicklung von Techniken der tertiären Phase unternommen, die auch als Enhanced Oil Recovery (EOR) bezeichnet werden. Diese Verfahren beruhen auf der Nutzung von Wärme oder auf dem Fluten mit Flüssigkeiten von genau definierter Zusammensetzung zum Mobilisieren des Restöls.

EOR-Verfahren

Eine breite Palette von EOR-Verfahren ist eingeführt worden, von denen mehrere in Feldprojekten getestet wurden. Ein Überblick über EOR-Verfahren ist in einer Besprechung von S. Thomas zu finden.^[1] Bislang hat EOR wegen der hohen Kosten und aufgrund von Umweltbedenken nur einen kleinen prozentualen Anteil an der gesamten Ölproduktion. Es wird jedoch erwartet, dass bessere Technologien und steigende Ölpreise, getrieben von der Knappheit des Angebots und dem hohen Energiebedarf, zu einer Steigerung der tertiären Ölproduktion führen werden.

Chemische EOR

Von allen besprochenen Verfahren wird die chemische EOR (Fluten mit Wasser, das chemische Zusatzstoffe enthält) häufig als das vielversprechendste für die

maximale Förderung der $2 \cdot 10^{12}$ im Untergrund verbleibenden Barrel angesehen.^[1] Chemische Flutungsmittel, die Substanzen zur Steigerung der Ölmobilisierung enthalten, werden in Lagerstätten injiziert und drücken Restöl, das mit den Techniken der primären oder sekundären Phase nicht gefördert werden konnte, an die Oberfläche. Diese Flutungsmittel können Tenside (Surfactant, S), Alkalien (A), Polymere (P) oder Kombinationen dieser Wirkstoffe enthalten (AP-, SP-, ASP-Flutung), sowie auch andere (oberflächenaktive) Hilfsstoffe wie z. B. Alkohole.

Polymere, wie zum Beispiel teilweise hydrolysiertes Polyacrylamid (Partially Hydrolyzed Polyacrylamide, HPAM) erhöhen die Viskosität der injizierten Flüssigkeit und verhindern, dass sie Bereiche mit förderbarem Öl umgeht, was auch als "viscous fingering" bezeichnet wird.

Tenside verringern die Grenzflächenspannung (GFS) zwischen Rohöl und Flutungswasser effektiv auf Werte unterhalb von 10^{-3} mN/m, die häufig für eine effiziente Ölförderung erforderlich sind. Die Reduzierung der GFS ist ein geeignetes Verfahren, die Kapillarzahl N_C anzuheben und auf diese Weise die Restölsättigung zu verringern. Dies soll ausführlicher diskutiert werden.

Auch Alkalien wirken sich auf die GFS aus, indem sie *in situ* Tenside bilden. Rohöle enthalten saure Bestandteile wie zum Beispiel Naphthensäure, welche nach Deprotonierung durch Behandlung mit Alkalien (z. B. Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumorthosilikat) ihrerseits als Tenside wirken und die GFS senken. Die Alkaliflutung wird auch als *basisches Fluten* bezeichnet.

GFS und die Kapillarzahl N_C

Ein wichtiger Parameter, auf den EOR-Verfahren abzielen, ist die Kapillarzahl (Capillary Number, N_C):

$$N_C = \frac{v \cdot \mu}{\sigma} \quad (\text{Gl. 1})$$

N_C drückt das Verhältnis von Viskositätskräften zu Kapillarkräften (Grenzflächenkräften) aus, wobei v für die interstitielle Geschwindigkeit [m/s] steht, μ für die Viskosität [Pa·s] der verdrängenden Flüssigkeit und σ für die GFS zwischen dem Rohöl und der verdrängenden Flüssigkeit [mN/m = dynes/cm]. Hohe Werte für N_C korrelieren mit abnehmenden Restölsättigungen (Abb. 1).

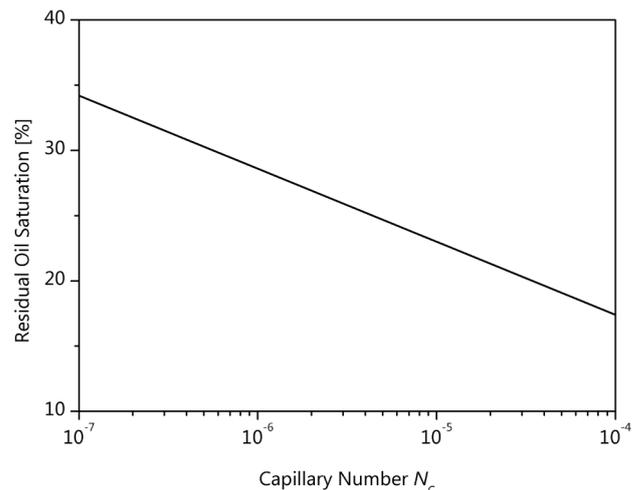


Abb. 1: Die Restölsättigung in Abhängigkeit von der Kapillarzahl N_C . Eine Verringerung der GFS zwischen verdrängender Flüssigkeit und Rohöl erhöht den N_C -Wert und verringert letztendlich die Restölsättigung. Abbildung adaptiert aus [1].

Bei einem ausgereiften Wasserflutungsprozess liegt N_C im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-6} , während N_C bei vollständig mischbaren Systemen gegen unendlich und die GFS gegen 0 mN/m geht. Bei der EOR wird N_C hinsichtlich der Temperatur und vor allem durch die Zusammensetzung der Flutungsflüssigkeiten beeinflusst. Beide Parameter können helfen, die GFS zwischen Restöl und injizierter Flüssigkeit zu verringern und somit die Kapillarzahl in Richtung höherer Werte zu verschieben, was sich positiv auf die Ölmobilisierung auswirkt.

Der Einfluss der Lagerstättenbedingungen

Obwohl die Idee der Verbesserung der Ölmobilisierung aufgrund einer niedrigen GFS zwischen Öl und verdrängender Flüssigkeit beim chemischen Fluten im Labor vielversprechende Ergebnisse zeigt, wird nur in China eine nennenswerte Ölmenge mit chemischen Mitteln gewonnen. Um herauszufinden, warum dies der Fall ist und welche besonderen Probleme bei Feldprojekten auftreten können, muss man die Interaktionen und Bedingungen in Öllagerstätten betrachten.

Rohöle unterscheiden sich weltweit in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihren physikalischen Eigenschaften. Je nach der Verteilung saurer Verbindungen im Rohöl kann die Erzeugung von Tensiden *in situ* mittels alkalischer Behandlung unterschiedliche Auswirkungen auf die Gewinnungsraten haben. Außerdem können *in situ* gebildete Tenside, wie in einem anderen Applikationsbericht ausführlicher beschrieben, synergistische Effekte zeigen, wenn sie mit anderen Tensiden kombiniert werden.^[2] Lagerstätten weisen individuelle Temperaturprofile auf, welche bei der chemischen EOR berücksichtigt werden müssen, da sie starken Einfluss auf die GFS-Werte haben. Chemische Verbindungen (Polymere, Tenside) adsorbieren an die Lagerstättenwände, wobei der Grad der Adsorption

durch das individuelle Lagerstättenmaterial (Fels, Lehm) determiniert ist. Der Salzgehalt der Sole, der zum Fluten verwendet werden kann, hat ebenfalls starken Einfluss auf die chemische EOR hinsichtlich der GFS-Werte. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die individuellen Eigenschaften einer jeden Lagerstätte und des entsprechenden Restöls berücksichtigt werden müssen, wenn chemische EOR angewendet werden soll.

Optimierung der chemischen EOR

Ein wesentlicher Nachteil chemischer Verfahren im Vergleich zu anderen EOR-Verfahren liegt in den vergleichsweise hohen Kosten für die chemischen Verbindungen. Deshalb werden große Anstrengungen zur Erforschung kostengünstiger und natürlicher Tenside unternommen.

In diesem Applikationsbericht wird die Frage angesprochen, wie die beim Prozess der chemischen EOR entstehenden Kosten und Umweltschäden auf ein Minimalmaß reduziert werden können. Zu diesem Zweck beleuchten und diskutieren wir Ergebnisse, die jüngst von Zhang et al. veröffentlicht wurden.^[3] Insbesondere wurde die Grenzflächenspannung von Rohöl gegen eine wässrige Lösung von modifiziertem natürlichem Tensid mit einem SITE100 Spinning Drop Tensiometer gemessen. Es wurde untersucht, welchen Einfluss chemische Modifikation des Tensids, Tensidkonzentrationen, unterschiedliche Alkalientypen, Alkalikonzentrationen und unterschiedliche Alkohole haben. Das SITE100 ermöglicht die Bestimmung ultraniedriger GFS-Werte bis hinunter zu 10^{-6} mN/m, die ausreichend niedrig sind für die spontane Bildung stabiler Öl-Wasser-Mikroemulsionen. Unter diesen Bedingungen können große Mengen von Öl in der injizierten Flüssigkeit aufgelöst werden, wobei diese Mikroemulsionen vorteilhafte Kapillarflusseigenschaften aufweisen, was zu insgesamt drastisch verbesserten Ölgewinnungsraten führt.

Versuchsdurchführung

Huminsäuren (Humate) sind verbreitet vorkommende natürliche organische Produkte des Abbaus von tierischen und pflanzlichen Rückständen. Diese in der EOR anzuwenden, bedeutet, den Nutzen natürlicher Ressourcen bei geringstmöglichen Auswirkungen auf die Umwelt zu maximieren.

Huminsäuren wurden auf chemischem Weg modifiziert, um ihre Grenzflächenaktivität zu steigern. Die Aktivität von chemisch modifizierten Huminsäuren wurde durch Messen der GFS von wässrigen Tensid-Lösungen gegen Rohöl untersucht.

Synergistische Wirkungen zusätzlicher Verbindungen wie Alkalien und Alkohole im Hinblick auf eine weitere Senkung der GFS wurden untersucht. Spinning-Drop-Tensiometrie wurde eingesetzt, um die Zusammensetzung der Tensidlösung hinsichtlich der Erzielung ultraniedriger GFS-Werte zu optimieren.

Eine detailliertere Beschreibung der experimentellen Methoden und der gewonnenen Ergebnisse ist in der Original-Publikation von Zhang et al. zu finden.^[3]

Tenside

Durch alkalische Behandlung wurden Huminsäuren aus Braunkohleproben (von der Kohlengrube Wucaiwan in China) extrahiert und weiter aufbereitet. Diese aufbereiteten Huminsäuren wurden gemäß Abb. 2 hydrophob modifiziert.

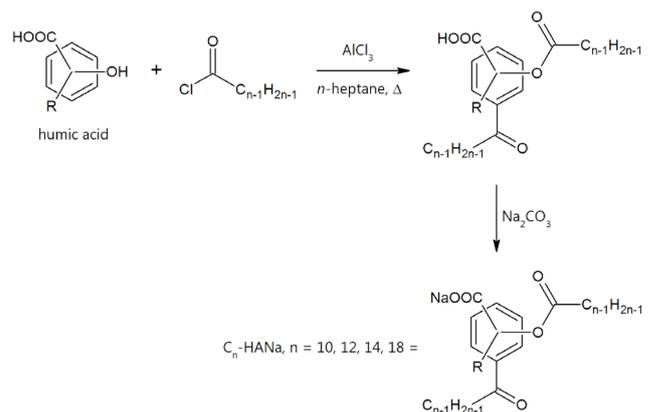


Abb. 2: Chemische Modifikation von Huminsäure und Aufbau von hydrophob modifiziertem Natriumhumat ($n\text{-HANa}$). Abbildung adaptiert aus [3].

Öl

Rohöl mit einer Säurezahl von 1,05 mg KOH pro g Rohöl und einer Dichte von 0,91 g/mL wurde vom Dagang-Ölfeld in China geliefert.

Instrument und Methode

Die Grenzflächenspannung zwischen Rohöl und Tensidlösung wurde mit einem SITE100 Spinning Drop Tensiometer gemessen.

Die Spinning-drop-Tensiometrie bietet eine zuverlässige, und gut durchführbare Möglichkeit, sehr niedrige GFS-Werte bis hinunter zu 10^{-6} mN/m zu messen. Der schematische Aufbau einer für die Spinning-Drop-Tensiometrie verwendeten Kapillare wird in Abb. 3 dargestellt.

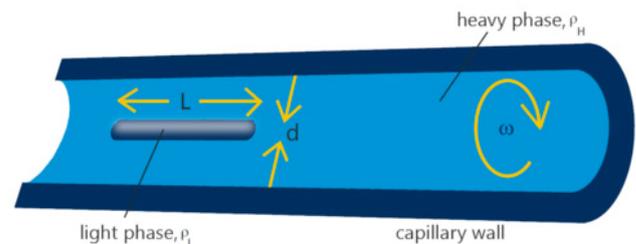


Abb. 3: Schematischer Aufbau einer vollständig vorbereiteten Glaskapillare für die Spinning-Drop-Tensiometrie.

Die schwere Phase (Tensid-/Sole-Lösung) wird in eine horizontal angeordnete Glaskapillare gefüllt und ein Tröpfchen der leichten Phase (Rohöl) wird eingeführt. Die Kapillare wird in Rotation versetzt und der Tropfen wird

durch die Zentrifugalkraft gedehnt. Die GFS ist bestrebt, die Gesamtoberfläche des Tropfens zu minimieren, während die Zentrifugalkraft seine Dehnung begünstigt. Unter Gleichgewichtsbedingungen kann der Durchmesser des gedehnten Tropfens durch automatische Pixelanalyse des entsprechenden Kamerabildes gemessen und zum Berechnen der GFS nach Gl. 2 herangezogen werden:

$$\sigma = \frac{d^3 \cdot \omega^2 \cdot \Delta\rho}{32} \quad (\text{Gl. 2})$$

wobei σ für die GFS steht, d für den Tropfendurchmesser, ω für die Winkelfrequenz der Rotation und $\Delta\rho$ für den Dichteunterschied zwischen der leichten und der schweren Phase.^[4]

Um Lagerstättenbedingungen zu simulieren, wurde die Messtemperatur auf 45 °C geregelt, was mit dem SITE100 problemlos möglich ist, weil die Kapillare von Öl mit der gewünschten Temperatur umgeben ist.

Testverfahren und Ergebnisse

Huminsäure wurde hydrophob modifiziert durch Einführung von C₁₀-Gruppen, wodurch C₁₀-HANa gebildet wurde. Die GFS von Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von C₁₀-HANa gegen Rohöl wird dargestellt in Abb. 4.

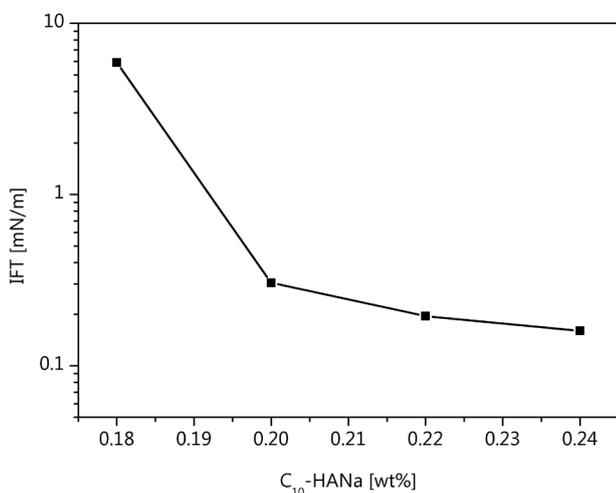


Abb. 4: Die GFS zwischen Rohöl und wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von Tensid C₁₀-HANa. Die Abbildung wurde aus ^[3] übernommen. Daten ermittelt mit einem KRÜSS SITE100.

Die GFS nimmt stark ab bei Hinzufügung von C₁₀-HANa in Konzentrationen bis zu 0,20 %, während sie nur geringfügig abnimmt, wenn die Konzentration 0,20 % übersteigt. Das beweist, dass die modifizierten Huminsäuren die GFS zwischen Rohöl und wässriger Lösung senken können. Mit Werten über 0,1 mN/m ist die GFS jedoch bei weitem nicht ausreichend niedrig, um Mikroemulsionen zu bilden und die Restölförderung zu verbessern.

Um die Nutzung der modifizierten natürlichen Tenside hinsichtlich der Verringerung der GFS auf ultraniedrige Werte unter 10⁻³ mN/m weiter zu verbessern, wurden zusätzlich unterschiedliche Arten von Alkalien untersucht (Tab. 1). Natriumphosphat erbrachte die besten Ergebnisse hinsichtlich der Senkung der GFS. Wie bereits ausgeführt, verursachen Alkalien *in-situ*-Bildung von Tensiden durch Deprotonierung bestimmter Rohölbestandteile. Synergismus von *in-situ*-Tensiden und modifizierter Huminsäure verringert die GFS-Werte dramatisch verglichen mit einfachen Tensidlösungen.

Tab. 1: Untersuchung verschiedener Alkalikomponenten auf eine optimale Verringerung der GFS.^[3] Daten ermittelt mit einem KRÜSS SITE100.

Zusammensetzung	GFS /10 ⁻³ mN/m
NaOH (0,1 %), C ₁₀ -HANa (0,12 %)	6,78
Na ₂ CO ₃ (0,2 %), C ₁₀ -HANa (0,08 %)	9,70
KOH (0,1 %), C ₁₀ -HANa (0,08 %)	4,53
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O (0,15 %), C ₁₀ -HANa (0,12 %)	0,48

In-situ-Bildung von Tensiden durch Deprotonierung tritt bei allen getesteten Alkalien auf; sie ergeben jedoch unterschiedliche GFS-Werte im Bereich von 1·10⁻² bis 5·10⁻⁴ mN/m. Dies kann durch individuelle Interaktionen von Alkali-Anionen mit Tensidmolekülen an der Öl-Wasser-Grenzfläche erklärt werden. Für weitere Einzelheiten siehe Ref. [2].

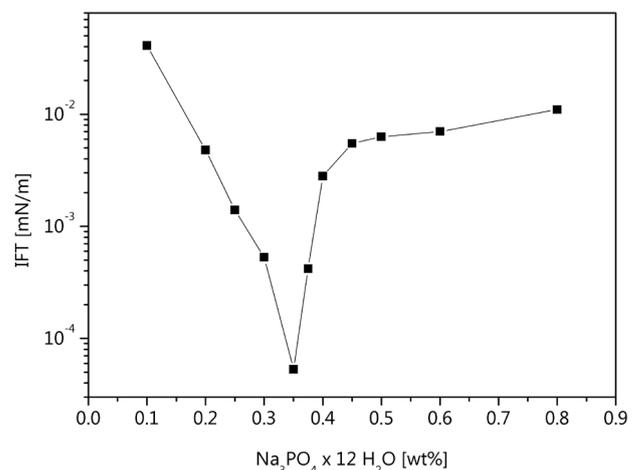


Abb. 5: Der Einfluss von chemisch modifizierter Huminsäure (0,12 % C₁₂-HANa) und Alkohol (4 % *n*-Propanol) auf die GFS bei unterschiedlichen Alkalikonzentrationen. Die Abbildung wurde aus ^[3] übernommen. Daten ermittelt mit einem KRÜSS SITE100.

Die GFS wird determiniert durch die Ausrichtung und Verteilung von Tensiden, Elektrolyten und anderen aktiven Verbindungen an der Öl-Wasser-Schnittstelle. Viele Alkohole weisen ihrerseits Tensid-Funktionalität auf und können helfen, die Verteilung von Tensiden an der Schnittstelle hinsichtlich der Minimierung der GFS zu optimieren. Vier gewöhnliche Alkohole (Ethanol,

n-Propanol, *iso*-Propanol und *n*-Butanol) wurden auf ihre Fähigkeit zur weiteren Verringerung der GFS-Werte hinsichtlich einer besseren Ölförderung geprüft. Unter allen untersuchten Alkoholen führte *n*-Propanol mit $5,3 \cdot 10^{-5}$ mN/m eindeutig zu dem niedrigsten aller von Zhang et al. gemessenen IFT-Werte (siehe Abb. 5) bei Konzentrationen von 4 %. Es wird erwartet, dass solche niedrigen Werte die Effizienz der Ölförderung mit chemischen EOR-Prozessen stark erhöhen werden. Verglichen mit einem System aus reinem Wasser und Rohöl, bei dem die GFS typischerweise zwischen 20 und 40 mN/m liegt, stellt dies eine Verringerung um den Faktor 10^5 bis 10^6 dar. Gemäß Gl. 1 und ohne Berücksichtigung der Wirkung von Viskositätskräften führt dies zu einer 10^5 -fachen Erhöhung von N_C und somit zu einer dramatischen Verbesserung der Ölförderung. Da diese niedrigen GFS-Werte durch Verwendung natürlicher Tenside und kostengünstiger zusätzlicher Verbindungen erzielt wurden, kann der Prozess der chemischen EOR optimiert werden.

Zusammenfassung

Die chemische EOR wird voraussichtlich das effektivste Verfahren für die maximale Förderung des in der Lagerstätte vorhandenen Restöls sein. Da die Lagerstättenbedingungen und Rohölzusammensetzungen weltweit unterschiedlich sind, müssen anwendungsspezifische Tensidlösungen entwickelt werden. Das SITE100 Spinning Drop Tensiometer unterstützt das schnelle Screening der optimalen chemischen Zusammensetzung von Flutungsmitteln zum Erzielen ultraniedriger GFS zwischen Flutungsmittel und Rohöl. Eine GFS von $5 \cdot 10^{-5}$ mN/m kann erzielt und zuverlässig gemessen werden. Dies trägt dazu bei, die Bildung von Öl-/Wasser-/Tensid-Mikroemulsionen zu induzieren und zu kontrollieren und somit die Effizienz der Ölförderung deutlich zu steigern.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Thomas, Enhanced Oil Recovery – An Overview, *Oil Gas Sci Technol* **2008**, 63, 9-19.
- [2] C. Rulison, Synergistic Aspects Of Surfactant Mixtures, *Krüss Application Report AR 204* **1996**.
- [3] J. Zhang, G. Li, F. Yang, N. Xu, H. Fan, T. Yuan, L. Chen, Hydrophobically modified sodium humate surfactant: Ultra-low interfacial tension at the oil/water interface, *Appl Surf Sci* **2012**, 259, 774-779.
- [4] B. Vonnegut, Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions, *Rev Sci Instrum* **1942**, 13, 6-9.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte unter kruss-scientific.com/services/education-theory/literature/application-reports/