

Kőolajipari célú tenzidkompozíciók fejlesztése és vizsgálati módszereinek továbbfejlesztése

HARTYÁNYI Máté,^{a**} NAGY Roland^a

^aPannon Egetem, Egyetem utca 10, 8200 Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

A világ kőolajtermelésének jelentős része hosszú ideje termelésben lévő kőolajmezőkből származik, amelyekben az elsődleges és másodlagos művelési módszerek alkalmazását követően is jelentős mennyiségű szénhidrogén marad vissza a tárolóközet pórusaiban.¹⁻² A kitermelési határfok növelésére ezért egyre nagyobb figyelem irányul a fokozott kőolaj-kitermelési (Enhanced Oil Recovery, EOR) eljárásokra, különösen a kémiai módszerekre.³ A kémiai EOR (cEOR) technológiák közül a tenzides, illetve tenzid-polimeres elárasztás ígéretes lehetőséget kínál a visszamaradt kőolaj mobilizálására, mivel a tenzidek képesek jelentősen csökkenteni az olaj–víz határfelületi feszültséget, míg a polimerek a kiszorító folyadék mobilitásának szabályozásával javítják a térfogati kiszorítás határfokát.⁴⁻⁸

A tenzid-polimeres rendszerek gyakorlati alkalmazhatóságát ugyanakkor számos tényező befolyásolja. A rétegvizek sótartalma és ionösszetétele, a kőolaj összetétele, a tárolóközet felületi tulajdonságai, valamint a felhasznált tenzidek, koszolvenszek és polimerek közötti kölcsönhatások egyaránt hatással vannak a rendszer stabilitására és teljesítményére.⁹⁻¹³ Emiatt a komponensek önálló vizsgálata gyakran nem elegendő a tényleges alkalmazhatóság megítéléséhez, ezért a laboratóriumi szelekció során olyan vizsgálati módszerekre van szükség, amelyek képesek a komplex rendszerek viselkedésének értékelésére és megbízható információt szolgáltatnak a formulázási döntésekhez.¹⁴⁻¹⁵

A tenzidkompozíciók fejlesztése során különösen fontos szerepet kapnak azok a laboratóriumi vizsgálatok, amelyek az emulgeáló képesség, az olajkimosó hatás, a határfelületi aktivitás és az oldhatósági tulajdonságok gyors és reprodukálható meghatározását teszik lehetővé.¹⁶ A vizsgálati módszerek megbízhatósága közvetlenül befolyásolja a szelekciós folyamat eredményességét, ezért azok továbbfejlesztése nemcsak tudományos, hanem ipari szempontból is jelentős.

Jelen munka célja a kőolajipari alkalmazásra szánt tenzidkompozíciók fejlesztéséhez kapcsolódó vizsgálati módszerek felülvizsgálata és továbbfejlesztése, valamint a formulázás során fellépő kölcsönhatások részletes vizsgálata volt. A kutatás során kiemelt figyelmet kaptak az emulgeáló hatás, az olajkimosó hatás és a vízsám meghatározásának módszertani kérdései, továbbá a nagy sótartalmú ré-

tegvízben kialakuló tenzid–tenzid, tenzid–koszolvens és tenzid–polimer kölcsönhatások.¹⁷ A vizsgálatok célja olyan laboratóriumi értékelési szemlélet kialakítása volt, amely hozzájárulhat a tenzidkompozíciók megbízhatóbb szelekciójához és a kémiai EOR-technológiák hatékonyabb ipari alkalmazásához.

2. A tenzidkompozíció-fejlesztés kutatási problémája

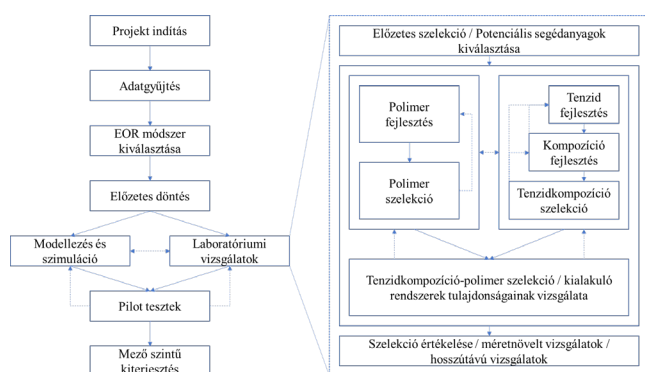
A tenzides és tenzid-polimeres elárasztás során alkalmazott felületaktív anyagok több mechanizmuson keresztül járulhatnak hozzá a kőolaj-kitermelés fokozásához. Legfontosabb hatásai az olaj–víz határfelületi feszültség csökkentése, a tárolóközet nedvesíthetőségének módosítása és az emulzióképzés.¹⁸⁻²⁰ Ezek elősegíthetik a pórusokban csapdázódott kőolaj mobilizálását, illetve kedvező esetben az áramlási viszonyok javítását.⁹⁻¹⁰ A tenzidek elsősorban a mikroszkopikus, kapilláris kiszorítási határfokot javítják, míg a polimerek a kiszorító fázis viszkozitásának növelésével főként a makroszkopikus, térfogati határfokot befolyásolják.⁴⁻⁸

A gyakorlati alkalmazhatóságot ugyanakkor a tárolói környezet és a komponensek közötti kölcsönhatások együttesen határozzák meg. A rétegvíz nagy sótartalma és összetett ionösszetétele jelentősen befolyásolhatja a tenzidek oldhatóságát, stabilitását és határfelületi aktivitását, ami zavarosodáshoz, fázisszeparációhoz vagy csapadékképződéshez vezethet.²¹⁻²² Ezért a tenzidkompozíciók fejlesztése során az oldhatóság, a turbiditás, a határfelületi feszültség, az emulgeáló hatás és az olajkimosó képesség együttes értékelése szükséges.¹⁶

A formulázást tovább bonyolítják a tenzid–tenzid, tenzid–koszolvens és tenzid–polimer kölcsönhatások. A tenzidkomponensek társítása módosíthatja az oldhatóságot, a micellaképződést, az emulgeáló képességet és a határfelületi viselkedést, míg a koszolvenszek javíthatják a kezelhetőséget, de megváltoztathatják az emulzióképzési hajlamot és a határfelületi feszültséget is.²³⁻²⁷ Polimer jelenlétében a rendszer viselkedése tovább módosulhat, mivel a tenzidek és koszolvenszek a polimeroldat reológiai tulajdonságaira is hatással lehetnek.²⁸

* Főszerező. E-mail: hartyanyi.mate@mk.uni-pannon.hu

A tenzidkompozíció-fejlesztés központi problémája ezért az, hogy a cEOR-alkalmazások segédanyagait nem önálló komponensként, hanem összetett, tárolóspecifikus rendszerként kell értékelni. A megfelelő formuláció kiválasztása csak akkor lehet megbízható, ha a vizsgálati módszerek feltárják a komponenskölsönhatásokat és azok hatását az alkalmazhatósági, illetve hatékonysági jellemzőkre.¹⁴⁻¹⁵ Ennek megfelelően a laboratóriumi szelekció célja olyan tenzidkompozíció-polimer rendszer kiválasztása, amely az adott tárolói körülmények között stabil, hatékony és ipari szempontból is alkalmazható. A tenzid-polimeres cEOR-projektek fejlesztési folyamatában a laboratóriumi vizsgálatok a projekttervezés és a későbbi pilot-, illetve mezőszintű alkalmazás közötti döntéstámogató szerepet töltenek be, amelynek egyszerűsített felépítését az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. A tenzid-polimeres cEOR-projekt főbb lépései, különös tekintettel a laboratóriumi tenzid-, polimer- és tenzidkompozíció-szelekció szerepére.

3. Vizsgált rendszerek

A kísérleti munka során a tenzidkompozíciók alkalmazhatósága és hatékonysága olyan modellrendszerekben volt vizsgálva, amelyek a kémiai harmadlagos kőolaj-kitermelés laboratóriumi szelekciós folyamatának főbb elemeit képviselik. A vizsgálatokhoz különböző összetételű és sótartalmú szintetikus rétegvizek voltak alkalmazva, amelyek valós kőolajtermelő technológiákból származó rétegvizek ionösszetétele alapján lettek előállítva. A modell rétegvizek teljes oldott sótartalma 1,00–245,36 g/l tartományban változott, így lehetővé vált a kis és nagy sótartalmú közegekben mutatott viselkedés összehasonlítása.

A vizsgálatokhoz három, termelő kőolajmezőkből származó kőolaj lett felhasználva. Ezek viszkozitásukban, sűrűségükben, desztillációs jellemzőikben és savszámukban eltértek egymástól, ezért alkalmasak voltak a tenzidkompozíciók különböző olajos fázisokkal szembeni hatásának értékelésére. Az olajkimosó hatás vizsgálatához algyői kőolajmezőből származó kőzetmagból előállított porított kőzetet volt alkalmazva, amelynek szemcsemérete 125–250 µm közötti tartományba esett. A kőzetanyag alkalmazása lehetővé tette, hogy a vizsgálatok során a kőzet jelenlétéből eredő hatások is részben megjelenjenek.

A vizsgált felületaktív anyagok kereskedelmi forgalomban elérhető anionos, nemionos és amfoter tenzidek voltak. Ezekből különböző összetételű tenzidkompozíciók lettek előállítva, amelyekben a nemionos és anionos komponensek aránya, valamint egyes esetekben koszolvens jelenléte is változtatásra került. Koszolvensként 2-butoxietanol és 2-fenoxietanol volt alkalmazva. A tenzid-polimer rendszerek vizsgálatához három, akrilamid–akrilamid-terc-butil-szulfonát kopolimer típusú folyási tulajdonságot módosító polimer lett használva, amelyek főként molekulatömegükben tértek el egymástól.

4. Vizsgálati módszerek továbbfejlesztése

A tenzidkompozíciók fejlesztése és szelekciója során alkalmazott laboratóriumi módszerek megbízhatósága alapvetően befolyásolja a formulázási döntéseket. A cEOR-célú rendszerek vizsgálatoknál a módszereknek nemcsak gyorsnak és kis anyagigényűnek kell lenniük, hanem alkalmasnak kell lenniük az egyes tenzidkompozíciók közötti különbségek reprodukálható kimutatására is. A kutatómunka során három, a tenzidek és tenzidkompozíciók előzetes értékelésében fontos szerepet betöltő módszer felülvizsgálatára és továbbfejlesztésére került sor: az emulgeáló hatás vizsgálatára, az olajkimosó hatás meghatározására, valamint a vízszám érték mérésére.

4.1. Emulgeáló hatás vizsgálata ADEM-berendezéssel

Az emulgeáló hatás meghatározása a tenzidkompozíciók egyik fontos hatásvizsgálata, mivel információt ad arról, hogy a tenzidet vagy tenzidkompozíciót tartalmazó vizes fázis milyen mértékben képes emulziót képezni kőolajjal. A hagyományosan alkalmazott „tube test” vagy „bottle test” jellegű módszerek esetén a kőolajat és a tenzidoldatot tartalmazó rendszert kézi összerázással vagy forgatással homogenizálják, majd meghatározott ülepedési idő után értékelik az egyes fázisok térfogatát. E módszerek előnye az egyszerű kivitelezés, ugyanakkor hátrányuk, hogy a keverési intenzitás és a keverési idő nehezen szabályozható, továbbá a vizsgálathoz használt eszközök geometriája sem egységes. Ennek következtében a párhuzamos mérések szórása jelentős lehet, ami korlátozza az eredmények összehasonlíthatóságát.

A módszerfejlesztés célja ezért az emulgeáló hatás vizsgálatának standardizáltabbá tétele és az ismételhetőség javítása volt. Ennek érdekében ADEM automata demulgeáló berendezés alkalmazhatósága volt vizsgálva kőolaj–rétegvíz emulziók előállítására és értékelésére. A berendezés lehetővé tette a keverési idő és keverési sebesség szabályozott változtatását, így tanulmányozhatóvá vált, hogy a keverési intenzitás milyen mértékben befolyásolja a kialakuló emulziós fázis mennyiségét.

A vizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy az ADEM-berendezés alkalmas kőolaj–rétegvíz emulziók vizsgá-

latára. A keverési idő vagy keverési sebesség növelésével a vizsgált rendszerre jellemző emulziós fázis mennyisége alakult ki, amelyet követően a keverési intenzitás további növelése már nem eredményezett jelentős változást. Ez arra utal, hogy megfelelően megválasztott keverési paraméterek mellett a módszer alkalmas a tenzidkompozíciók emulgeáló képességének reprodukálható összehasonlítására.

A kézi módszerrel végzett vizsgálatokkal összehasonlítva az automata berendezéssel végzett mérések megbízhatósága javult. A vizsgált körülmények között a párhuzamos mérések relatív szórása 3% alatti értéket is elért, ami kedvezőbb az eredeti, hagyományos eljárásra jellemző, nagyobb szórású (10 %) eredményekhez képest. Az ADEM-berendezéssel végzett emulgeáló hatás vizsgálat ezért alkalmas lehet a tenzidkompozíciók fejlesztése során alkalmazott laboratóriumi szelekció pontosítására, különösen akkor, ha a vizsgálat célja hasonló összetételű formulációk közötti különbségek megbízható kimutatása.^{17; 29}

4.2. Olajkimosó hatás vizsgálata üvegkapillárisban

Az olajkimosó hatás vizsgálata gyors, kis anyagigényű szelekciós módszer, amely a tenzidkompozíciók kőolajmobilizáló képességének összehasonlító értékelésére szolgál. A korábban alkalmazott eljárás során porított kőzetmagból kloroformos szuszpenziót készítettek, majd ezt üveglapra vitték fel, és az így kialakított vékony kőzetrétegen vizsgálták az olajcsepp elmozdulását. A módszer előnye, hogy egyszerűen kivitelezhető és kis mennyiségű kőzetet, kőolajat, illetve tenzidoldatot igényel. Ugyanakkor jelentős hátránya, hogy a kőzetréteg sérülékeny, a vizsgálat során könnyen lepereghet az üveglapról, továbbá a kloroform alkalmazása egészségügyi, környezetvédelmi és munkabiztonsági kockázatot jelent.

A módszer továbbfejlesztésének célja olyan vizsgálati kialakítás kidolgozása volt, amely szerves oldószer alkalmazása nélkül is lehetővé teszi a kőzetmodell előkészítését, miközben csökkenti az előkészített kőzetréteg sérülékenységét. További követelmény volt, hogy az új módszer alkalmas legyen a tenzidkompozíciók közötti hatékonyságbeli különbségek kimutatására, és ismételhetősége legalább az eredeti módszerével megegyező legyen.

A továbbfejlesztett eljárás során a porított kőzet nem üveglap felületére, hanem üvegkapilláris belsejébe került. A kapilláris egyik vége üveggyapottal került lezárásra, majd a porított kőzetet a kapillárisba lett töltve. Ezt követően a kőzetoszlopra meghatározott mennyiségű kőolaj lett juttatva, majd a kapillárist a kőolajos végével lefelé a vizsgált tenzidkompozíció rétegvizes oldatába került. A tenzidoldat kapilláris erők hatására haladt előre a kőzetoszlopban, miközben a kőolaj elmozdulása mérhetővé vált. A vizsgálat eredményét az olajfront elmozdulása adta meg milliméterben, a meghatározott vizsgálati idő elteltével.

Az üvegkapillárisos módszer több szempontból is kedvezőbbnek bizonyult az eredeti eljárásnál. A kőzetmodell előkészítéséhez nem volt szükség kloroformra vagy más szerves oldószerre, így a vizsgálat egészségügyi és környezetvédelmi kockázata csökkent. A porított kőzet a kapilláris belsejében mechanikailag stabilabb formában helyezkedett el, ezért a vizsgálat kevésbé volt érzékeny a kőzetréteg sérülésére. A módszer ismételhetősége az eredeti eljárással összevethető maradt, a relatív szórás 10% alatti értéket mutatott.

Az eredeti és a továbbfejlesztett módszer összehasonlító vizsgálata során a két eljárással meghatározott olajkimosó hatás eredményei között erős korreláció volt kimutatható, ami alapján a két módszer eredményei összehasonlíthatónak tekinthetők. További vizsgálatok alapján az üvegkapillárisban elhelyezett porított kőzet töltetsűrűsége változása nem befolyásolta érdemben a kapott eredményeket. Ez azt mutatja, hogy a továbbfejlesztett módszer robusztus és alkalmas a tenzidkompozíciók gyors, oldószermentes előzetes szelekciójára.³⁰

4.3. Vízszám-meghatározás oldószercserével

A vízszám érték a tenzidek hidofil-lipofil jellegének összehasonlító jellemzésére alkalmazható paraméter. A HLB-érték a tenzidmolekula szerkezetéből számítható elméleti jellemző, közvetlen laboratóriumi meghatározása nem lehetséges. A vízszám ezzel szemben kísérletileg mérhető tulajdonság, amely kapcsolatba hozható a tenzidek hidofil-lipofil viselkedésével, ezért a formulázási munka támogató vizsgálatként alkalmazható.

A vízszám-meghatározás klasszikus módszere benzol és 1,4-dioxán elegyét alkalmazta oldószerként. A benzol kedvezőtlen egészségügyi tulajdonságai miatt a módszert korábban továbbfejlesztették, és a benzolt ciklohexánra cserélték. A jelen kutatómunka során az 1,4-dioxán kiváltásának lehetőségét lett megvizsgálva, mivel annak alkalmazása szintén kedvezőtlen kémiai biztonsági és környezetvédelmi szempontból. A cél olyan alternatív oldószer azonosítása volt, amely a ciklohexán mellett alkalmazva biztosítja a mérés kivitelezhetőségét, ismételhetőségét és a korábbi módszerrel kapott eredményekkel való összehasonlíthatóságot.

A módszerfejlesztés során diklórmétán, acetónitril, aceton, tetrahidrofuran és etilacetát ciklohexánnal alkotott elegye lett megvizsgálva. A kipróbált oldószerek közül az aceton bizonyult alkalmasnak az 1,4-dioxán helyettesítésére. A továbbfejlesztett eljárásban az aceton/ciklohexán 96/4 V/V% összetételű elegye volt vizsgálva, majd az új oldószerrendszerrel anionos, nemionos és amfoter tenzideken lett elvégezve vízszám-meghatározást. A vizsgált tenzidek HLB-tartománya 11–17 közé esett, így a módszer alkalmazhatósága különböző ionos jellegű és eltérő hidofil-lipofil karakterű felületaktív anyagokra is értékelhető volt.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a vízszám-meghatározás során a ciklohexán/1,4-dioxán oldószerkegy 1,4-dioxán komponense acetonnal helyettesíthető a vizsgált tenzidek esetén. Az aceton alkalmazása kémiai biztonsági, környezetvédelmi és gyakorlati szempontból kedvezőbb megoldást jelent, miközben a módszer mérési megbízhatósága javult és összehasonlíthatósága megmarad. A továbbfejlesztett vízszám-meghatározás ezért alkalmas lehet a tenzidkompozíciók hidrofíll-lipofíll jellegének biztonságosabb laboratóriumi jellemzésére.³¹⁻³²

5. Tenzidkompozíciók fejlesztése és kölcsönhatásainak vizsgálata

A tenzidkompozíciók fejlesztése során a cél nem csupán az egyes felületaktív anyagok önálló tulajdonságainak meghatározása, hanem annak vizsgálata is, hogy a komponensek társítása milyen módon befolyásolja a teljes rendszer viselkedését. A kémiai harmadlagos kőolaj-kitermelésben alkalmazott formulációk esetén különösen fontosak a tenzid–tenzid, tenzid–kiszolvens és tenzid–polimer kölcsönhatások, mivel ezek kedvező és kedvezőtlen irányban egyaránt módosíthatják az alkalmazhatóságot és a hatékonyságot. A vizsgálatok ezért három fő területre összpontosítottak: a nagy sótartalmú rétegvízben mutatott oldhatóságra és határfelületi tulajdonságokra, az oxo-alkohol típusú kiszolvens hatására, valamint a tenzidkompozíciók és folyási tulajdonságot módosító polimerek együttes reológiai viselkedésére.

5.1. Oldhatóság nagy sótartalmú rétegvízben

A tenzidek és tenzidkompozíciók fejlesztésében alapvető szempont a nagy sótartalmú rétegvízben való oldhatóság, mivel a magas sókoncentráció csapadékképződést és fázisszeparációt okozhat. Az RV-(245) jelű modell rétegvízben végzett vizsgálatok során a KOMAD-710, KOMAD-711, SLES és Disponil ALS33 tenzidek, valamint ezek 2-butoxietanol tartalmazó kompozícióinak viselkedése volt értékelve.³³⁻³⁶

Az egyedi tenzidek közül csak a SLES mutatott megfelelő oldhatóságot, míg a többi komponens önállóan nem vagy csak korlátozottan oldódott. Megfelelő összetételű tenzidkompozíciók kialakításával azonban ezek a komponensek is stabil oldatba vihetők voltak, ami kedvező komponensközönhatásokra utal.

A különböző összetételű kompozíciók esetében a turbiditás és a KO-3 kőolajjal mért határfelületi feszültség egyaránt számottevő változást mutatott az összetétel függvényében. A két paraméter összehasonlítása során erős lineáris kapcsolat volt megfigyelhető, ami arra utal, hogy a turbiditás az adott formulázási rendszeren belül a határfelületi viselkedés gyors előzetes becslésére is alkalmas lehet.

Az eredmények alapján a megfelelően kialakított tenzidkompozíciók javíthatják a nagy sótartalmú közegben muta-

tott oldhatóságot, míg a turbiditás hasznos kiegészítő paraméter lehet a formulációk előzetes szelekciójában.

5.2. Oxo-alkohol típusú kiszolvens hatására

A kiszolvens javíthatja a tenzidkompozíciók oldhatóságát és módosíthatja azok határfelületi tulajdonságait. A vizsgálatok során a gyakran alkalmazott 2-butoxietanol és a kedvezőbb biztonságtechnikai tulajdonságú 2-fenoxietanol került összehasonlításra.

A kísérleteket RV-(6) rétegvízben és KO-1 kőolajjal lettek elvégezve. A Coco-DEA és Hostapur OS (90/10 m/m%) alapú tenzidkompozícióhoz 1–15 m/m% kiszolvens került hozzáadagolásra, polimer nélkül és 1 g/l POL-1 jelenlétében. Az emulgeáló hatást, az olajkimosó hatást és a határfelületi feszültséget lett vizsgálva.

Mindkét kiszolvens csökkentette az emulgeáló hatást, ugyanakkor javította az olajkimosó hatást és mérsékelte a határfelületi feszültséget. POL-1 jelenlétében a hatás összetettebbé vált: kisebb kiszolvensarányok mellett a határfelületi feszültség növekedett, nagyobb koncentrációknál azonban ismét csökkent. A 15 m/m%-os adagolás mindkét kiszolvens esetében kedvező összhatást eredményezett.

Az eredmények alapján a kiszolvens hatás csak a teljes tenzid–polimer rendszerben értékelhető. A 2-fenoxietanol kedvezőbb lobbaspontja miatt ígéretes alternatívája lehet a 2-butoxietanolnak.

5.3. Tenzid–polimer rendszerek reológiai vizsgálata

A tenzid-polimeres elárasztás során a tenzidkompozíció és a polimer közönhatása jelentősen befolyásolhatja a rendszer viszkozitását. A vizsgálatokban a TK-4 és TK-6 jelű tenzidkompozíciók, valamint POL-1, POL-2 és POL-3 polimerek voltak alkalmazva RV-(6) rétegvízben.

A TK-6 kompozíció SLES-t is tartalmazott, ami önmagában jelentős viszkozitásnövekedést eredményezett: a TK-4-hez képest ~35-ször nagyobb viszkozitást mutatott 7 l/s nyírási sebességnél. Ez igazolja, hogy a tenzidösszetétel módosítása önmagában is jelentősen befolyásolhatja a reológiai tulajdonságokat.

A TK-4 és a polimerek együttes alkalmazása kedvező közönhatást mutatott, a viszkozitás minden esetben jelentősen nőtt. Ezzel szemben a TK-6 és a polimerek kombinációja nem eredményezett egyértelmű szinergikus hatást, egyes esetekben a viszkozitás a TK-6 önálló oldatához képest kedvezőtlenebbül alakult.

A nyírási sebesség függvényében végzett mérések azt mutatták, hogy a közönhatások mértéke a vizsgált tartományon belül is változhat. Ezért a reológiai értékelés nem korlátozható egyetlen mérési pontra.

Az eredmények alapján a tenzidkompozíciók fejlesztése során a tenzid–tenzid, tenzid–koszolvens és tenzid–polimer kölcsönhatások együttes vizsgálata szükséges. A nagy sótartalmú rendszerekben végzett kísérletek igazolták, hogy megfelelő formulázással az oldhatóság, az olajkimosó hatás, a határfelületi feszültség és a reológiai tulajdonságok egyaránt kedvezően befolyásolhatók. A laboratóriumi szelekcióban ezért a komponensek együttes, tárolóspecifikus értékelése tekinthető a legcélravezetőbb megközelítésnek.

6. Ipari alkalmazhatóság

A kutatómunka szorosan kapcsolódott a kőolajipari gyakorlat igényeihez, mivel a tenzidkompozíciók fejlesztése és szelekciója több mint tíz kőolajmező paraméterein alapult. Ennek eredményeként a módszerfejlesztések és formulázási vizsgálatok közvetlen ipari hasznosíthatósággal rendelkeznek.

Az ADEM-berendezéssel továbbfejlesztett emulgeáló hatás vizsgálat javította a mérési körülmények szabályozhatóságát és az eredmények reprodukálhatóságát.^{17, 29} A módszer gyakorlati jelentőségét mutatja, hogy a MOL-LUB Kft. minősítő laboratóriuma bevezette a tenzidek és tenzidkompozíciók minősítésébe.

Az üvegkapillárisos olajkimosó vizsgálat kiváltja a kloroform alkalmazását, biztonságosabb és mechanikailag stabilabb vizsgálati rendszert biztosít, valamint olyan közetminták esetén is alkalmazható, amelyeknél a korábbi módszer korlátozottan működött.

A nagy sótartalmú rétegvizekben végzett vizsgálatok igazolták, hogy megfelelő tenzidkombinációk és koszolvensek alkalmazásával önállóan rosszul oldódó komponensek is felhasználhatók. Az eredmények hozzájárultak új tenzidkompozíciók és kereskedelmi termékek fejlesztéséhez.

A koszolvens vizsgálatok rámutattak arra, hogy a 2-fenoxietanol kedvezőbb biztonságtechnikai tulajdonságai miatt alternatívája lehet a 2-butoxietanolnak, és alapul szolgált mediterrán éghajlati körülményekre fejlesztett termékek kialakításához.

A reológiai eredmények igazolták, hogy a tenzidkompozíciók, koszolvensek és polimerek kölcsönhatásai jelentősen befolyásolják a rendszer alkalmazhatóságát.³⁷⁻³⁸ Ezért az ipari szelekció során a komponensek együttes vizsgálata szükséges.

Összességében a kidolgozott módszerek és a feltárt kölcsönhatások hozzájárulnak a cEOR-technológiákhoz alkalmazható, tárolóspecifikusan optimalizált és ipari szempontból is kezelhető tenzidkompozíciók fejlesztéséhez.³¹⁻³²

7. Következtetések

A kőolajipari célra fejlesztett tenzidkompozíciók szelekciója összetett feladat, amelyben a laboratóriumi vizsgálati módszerek megbízhatósága alapvető jelentőségű. A cEOR-alkalmazásokban a formulációk teljesítményét nem egyetlen tulajdonság határozza meg, hanem az oldhatóság, a határfelületi aktivitás, az emulgeáló viselkedés, az olajkimosó képesség és a reológiai tulajdonságok együttesen befolyásolják. Ezért a tenzidkompozíciók fejlesztése során többparaméteres, egymásra épülő szelekciós szemlélet alkalmazása szükséges.

A kutatómunka során három fontos laboratóriumi vizsgálati módszer továbbfejlesztése valósult meg. Az ADEM-berendezéssel végzett emulgeáló hatás vizsgálat javította a keverési körülmények szabályozhatóságát és a módszer ismételhetőségét. Az üvegkapillárisos olajkimosó hatás vizsgálat oldószermentes, mechanikailag stabilabb alternatívát nyújtott a korábbi vékonyréteg-módszerrel szemben. A vízszám-meghatározás során az 1,4-dioxán acetonnal történő kiváltása kedvezőbb kémiai biztonsági és környezetvédelmi jellemzők mellett tette lehetővé a tenzidek hidrofíli-lipofíli jellegének összehasonlító értékelését.

A nagy sótartalmú rétegvízben végzett vizsgálatok igazolták, hogy az egyes tenzidkomponensek önálló oldhatósága nem feltétlenül elegendő a formuláció alkalmazhatóságának megítéléséhez. Megfelelő komponensarányok és koszolvens alkalmazása mellett olyan tenzidek is oldatba vihetők voltak, amelyek önmagukban nem vagy csak korlátozottan oldódtak a vizsgált közegben. A turbiditás és a határfelületi feszültség között azonos formulázási logikával kialakított kompozíciók esetén erős összefüggés volt azonosítható, ami a gyors előzetes formulázási döntések támogatására is alkalmas lehet.

Az oxo-alkohol típusú koszolvensek vizsgálata megmutatta, hogy ezek a komponensek több hatásjellemzőt egyszerre módosítanak. A 2-butoxietanol és a 2-fenoxietanol a vizsgált rendszerekben csökkentette az emulgeáló hatást, ugyanakkor javíthatta az olajkimosó hatást és kedvezően befolyásolhatta a határfelületi feszültséget. Polimer jelenlétében azonban a hatás összetettebbé vált, ami azt jelzi, hogy a koszolvens hatás nem értékelhető kizárólag önálló tenzidkompozíciós rendszerekben.

A reológiai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a tenzidkompozíciók és a folyási tulajdonságot módosító polimerek között kedvező és kedvezőtlen kölcsönhatások egyaránt kialakulhatnak. Egyes formulációk polimerrel együtt kedvező viszkozitásnövekedést eredményeztek, míg más esetekben a polimer jelenléte nem javította, vagy részben rontotta a rendszer reológiai viselkedését. Ez megerősíti, hogy a tenzidkompozíció és a polimer külön-külön történő kiválasztása nem elegendő az ipari alkalmazás szempontjából optimális rendszer meghatározásához.

A dolgozat eredményei alapján a tenzidkompozíció-fejlesztésben a tárolóspecifikus, együttes értékelés tekinthető megalapozott fejlesztési iránynak. A tenzid–tenzid, tenzid–koszolvens és tenzid–polimer kölcsönhatások feltárása hozzájárulhat ahhoz, hogy a laboratóriumi szelekció során ne csupán kedvező egyedi komponensek, hanem ténylegesen alkalmazható komplex formulációk kerüljenek kiválasztásra. Ez különösen fontos nagy sótartalmú rétegvizek, eltérő kőolaj-összetételek és ipari méretű alkalmazási követelmények esetén.

A kutatómunka gyakorlati jelentőségét az adja, hogy az eredmények nemcsak a laboratóriumi módszertan fejlesztéséhez, hanem ipari termékfejlesztési és minősítési folyamatokhoz is kapcsolódtak. A továbbfejlesztett módszerek és a feltárt komponenskölcönhatások olyan értékelési alapot biztosítanak, amely támogathatja a kémiai EOR-technológiák hatékonyabb, biztonságosabb és tárolóorientáltabb alkalmazását.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet Dr. Puskás Sándornak a MOL Nyrt EOR főmérnökének, aki vállalta, hogy ipari konzulensként segíti a doktori cselekményt.

Doktori munka a KDP-11-3/PALY-2021 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2020 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

Hivatkozások

- Pogaku, R.; Mohd Fuat, N. H.; Sakar, S.; Cha, Z. W.; Musa, N.; Awang Tajudin, D. N. A.; Morris, L. O. Polymer flooding and its combinations with other chemical injection methods in enhanced oil recovery. *Polymer Bulletin* **2018**, *75*, 1753–1774. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2106-z>
- Saravanan, S.; Keerthana, S. Floquet instability of gravity-modulated salt fingering in a porous medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 2851–2864. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03866>
- Fakher, S.; Abdelaal, H.; Elgahawy, Y.; Imqam, A. A characterization of different alkali chemical agents for alkaline flooding enhanced oil recovery operations: an experimental investigation. *SN Applied Sciences* **2019**, *1*, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1662-2>
- Mandal, A. *Chemical Flooding Methods for Enhanced Oil Recovery*; CRC Press, 2015.
- Larson, R. G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*; Oxford University Press, 1982.
- Green, D. W.; Willhite, G. P. *Enhanced Oil Recovery*; Society of Petroleum Engineers: Richardson, TX, 1998.
- Lake, L. W. *Enhanced Oil Recovery*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1989.
- Sheng, J. J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*; Gulf Professional Publishing: Burlington, MA, 2011. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20241-8>
- Jing, W.; Huiqing, L.; Genbao, Q.; Yongcan, P.; Yang, G. Investigations on spontaneous imbibition and the influencing factors in tight oil reservoirs. *Fuel* **2019**, *236*, 755–768. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.053>
- Khaleel, O.; Teklu, T. W.; Alameri, W.; Abass, H.; Kazemi, H. Wettability alteration of carbonate reservoir cores—laboratory evaluation using complementary techniques. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* **2019**, *22*, 911–922. <https://doi.org/10.2118/194483-PA>
- Schön, J. H. Pore space properties. In *Developments in Petroleum Science*; Elsevier, 2015; Vol. 65, pp 21–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100404-3.00002-0>
- Wang, J.; Xiao, L.; Liao, G.; Zhang, Y.; Guo, L.; Arns, C. H.; Sun, Z. Theoretical investigation of heterogeneous wettability in porous media using NMR. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 13450. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31803-w>
- Yang, J.; Zhou, Y. An automatic in situ contact angle determination based on level set method. *Water Resources Research* **2020**, *56*, e2020WR027107. <https://doi.org/10.1029/2020WR027107>
- Teletzke, G. F.; Wattenbarger, R. C.; Wilkinson, J. R. Enhanced oil recovery pilot testing best practices. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* **2010**, *13*, 143–154. <https://doi.org/10.2118/118055-PA>
- Lu, J.; Liyanage, P. J.; Solairaj, S.; Adkins, S.; Arachchilage, G. P.; Kim, D. H.; Britton, C.; Weerasooriya, U.; Pope, G. A. New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2014**, *120*, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.021>
- Salager, J. L.; Anton, R. E.; Briceño, M. I.; Choplin, L.; Marquez, L.; Pizzino, A.; Rodriguez, M. P. The emergence of formulation engineering in emulsion making—transferring know-how from research laboratory to plant. *Polymer International* **2003**, *52*, 471–478. <https://doi.org/10.1002/pi.1112>
- Hartyányi, M.; Nagy, R.; Bartha, L.; Puskás, S. Study on emulsification effect of crude oil in brine emulsions by automated demulsibility tester. *Energies* **2024**, *17*, 2438. <https://doi.org/10.3390/en17102438>
- Massarweh, O.; Abushaikh, A. S. The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports* **2020**, *6*, 3150–3178. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.009>
- Cong, Y.; Zhang, W.; Liu, C.; Huang, F. Composition and oil-water interfacial tension studies in different vegetable oils. *Food Biophysics* **2020**, *15*, 229–239. <https://doi.org/10.1007/s11483-019-09617-8>
- Hosseinioosheri, P.; Lashgari, H. R.; Sepehrnoori, K. A novel method to model and characterize in-situ bio-surfactant production in microbial enhanced oil recovery. *Fuel* **2016**, *183*, 501–511. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.035>
- Kamal, M. S.; Hussein, I. A.; Sultan, A. S. Review on surfactant flooding: phase behavior, retention, IFT, and field applications. *Energy & Fuels* **2017**, *31*, 7701–7720. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00353>
- Ma, K.; Cui, L.; Dong, Y.; Wang, T.; Da, C.; Hirasaki, G. J.; Biswal, S. L. Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *408*, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.006>
- Bhosle, M. R.; Joshi, S. A.; Bondle, G. M. An efficient contemporary multicomponent synthesis for the facile access to coumarin-fused new thiazolyl chromeno[4,3-b]quinolones in aqueous micellar medium. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2020**, *57*, 456–468. <https://doi.org/10.1002/jhet.3802>

24. Naseri, N.; Ajorlou, E.; Asghari, F.; Pilehvar-Soltanahmadi, Y. An update on nanoparticle-based contrast agents in medical imaging. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* **2018**, *46*, 1111–1121. <https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1379014>
25. Dwarakanath, V.; Chaturvedi, T.; Jackson, A. C.; Malik, T.; Siregar, A.; Zhao, P. Using co-solvents to provide gradients and improve oil recovery during chemical flooding in a light oil reservoir. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*; SPE, 2008; SPE-113965. <https://doi.org/10.2118/113965-MS>
26. Puig, J. E.; Scriven, L. E.; Davis, H. T.; Miller, W. G. Roles of co-surfactant and co-solvent in surfactant waterflooding. *Chemical Engineering Communications* **1988**, *65*, 169–185. <https://doi.org/10.1080/00986448808940252>
27. Sahni, V.; Dean, R. M.; Britton, C.; Kim, D. H.; Weerasooriya, U.; Pope, G. A. The role of co-solvents and co-surfactants in making chemical floods robust. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*; SPE, 2010; SPE-130007. <https://doi.org/10.2118/130007-MS>
28. Nagy, R.; Hartyányi, M.; Bartha, L.; Puskás, S. Investigation of interaction between viscosity-modifier polymers and surfactants based on vegetable oil for chemical enhanced oil recovery. *Chemical Engineering Transactions* **2024**, *109*, 307–312. doi: 10.3303/CET24109052
29. Hartyányi, M.; Nagy, R.; Bartha, L.; Puskás, S. Tenzidek emulgeáló hatásának meghatározására alkalmazott módszerek összehasonlító vizsgálata. *Anyagvizsgálók Lapja* **2023**, *2023/1*, 13–16.
30. Kothencz, R.; Nagy, R.; Bartha, L.; Vágó, Á. Improvement of the selection method of surfactants and their mixtures for chemical enhanced oil recovery. *Chemical Engineering Communications* **2017**, *204*, 440–444. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1277518>
31. Hartyányi, M.; Bejczy, R.; Nagy, R.; Demcsák, N.; Bartha, L.; Puskás, S. An improved method for determining the water number for surfactants. *MethodsX* **2024**, *12*, 102671. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2024.102671>
32. Bejczy, R.; Hartyányi, M.; Nagy, R.; Demcsák, N.; Bartha, L.; Puskás, S. Development of determination method for the water number of surfactants. In *13th International Colloid Conference*; Sitges, Barcelona, Spain, 2024.06.09–12.
33. Hartyányi, M.; Nagy, R.; Bejczy, R.; Bartha, L.; Puskás, S. The impact of salt concentration on the screening of surfactant packages for EOR applications. *Energy Science & Engineering* **2025**. <https://doi.org/10.1002/ese3.70103>
34. Hartyányi, M.; Nagy, R.; Bartha, L.; Puskás, S. Investigation the solubility of vegetable oil-based nonionic surfactants for the petroleum industry. *Chemical Engineering Transactions* **2024**, *110*, 127–132. <https://doi.org/10.3303/CET24110022>
35. Hartyányi, M.; Nagy, R.; Bartha, L.; Puskás, S. Kőolajipari célokra előállított tenzidkompozíciók rétegvízben való oldhatóságának vizsgálata. In *XXIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*; Marosvásárhely, Románia, 2023.10.25–28.
36. Nagy, R.; Hartyányi, M.; Bartha, L.; Puskás, S. Investigation of stability of surfactant solution for CEOR (Chemical Enhanced Oil Recovery). In *13th International Colloid Conference*; Sitges, Barcelona, Spain, 2024.06.09–12.
37. Hartyányi, M.; Nagy, R.; Bartha, L.; Puskás, S. Rheological study on surfactant packages and polymers for chemical enhanced oil recovery. In *13th International Colloid Conference*; Sitges, Barcelona, Spain, 2024.06.09–12.
38. Nagy, R.; Hartyányi, M.; Bartha, L.; Puskás, S. Study on the interaction between flow-modifier polymers and surfactant mixtures in chemical enhanced oil recovery. In *12th International Colloid Conference*; Palma de Mallorca, Spain, 2023.05.11–14.

Development of surfactant mixtures for petroleum industry applications and improvement of their testing methods

Surfactant and surfactant-polymer flooding are important chemical enhanced oil recovery (cEOR) methods used to mobilize crude oil remaining in reservoir rocks after primary and secondary production. A significant proportion of the original oil in place remains trapped due to capillary forces, unfavorable mobility ratios, reservoir heterogeneity and incomplete sweep efficiency. Surfactants improve microscopic displacement efficiency by reducing oil-water interfacial tension, while polymers enhance macroscopic sweep efficiency through mobility control by increasing the viscosity of the injected aqueous phase. The performance of surfactant-polymer systems depends on reservoir conditions, including salinity, temperature, crude oil composition and rock properties, as well as on interactions among surfactants, cosolvents and polymers.

The aim of this work was to support the development of surfactant compositions for petroleum industry applications through improved laboratory screening methods and the investigation of formulation-related interactions. Particular attention was paid to high-salinity formation waters, where surfactant performance is often limited by reduced solubility and stability. The research focused on three areas: improving laboratory testing methods, evaluating surfactant compositions in synthetic formation waters of different salinities, and investigating the effects of cosolvents and viscosity-modifying polymers.

Several screening methods were improved. To increase the reproducibility of emulsification studies, an automated demulsibility tester was introduced, providing better control of mixing conditions and reducing operator-dependent variability. Its applicability was demonstrated using crude oil-brine emulsions relevant to petroleum industry applications.

The oil displacement test was also redesigned. The original glass-plate method required chloroform and produced mechanically unstable rock layers. A capillary-based setup containing powdered reservoir rock was therefore developed. The modified method eliminated the need for chloroform, provided a more stable experimental configuration and remained suitable for comparative evaluation of surfactant formulations.

A further development involved water number determination. Since the traditional procedure relies on solvents with less favorable safety characteristics, alternative solvent systems were investigated. The results showed that 1,4-dioxane could be successfully replaced by an acetone-cyclohexane solvent system, resulting in a safer and more practical procedure while preserving the usefulness of the method for comparative characterization.

The applicability of surfactant compositions was investigated in synthetic formation waters with different salinities. High salt concentrations reduced the solubility of several individual surfactants and in some cases caused turbidity, phase separation or precipitation. However, stable solutions could be obtained by combining anionic and nonionic surfactants and applying suitable cosol-

vents. These findings demonstrate that the behavior of individual components cannot reliably predict the performance of the final formulation.

The relationship between turbidity, solubility and interfacial behavior was also examined. Turbidity measurements proved to be a useful supplementary screening tool when interpreted together with interfacial tension and solubility data. Although turbidity alone cannot fully describe formulation performance, it can provide rapid information regarding compatibility with high-salinity brines.

The effects of oxo-alcohol-type cosolvents were investigated using 2-butoxyethanol and 2-phenoxyethanol. Both compounds reduced emulsification tendency while improving oil displacement performance and decreasing interfacial tension. These results indicate that cosolvents influence not only formulation stability but also key performance parameters and should therefore be regarded as active formulation components.

In polymer-containing systems, the influence of cosolvents became more complex. The presence of a viscosity-modifying polymer altered the response of the surfactant system, showing that cosolvents must be evaluated within the complete formulation. Due to its higher flash point and more favorable handling characteristics, 2-phenoxyethanol may offer advantages over 2-butoxyethanol for certain industrial applications.

Rheological investigations confirmed that surfactant-polymer interactions can significantly affect solution viscosity and mobility control. Different surfactant compositions exhibited different interaction patterns with the selected polymers. Some formulations maintained favorable viscosity characteristics, whereas others showed less desirable rheological behavior. These observations demonstrate that surfactants, cosolvents and polymers must be selected and evaluated together as an integrated system.

The results underline the complexity of surfactant formulation development for cEOR applications. Formulation performance is determined not only by the properties of individual components but also by their interactions under reservoir-relevant conditions. Consequently, successful formulation development requires a multi-parameter evaluation strategy incorporating solubility, turbidity, emulsification behavior, oil displacement efficiency, interfacial tension and rheological properties.

Overall, the study demonstrates the importance of a reservoir-oriented approach to surfactant formulation development. The improved laboratory methods provide safer, more reliable and more reproducible tools for screening, while the interaction studies emphasize the necessity of evaluating complete chemical systems rather than isolated components. The findings contribute to a better understanding of surfactant-cosolvent-polymer interactions and support the development of stable and effective formulations for practical cEOR applications.