



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C09K 8/52 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/IB2015/053927

(22) Fecha de presentación internacional:
26 de mayo de 2015 (26.05.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
MX/A/2014/006332
26 de mayo de 2014 (26.05.2014) MX

(72) Inventor; e

(71) Solicitante : **ISUNZA REBOLLEDO, Itzeder Alejandro** [MX/MX]; Canela 140 A, Col. Granjas, Del. Iztacalco, México, D.F., 08400 (MX).

(74) Mandatarios: **CHAGOYA-CORTÉS, Héctor Elías** et al.; Leibnitz 117, PH1, Col. Anzures, Del. Miguel Hidalgo, México, D.F., 11590 (MX).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): 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, 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) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (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).

Publicada:

— sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))

(54) Title: OIL-BASED COMPOSITIONS FOR DISPERSING ASPHALTENES AND PARAFFINS

(54) Título : COMPOSICIONES A BASE DE ACEITE PARA DISPERSAR ASFALTENOS Y PARAFINAS

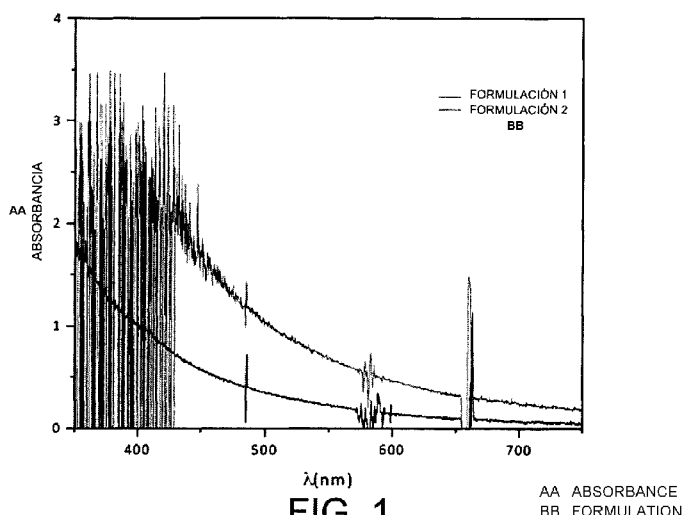


FIG. 1

(57) Abstract: The present invention consists of oil-based compositions for dispersing asphaltenes and paraffins in ducts and in equipment used in the fields of production, transport, processing and storage of petroleum. Said compositions are easy to formulate and are also environmentally friendly, since they are biodegradable and "green". The compositions comprise a non-polar solvent and bismuth nanoparticles, and can optionally comprise a composition from the terpene or terpenoid family and an organic acid.

(57) Resumen: La presente invención consiste en composiciones a base de aceite para dispersar asfaltenos y parafinas en ductos y equipo empleado en el campo de producción, transporte procesamiento y almacenamiento del petróleo. Dichas composiciones son fáciles de formular y además son amigables con el medio ambiente ya que son un producto biodegradable y "verde". Las composiciones comprenden un solvente no polar y nanopartículas de bismuto, y opcionalmente pueden comprender un compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides y un ácido orgánico.



**COMPOSICIONES A BASE DE ACEITE PARA DISPERSAR ASFALTENOS Y
PARAFINAS**

CAMPO TECNICO

5 La presente invención se relaciona con el campo de extracción de petróleo, y de manera más particular, la invención está relacionada con composiciones a base de aceite para dispersar asfaltenos y parafinas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Generalmente, las fracciones pesadas de petróleo contienen parafinas y asfaltenos que tienden a cristalizarse bajo enfriamiento y/o cambio en las condiciones de operación en las fracciones de petróleo que las contienen. Un inconveniente de la presencia de parafinas y asfaltenos en fracciones del petróleo, es que forman depósitos que obstruyen el flujo de producción de hidrocarburos en las tuberías. Estos depósitos
15 deben removerse de las líneas de producción, contenedores y equipo empleado en la producción de petróleo para mantener la eficiencia en el proceso.

 Para ello, usualmente se emplea trióxido de azufre a fin de formar un material dispersable con la parafina y removerla con un líquido acuoso y un tensoactivo. También pueden emplearse solventes y dispersantes tales como un
20 copolímero de un alcohol primario y óxido de etileno con silicato de sodio y éteres N-sustituidos de succinamida. Igualmente, se han desarrollado diversas composiciones que ayudan a cumplir con este propósito.

 Por ejemplo, la patente No. US 6,090,769 se refiere a un desengrasante de asfalto y aceites pesados que comprende un solvente de hidrocarburo cíclico, mono
25 n-butil éter de dipropilenglicol, un estabilizador de volatilidad, una sal de un ácido

sulfónico de un alquilo aromático, un alcohol etoxilado ramificado y un mercaptano de alquilo etoxilado. Dicho desengrasante presenta propiedades adecuadas de solvencia y como detergente. Para tal efecto, el estabilizador de volatilidad actúa de manera sinérgica con el solvente de hidrocarburos cíclico y el mono n-butil éter de
5 dipropilenglicol.

El documento WO 2011/062799 provee un método para remover depósitos de los yacimientos de petróleo, que involucra poner en contacto el depósito con calor y/o un producto de reacción de una reacción exotérmica de un solvente con un ácido. No obstante, este método presenta el inconveniente de usar sustancias
10 corrosivas que pueden afectar los materiales de los ductos, aunado a que se requiere incluir un método adicional en el proceso de producción de crudo.

Por otra parte, los documentos WO 2012/009128 A2 y WO 2012/129302 A2 proveen composiciones con nanomateriales que se utilizan como fluidos de perforación. Las composiciones presentan propiedades mejoradas tales como
15 humectabilidad, reducción de fricción, resistencia a la corrosión y propiedades reológicas en comparación con otros fluidos ya existentes. Estas composiciones modifican las propiedades físicas del asfalto de tal modo que se impide que éste se adhiera a las superficies de la broca durante la operación de perforado del pozo. Las composiciones descritas en estos dos documentos se formulan sobre una base acuosa
20 o como emulsión y comprenden además nanopartículas de óxidos metálicos, grafito o grafeno. No obstante, estas composiciones presentan la desventaja de utilizar un proceso de formulación laborioso y no ser biodegradables.

Por lo anterior, existe la necesidad de proveer composiciones alternativas que permitan dispersar de forma adecuada las parafinas y asfaltenos, que sean fáciles
25 de formular y que además sean amigables con el medio ambiente.

OBJETOS DE LA INVENCION

Teniendo en cuenta los defectos de la técnica anterior, es un objeto de la presente invención proveer composiciones a base de aceite para dispersar asfaltenos y parafinas en ductos y equipo empleado en el campo de producción del petróleo.

Es otro objeto de la presente invención mejorar el rendimiento de un pozo petrolero.

Es un objeto más de la presente invención mejorar el rendimiento de transporte de crudo a través de un ducto.

Asimismo, es un objeto adicional de la presente invención mejorar el rendimiento de turbomaquinaria que esté en contacto con el crudo.

Es todavía un objeto adicional de la presente invención mejorar las propiedades reológicas de un crudo pesado.

Es también un objeto de la presente invención contar con una composición que, debido a su alto punto de ignición, sea más segura en su aplicación, evitando accidentes.

Es también un objeto de la presente invención proveer una composición para la limpieza de tanques de almacenamiento y plantas de procesamiento de crudo.

Es además un objeto de la presente invención desarrollar un producto biodegradable y “verde” para lograr los objetivos anteriores.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un espectro UV-VIS comparativo entre una composición que comprende nanopartículas de bismuto de acuerdo con una modalidad de la presente invención y otra composición que carece de dichas nanopartículas.

La Figura 2 es un espectro UV-VIS comparativo entre una composición que comprende nanopartículas de bismuto de acuerdo con una modalidad de la presente invención y otra composición que carece de dichas nanopartículas.

La Figura 3 es un espectro UV-VIS comparativo entre una composición
5 que comprende nanopartículas de bismuto de acuerdo con una modalidad de la presente invención y otra composición que carece de dichas nanopartículas.

La Figura 4 es un espectro UV-VIS comparativo entre un producto comercial que comprende nanopartículas de bismuto de acuerdo con una modalidad de la presente invención y el mismo producto comercial que carece de dichas
10 nanopartículas.

La Figura 5 es un espectro UV-VIS comparativo entre otro producto comercial que comprende nanopartículas de bismuto de acuerdo con una modalidad de la presente invención y el mismo producto comercial que carece de dichas nanopartículas.

La Figura 6 es un espectro UV-VIS comparativo entre composiciones que comprenden distintas nanopartículas de óxidos metálicos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha encontrado de manera sorprendente que una composición base
20 aceite en combinación con nanopartículas metálicas resulta altamente eficiente para la dispersión de parafinas y asfaltenos en ductos y equipo utilizado en la producción del petróleo, logrando mejorar el rendimiento de un pozo petrolero de una forma que resulta segura y amigable con el ambiente, al tratarse de un producto biodegradable y verde.

Así, en un aspecto de la invención, se describe una composición que comprende un solvente no polar como base aceite y nanopartículas de bismuto.

En una modalidad de la presente invención, la composición comprende además un compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides y un ácido orgánico.

5 De manera preferida, el solvente no polar es un metil éster de ácido graso, el cual se selecciona del grupo que comprende metil éster de aceite de maíz, metil éster de aceite de canola, metil éster de ácido oleico, metil éster de triglicéridos de cadenas medianas y largas de ácidos grasos, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el solvente no polar es metil éster de aceite de maíz.

10 El solvente no polar está presente en la composición en un intervalo de 10 a 99.99% en peso de la composición, preferiblemente de 90 a 99% en peso de la composición, aún más preferible de 95 a 99% en peso de la composición.

Para efectos de la presente invención, el término nanopartícula se refiere a nanopolvo, nanoalambre, nanolíneas, nanotubos o cualquier nanoestructura de bismuto. Las nanopartículas de bismuto se seleccionan del grupo que comprende bismuto metálico, óxido de bismuto, sulfuro de bismuto, carbonato de bismuto, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, las nanopartículas de bismuto son bismuto metálico, óxido de bismuto, sulfuro de bismuto, y mezclas de las mismas.

15 Las nanopartículas de bismuto tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 nm hasta 200 nm, de manera preferida entre 20 nm y 100 nm.

Asimismo, dichas nanopartículas están presentes en la composición en un intervalo de 0.01 a 10% en peso de la composición, preferiblemente de 0.01 a 1.0% en peso de la composición.

De manera opcional, estas nanopartículas de bismuto pueden estar 25 modificadas en su superficie o funcionalizadas con grupos funcionales seleccionados

entre ácidos carboxílicos de C₁-C₂₀ con o sin insaturaciones, lineales, ramificados, cíclicos, sales de los mismos y combinaciones de los mismos; amidas, aminas, triglicéridos, polímeros, y sales de los mismos; aldehídos, cetonas, tensoactivos aniónicos, catiónicos, zwitterionicos, y no iónicos; grupos mercapto, tioles, éteres, terpenos, terpenoides; aceites esenciales; y combinaciones de los mismos; y ácidos sulfonados lineales, ramificados y cíclicos, con y sin insaturaciones, sales de los mismos y combinaciones de los mismos.

En cuanto al compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides, éste se selecciona del grupo que comprende monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos, tetraterpenos, politerpenos, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides se selecciona del grupo que comprende mentol, pineno, alcanfor, geraniol, D-limoneno, L-limoneno, dipenteno, mirceno, terpineno, escualeno, caroteno, terpenos de naranja, aldehído cinámico y aldehídos de cadena larga, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides es D-limoneno, terpenos de naranja, aldehído cinámico, aldehídos de cadena larga, y mezclas de los mismos.

El compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides está presente en la composición en un intervalo de 0 a 50% en peso de la composición, preferiblemente de 0.5 a 10% en peso de la composición, mas preferiblemente de 0.5 a 5% en peso de la composición.

Por lo que se refiere al ácido orgánico, éste se selecciona del grupo que comprende ácidos sulfónicos y sales de los mismos; ácidos carboxílicos y sales de los mismos; ácidos sulfonados; y mezclas de los mismos. Preferiblemente el ácido orgánico se selecciona del grupo que comprende ácido dodecylbencensulfónico, ácidos

sulfonados de C₆-C₁₈, y mezclas de los mismos; más preferiblemente, el ácido orgánico es ácido dodecylbencensulfónico.

El ácido orgánico está presente en la composición en un intervalo de 0 a 20% en peso de la composición, preferiblemente de 0.5 a 10% en peso de la
5 composición, más preferiblemente de 0.5 a 5% en peso de la composición.

La composición de la presente invención puede comprender de forma opcional tensoactivos seleccionados del grupo que comprende tensoactivos no iónicos, tensoactivos aniónicos, tensoactivos catiónicos, tensoactivos anfotéricos, y mezclas de los mismos. Los tensoactivos no iónicos se seleccionan del grupo que comprende alquil
10 poliglicósidos, ésteres de sorbitan, metil glucósido ésteres, aminas etoxiladas, diaminas etoxiladas, poliglicerol esteres, polisorbatos, etoxilados de alquilo. Como tensoactivos aniónicos adecuados se incluyen aquellos seleccionados del grupo que comprende sulfonatos de alquil éter, docusatos, alquil bencen sulfonatos, alquil sulfonatos, alquil
15 aril sulfonatos, sulfatos de alquil éter lineales o ramificados, sulfonatos de alquil éter lineales o ramificados, sulfatos de alcohol polipropoxilado, alquil disulfonatos, alquil
bisulfatos, y mezclas de los mismos. Los tensoactivos catiónicos se seleccionan del grupo que comprende ésteres de metil arginina, alcanolaminas, alquilendiamidas, sales de alquil trimetil amonio, y mezclas de los mismos. El tensoactivo es seleccionado
preferentemente de polisorbatos; más preferiblemente
20 polioxietilen(20)sorbitanmonooleato (conocido también como polisorbato 80).

Si bien se prefiere que la composición de la presente invención se encuentre en base aceite, en otra modalidad adicional de la presente invención, la composición puede estar formulada también como una emulsión aceite/agua o agua/aceite.

La composición de la presente invención en cualquiera de sus modalidades es utilizada para dispersar asfaltenos, parafinas y fracciones orgánicas pesadas de crudo, modificando sus propiedades reológicas.

5

EJEMPLO 1

Preparación de composiciones con nanopartículas de bismuto

Para fines de llevar a cabo los diferentes ensayos experimentales que demuestren la dispersión mejorada de asfaltenos y parafinas utilizando composiciones que comprenden nanopartículas de bismuto de conformidad con los principios de la presente invención en los ejemplos 3 a 8, se llevó a cabo la preparación de diversas composiciones base aceite con nanopartículas de bismuto.

En este ejemplo se describe la metodología general para preparar dichas composiciones que comprenden nanopartículas de bismuto, en particular nanopartículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Para preparar las composiciones que comprenden de nanopartículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de conformidad con modalidades específicas de la presente invención, se agrega una cantidad determinada de nanopartículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a diferentes composiciones base aceite de interés y posteriormente las nanopartículas se dispersan utilizando ultrasonido con un procesador de ultrasonido Misonix S-4000 con un cuerno de sonicación de ½" a una amplitud de 80 durante 2 minutos en un baño de enfriamiento.

La cantidad determinada de nanopartículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, así como los ingredientes y cantidades específicas utilizadas en cada composición preparada se detallan en la descripción de cada uno de los ejemplo 3 a 8.

25

EJEMPLO 2

Metodología para la medición de la dispersión de asfaltenos y parafinas ocasionada por una composición con nanopartículas de β -Bi₂O₃

La presente metodología experimental tiene como objetivo evaluar la capacidad mejorada de dispersión de asfaltenos y parafinas de una composición a la que se le han agregado nanopartículas de β -Bi₂O₃ de conformidad con la presente invención como se describe en el ejemplo 1. Para fines de describir la metodología, a la composición original que no contiene nanopartículas de β -Bi₂O₃ se le denominará “composición original”, y a la composición que sí contiene nanopartículas de β -Bi₂O₃ se le denominará “composición modificada”.

La metodología es la siguiente:

- 1) Se pesan aproximadamente 0.3 g de una muestra de asfaltenos y parafinas tomada de un aparejo de producción.
- 2) Se anota el peso de la muestra.
- 3) La muestra se coloca en un filtro para café y se sella con una liga en la parte superior.
- 4) Se anota el peso total del filtro que contiene la muestra.
- 5) En un frasco de 40 mL se colocan 10 mL de la composición modificada.
- 6) La composición modificada se calienta a 60 °C con un agitador magnético.
- 7) Cuando la composición modificada se encuentra a 60 °C, se sumerge el filtro con la muestra.
- 8) El filtro con la muestra se sumerge durante 20 minutos con el agitador encendido, transcurrido este tiempo la composición modificada se debe tornar oscura.
- 9) Una vez transcurrido los 20 minutos el filtro con la muestra se retira de la composición modificada y se deja escurrir.

10) El espectrofotómetro se calibra con una solución de la composición original en alcohol isopropílico. Para la preparación de esta solución se toman 0.5 mL de la composición original y se adicionan en 5 mL de alcohol isopropílico (blanco del espectrofotómetro).

5 11) Se prepara una solución con 0.5 mL de la composición modificada en la que se había sumergido el filtro con la muestra y 5 mL de alcohol isopropílico.

12) De la solución preparada en el punto 11 se toma lectura de absorción UV-VIS en un intervalo de longitud de onda (λ) de a 350 a 750 nm. De acuerdo con el artículo “Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils.”

10 Silva Ramos, Antonio Carlos *et al.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 32 (2001) 201-216; la absorbancia a 400 nm se asume como representativa para medir la concentración de fracciones de asfaltenos presentes en el crudo, en donde el incremento en la absorbancia es proporcional al incremento de la concentración de asfalteno. En este sentido, el incremento de la absorbancia a una longitud de onda de
15 400 nm indicará una mayor dispersión de asfaltenos y parafinas.

13) Si en el paso anterior 12 se determina que la cantidad de asfaltenos y parafinas dispersados es muy alta (absorbancias superiores a 2) se puede llevar a cabo una dilución en donde se toman 0.1 mL de la composición modificada en la que se había sumergido el filtro con la muestra y se disuelve en 9.9 mL de alcohol isopropílico para
20 obtener lecturas más claras.

14) Se realiza nuevamente la medición de absorción UV-VIS en un intervalo de longitud de onda (λ) de a 350 a 750 nm.

15) Con la información que se obtiene se elaboran gráficas comparativas de absorbancia.

EJEMPLO 3**Comparación de absorbancia en composiciones base metil éster de aceite de maíz**

En este ejemplo se comparan las mediciones de absorbancia de dos composiciones. Una composición comprende solamente metil éster de aceite de maíz (Formulación 1), mientras que la otra composición de conformidad con la presente invención comprende metil éster de aceite de maíz y nanopartículas de β -Bi₂O₃ (Formulación 2). Las nanopartículas de β -Bi₂O₃ se dispersaron en la Formulación 2 de conformidad con la metodología del Ejemplo 1. Los resultados obtenidos mediante la metodología descrita en el ejemplo 2 permiten comparar el potencial de dispersión de las nanopartículas de β -Bi₂O₃.

Formulación 1.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil éster de aceite de maíz	100

15 Formulación 2.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil éster de aceite de maíz	99.9999
β -Bi ₂ O ₃	0.0001

La Figura 1 muestra una comparación entre las absorbancias de la Formulación 1 y la Formulación 2 en un intervalo de longitud de onda (λ) de 350 a 750 nm. Se puede notar que en la longitud de onda de 400 nm existe un claro incremento en la absorbancia para la Formulación 2, lo que es un indicativo del aumento de la concentración de asfaltenos y parafinas debido a la dispersión de éstos ocasionada por la presencia de las nanopartículas de β -Bi₂O₃ de conformidad con los principios de la presente invención.

EJEMPLO 4**Comparación de absorbancia en composiciones base metil éster de aceite de maíz con ácido dodecilbencensulfónico y D-limoneno**

5 En este ejemplo también se comparan los valores de absorbancia de dos composiciones de forma similar al Ejemplo 3. Las Formulaciones 3 y 4 se preparan ahora con ingredientes adicionales a las Formulaciones 1 y 2, como puede verse a continuación. La Formulación 4 comprende los mismos ingredientes que la Formulación 3 y adicionalmente nanopartículas de β -Bi₂O₃ para comparar la dispersión de 10 asfaltenos en ambas formulaciones. Las nanopartículas de β -Bi₂O₃ se dispersaron en la Formulación 4 de conformidad con la metodología del ejemplo 1 y la medición de la absorbancia se lleva a cabo con la metodología descrita en el ejemplo 2.

Formulación 3.

15

Compuesto	Cantidad (g)
Metil éster de aceite de maíz	98
Ácido dodecilbencensulfónico (DBSA)	1
D-limoneno	1

Formulación 4.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil éster de aceite de maíz	97.9999
Acido dodecilbencensulfónico (DBSA)	1
D-limoneno	1
β -Bi ₂ O ₃	0.0001

20

La Figura 2 muestra una comparación entre las absorbancias de la Formulación 3 y la Formulación 4 antes y después de la prueba de dispersión de asfaltenos y parafinas en un intervalo de longitud de onda (λ) de 350 a 750 nm. Se

puede notar que en la longitud de onda de 400 nm existe un incremento en la absorbancia para la Formulación 4 respecto de su línea base y respecto de la Formulación 3, lo que es un indicativo del aumento de la concentración de asfaltenos y parafinas debido a la dispersión de éstos ocasionada por la presencia de nanopartículas de β -Bi₂O₃ de conformidad con los principios de la presente invención.

EJEMPLO 5

Comparación de absorbancia en composiciones base metil éster de aceite de maíz con dodecylbencensulfonato de trietanolamina y D-limoneno

En este ejemplo se utilizan las mismas metodologías de los ejemplos 3 y 4 para comparar la dispersión de asfaltenos y parafinas ocasionada por composiciones sin (Fórmula 5) y con nanopartículas de β -Bi₂O₃ (Fórmula 6).

Formulación 5.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil éster de aceite de maíz	98
Dodecylbencensulfonato de trietanolamina	1
D-limoneno	1

Formulación 6.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil éster de aceite de maíz	97.9999
Dodecylbencensulfonato de trietanolamina	1
D-limoneno	1
β -Bi ₂ O ₃	0.0001

La Figura 3 muestra una comparación entre las absorbancias de la Formulación 5 y la Formulación 6 antes y después de la prueba de dispersión de

asfaltenos y parafinas en un intervalo de longitud de onda (λ) de 350 a 750 nm. Se puede notar que en la longitud de onda de 400 nm existe un incremento en la absorbancia para la Formulación 6 respecto de su línea base y respecto de la Formulación 5, lo que es un indicativo del aumento de la concentración de asfaltenos y parafinas debido a la dispersión de éstos ocasionada por la presencia de nanopartículas de β -Bi₂O₃ de conformidad con los principios de la presente invención.

EJEMPLO 6

Comparación de la dispersión de asfaltenos y parafinas con composiciones comerciales.

El presente ensayo tiene como objetivo llevar a cabo la comparación de la dispersión de asfaltenos y parafinas entre dos composiciones comerciales originales y modificadas de conformidad con los principios de la presente invención.

El producto N-Spec 50 de la empresa Brenntag se modificó mediante la adición de nanopartículas de β -Bi₂O₃ (metodología del ejemplo 1) de conformidad con los principios de la presente invención. La composición de N-Spec 50 modificada se nombró Formulación 7. Posteriormente, se llevó a cabo la medición de la dispersión de asfaltenos y parafinas de la composición del N-Spec 50 original y de la composición del N-Spec 50 modificado con nanopartículas de β -Bi₂O₃ (Formulación 7) utilizando la metodología descrita en el ejemplo 2.

Formulación 7. N-Spec 50 modificado con nanopartículas de β -Bi₂O₃.

Compuesto	Cantidad (g)
N-Spec 50	99.9999
β -Bi ₂ O ₃	0.0001

La Figura 4 muestra una comparación entre las absorbancias de la Formulaci3n 7 y el producto N-Spec 50 en un intervalo de longitud de onda (λ) de 350 a 750 nm. Puede apreciarse que la Formulaci3n 7 presenta valores de absorbancia a los 400 nm mayores que los del producto N-Spec 50. Nuevamente se demuestra que la presencia de nanopartículas de β -Bi₂O₃ de conformidad con los principios de la presente invenci3n es responsable de una mayor dispersi3n de asfaltenos y parafinas.

Por otro lado, el producto Prifer 6813 de la empresa CRODA se modific3 mediante la adici3n de nanopartículas de β -Bi₂O₃ (metodología del ejemplo 1) de conformidad con los principios de la presente invenci3n. La composici3n de Prifer 6813 modificada se nombr3 Formulaci3n 8. Posteriormente, se llev3 a cabo la medici3n de la dispersi3n de asfaltenos y parafinas de la composici3n del Prifer 6813 original y de la composici3n del Prifer 6813 modificado con nanopartículas de β -Bi₂O₃ (Formulaci3n 8) utilizando la metodología descrita en el ejemplo 2.

Formulaci3n 8. Prifer 6813 adicionado con nanopartículas de β -Bi₂O₃.

Compuesto	Cantidad (g)
Prifer 6813	99.9999
β -Bi ₂ O ₃	0.0001

La Figura 5 muestra una comparación entre las absorbancias de la Formulaci3n 8 y el producto Prifer 6813 en un intervalo de longitud de onda (λ) de 350 a 750 nm. Puede apreciarse que la Formulaci3n 8 presenta valores de absorbancia a los 400 nm mayores a los del producto Prifer 6813. Nuevamente se demuestra que la presencia de nanopartículas de β -Bi₂O₃ de conformidad con los principios de la presente invenci3n es responsable de una mayor dispersi3n de asfaltenos y parafinas.

EJEMPLO 7**Dispersión de asfaltenos y parafinas en composiciones con diferentes nanopartículas.**

Se realizó el mismo procedimiento de dispersión de nanopartículas de conformidad con el ejemplo 1 para preparar distintas composiciones (Formulaciones 9 a 12) utilizando diferentes nanopartículas de óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 con el propósito de comparar el efecto en la dispersión de asfaltenos y parafinas ocasionada por estas diferentes nanopartículas con las nanopartículas de bismuto de conformidad con los principios de la presente invención.

Las Formulaciones 9 a 12 son las siguientes:

Formulación 9.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil ester de aceite de maíz	99.9999
TiO_2 Evonik Aeroxide P25	0.0001

Formulación 10.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil ester de aceite de maíz	99.9999
ZnO Zinacron 40 Nanocron	0.0001

Formulación 11.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil ester de aceite de maíz	99.9999
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Inframmat	0.0001

Formulación 12.

Compuesto	Cantidad (g)
Metil ester de aceite de maíz	99.9999
ZnO Inframmat	0.0001

Cada formulación 9 a 12 se sometió a la metodología de medición de la dispersión descrita en el ejemplo 2 para determinar la eficacia en la dispersión de asfaltenos y parafinas de cada composición. En este caso se llevaron a cabo los pasos 13 a 15 para obtener lecturas más claras de la absorbancia. Los resultados obtenidos en cuanto a la absorbancia a la longitud de onda (λ) de 400 nm se compararon con los resultados obtenidos para la Formulación 2 descrita en el ejemplo 3, la cual contiene nanopartículas de β -Bi₂O₃ de conformidad con los principios de la presente invención. La comparación de los resultados se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1**Absorbancia de composiciones que contienen nanopartículas de distintos óxidos metálicos.**

Formulación	Longitud de onda (λ)	Resultado
Formulación 2	400	0.431
Formulación 9	400	0.335
Formulación 10	400	0.267
Formulación 11	400	0.213
Formulación 12	400	0.163

La Tabla 1 muestra que si bien todas las composiciones presentaron propiedades de dispersión de asfaltenos y parafinas, los mejores resultados de absorbancia (0.431) se obtuvieron para la Formulación 2 que contiene nanopartículas de β -Bi₂O₃.

Asimismo, de acuerdo a los resultados obtenidos en la Figura 6, se determinó que las nanopartículas de óxido de bismuto (Bi₂O₃) en su fase β -Bi₂O₃ tienen mayor eficacia de dispersión de asfaltenos y parafinas en comparación con otros óxidos tales como TiO₂, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZnO.

De conformidad con lo anteriormente descrito, se podrá observar que las composiciones a base de aceite para dispersar asfaltenos y parafinas, han sido ideadas para mejorar el rendimiento de un pozo petrolero al evitar la obstrucción de las

tuberías, de una forma que resulta más segura y amigable para el medio ambiente, y será evidente para cualquier experto en la materia que las modalidades de las composiciones a base de aceite para dispersar asfaltenos y parafinas según se describió anteriormente, son únicamente ilustrativas más no limitativas de la presente
5 invención, ya que son posibles numerosos cambios de consideración en sus detalles sin apartarse del alcance de la invención.

Por lo tanto, la presente invención no deberá considerarse como restringida excepto por lo que exija la técnica anterior y por el alcance de las reivindicaciones anexas.

NOVEDAD DE LA INVENCION**REIVINDICACIONES**

1.- Una composición base aceite, caracterizada porque comprende un solvente no polar y nanopartículas de bismuto.

5 2.- La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque comprende un compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides y un ácido orgánico.

3. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque comprende de 10 a 99.99% del solvente no polar, y de 0.01 a 10.0% en
10 peso de nanopartículas de bismuto.

4. La composición de conformidad con la reivindicación 3, caracterizada además porque comprende de 90 a 99% en peso del solvente no polar, y de 0.01 a 1.0% en peso de nanopartículas de bismuto.

5. La composición de conformidad con la reivindicación 4, caracterizada
15 además porque comprende de 95 a 99% en peso del solvente no polar.

6. La composición de conformidad con la reivindicación 2, caracterizada además porque comprende de 0 a 50% en peso del compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides, y de 0 a 20% en peso del ácido orgánico.

7. La composición de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada
20 además porque comprende de 0.5 a 10% en peso del compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides, y de 0.5 a 10% en peso del ácido orgánico.

8. La composición de conformidad con la reivindicación 7, caracterizada además porque comprende de 0.5 a 5% en peso del compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides, y de 0.5 a 5% en peso del ácido orgánico.

9.- La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el solvente no polar es un metil éster de ácido graso.

10. La composición de conformidad con la reivindicación 9, caracterizada además porque el metil éster de ácido graso se selecciona del grupo que comprende
5 metil éster de aceite de maíz, metil éster de aceite de canola, metil éster de ácido oleico, metil éster de triglicéridos de cadenas medianas y largas de ácidos grasos, y mezclas de los mismos.

11. La composición de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada además porque el metil éster de ácido graso es metil éster de aceite de maíz.

10 12.- La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque las nanopartículas de bismuto se seleccionan del grupo que comprende nanopolvo, nanoalambre, nanolíneas, nanotubos y cualquier nanoestructura de bismuto.

15 13.- La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque las nanopartículas de bismuto se seleccionan del grupo que comprende bismuto metálico, óxido de bismuto, sulfuro de bismuto, carbonato de bismuto, y mezclas de los mismos.

20 14.- La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque las nanopartículas de bismuto tienen un tamaño de partícula de entre 5 nm y 200 nm.

15. La composición de conformidad con la reivindicación 14, caracterizada además porque las nanopartículas de bismuto tienen un tamaño de partícula de entre 20 nm y 100 nm.

25 16.- La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque las nanopartículas de bismuto pueden estar modificadas en su

superficie o funcionalizadas con grupos funcionales seleccionados entre ácidos carboxílicos de C₁-C₂₀ con o sin insaturaciones, lineales, ramificados, cíclicos, sales de los mismos y combinaciones de los mismos; amidas, aminas, triglicéridos, polímeros, y sales de los mismos; aldehídos, cetonas; tensoactivos aniónicos, catiónicos, zwitterionicos, y no iónicos; grupos mercapto, tioles, éteres, terpenos, terpenoides; aceites esenciales; y combinaciones de los mismos; y ácidos sulfonados lineales, ramificados y cíclicos, con y sin insaturaciones, sales de los mismos y combinaciones de los mismos.

17.- La composición de conformidad con la reivindicación 2, caracterizada además porque el compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides se selecciona del grupo que comprende monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos, tetraterpenos, politerpenos, y mezclas de los mismos.

18.- La composición de conformidad con la reivindicación 17, caracterizada además porque el compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides se selecciona del grupo que comprende mentol, pineno, alcanfor, geraniol, D-limoneno, L-limoneno, dipenteno, mirceno, terpineno, escualeno, caroteno, terpenos de naranja, aldehído cinámico y aldehídos de cadena larga, y mezclas de los mismos.

19.- La composición de conformidad con la reivindicación 18, caracterizada además porque el compuesto de la familia de los terpenos o terpenoides se selecciona del grupo que comprende D-limoneno, terpenos de naranja, aldehído cinámico, aldehídos de cadena larga, y mezclas de los mismos.

20.- La composición de conformidad con la reivindicación 2, caracterizada además porque el ácido orgánico se selecciona del grupo que comprende ácidos sulfónicos y sales de los mismos; ácidos carboxílicos y sales de los mismos; ácidos sulfonados; y mezclas de los mismos.

21.- La composición de conformidad con la reivindicación 20, caracterizada además porque el ácido orgánico se selecciona del grupo que comprende ácido dodecilbencensulfónico, ácidos sulfonados de C₆-C₁₈, y mezclas de los mismos.

5 22.- La composición de conformidad con la reivindicación 21, caracterizada además porque el ácido orgánico es ácido dodecilbencensulfónico.

23.- La composición de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada además porque comprende tensoactivos seleccionados del grupo que comprende tensoactivos no iónicos, tensoactivos aniónicos, tensoactivos catiónicos,
10 tensoactivos anfotéricos, y mezclas de los mismos.

24.- La composición de conformidad con la reivindicación 23, caracterizada además porque los tensoactivos no iónicos se seleccionan del grupo que comprende alquil poliglicósidos, ésteres de sorbitan, metil glucósido ésteres, aminas etoxiladas, diaminas etoxiladas, poliglicerol ésteres, polisorbato, etoxilados de alquilo,
15 y mezclas de los mismos.

25.- La composición de conformidad con la reivindicación 23, caracterizada además porque los tensoactivos aniónicos se seleccionan del grupo que comprende sulfonatos de alquil éter, docusatos, alquil bencen sulfonatos, alquil sulfonatos, alquil aril sulfonatos, sulfatos de alquil éter lineales o ramificados, sulfonatos
20 de alquil éter lineales o ramificados, sulfatos de alcohol polipropoxilado, alquil disulfonatos, alquil bisulfatos, y mezclas de los mismos.

26.- La composición de conformidad con la reivindicación 23, caracterizada además porque los tensoactivos catiónicos se seleccionan del grupo que comprende ésteres de metil arginina, alcanolaminas, alquilendiamidas, sales de alquil
25 trimetil amonio, y mezclas de los mismos.

27.- La composición de conformidad con la reivindicación 24, caracterizada además porque el tensoactivo es seleccionado preferentemente de polisorbato; más preferiblemente polioxietileno(20)sorbitanmonooleato.

5 28.- La composición de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada además porque la composición se formula como una emulsión aceite/agua o agua/aceite.

1/3

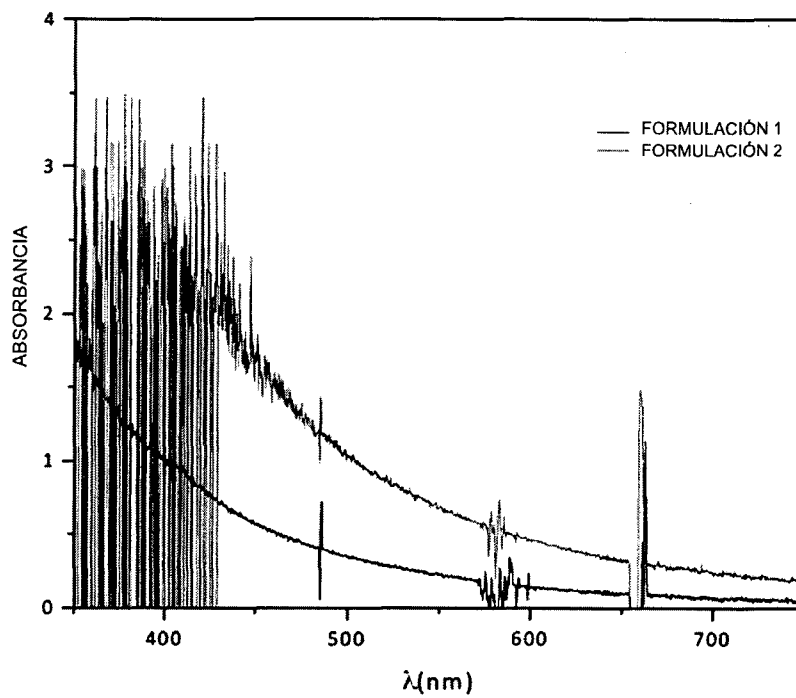


FIG. 1

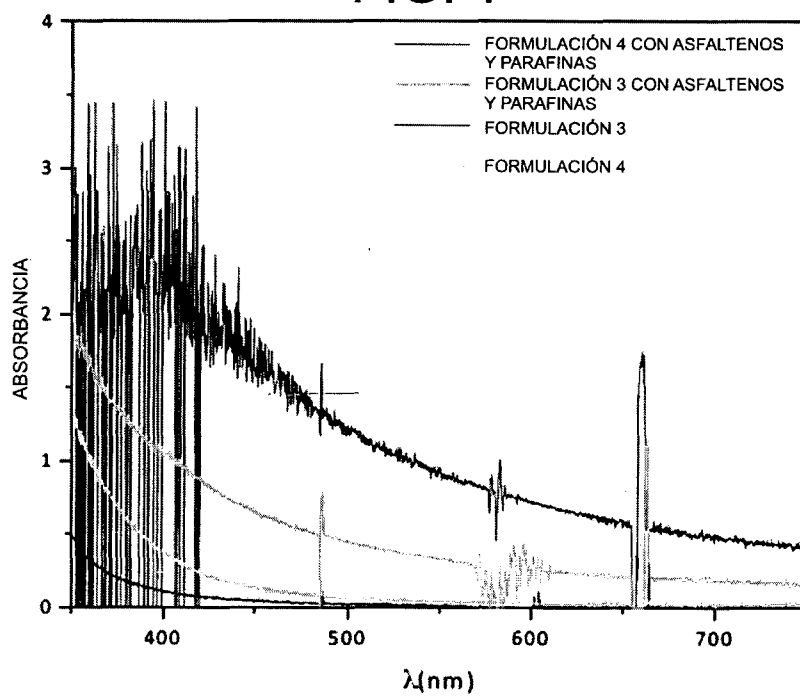


FIG. 2

2/3

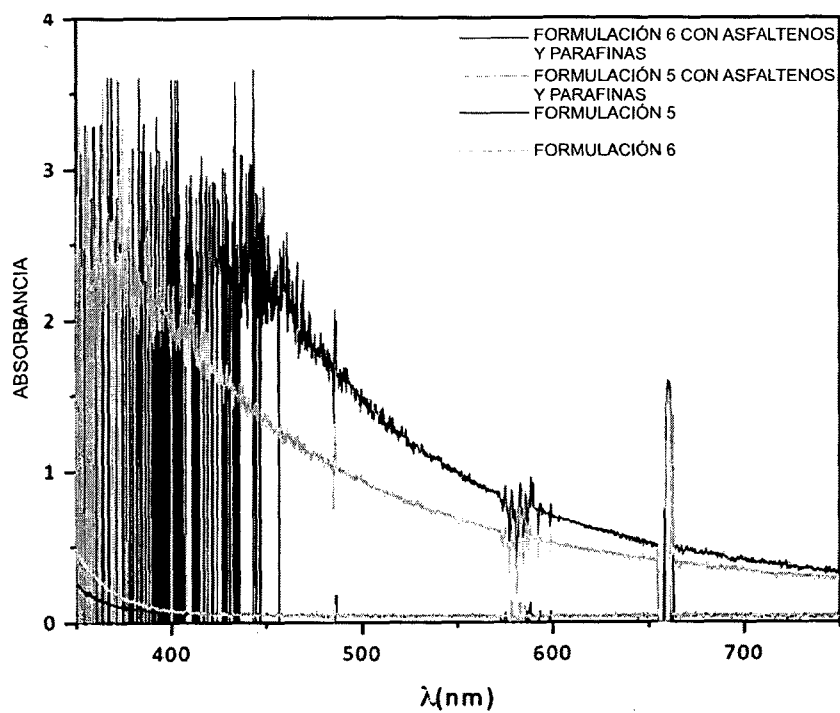


FIG. 3

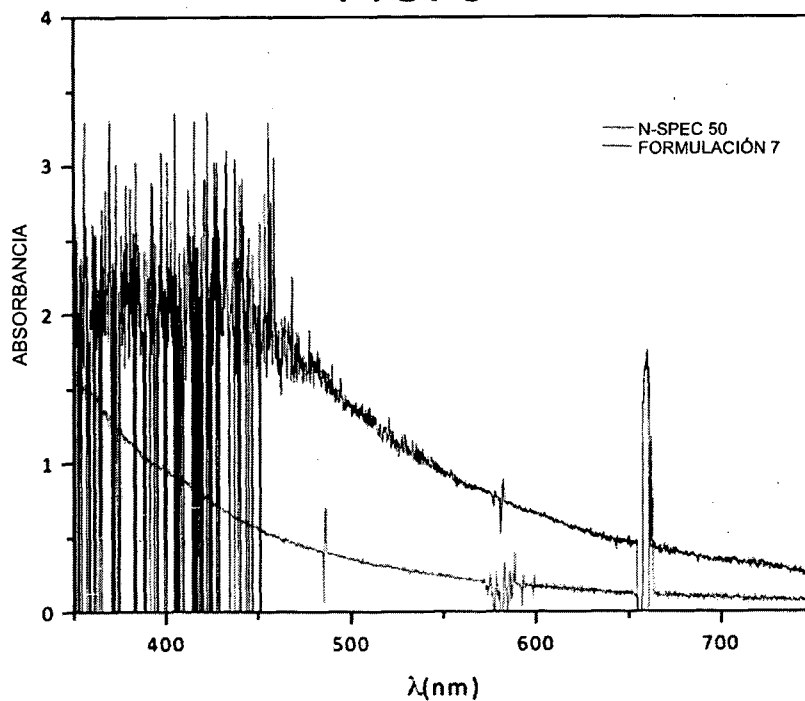


FIG. 4

3/3

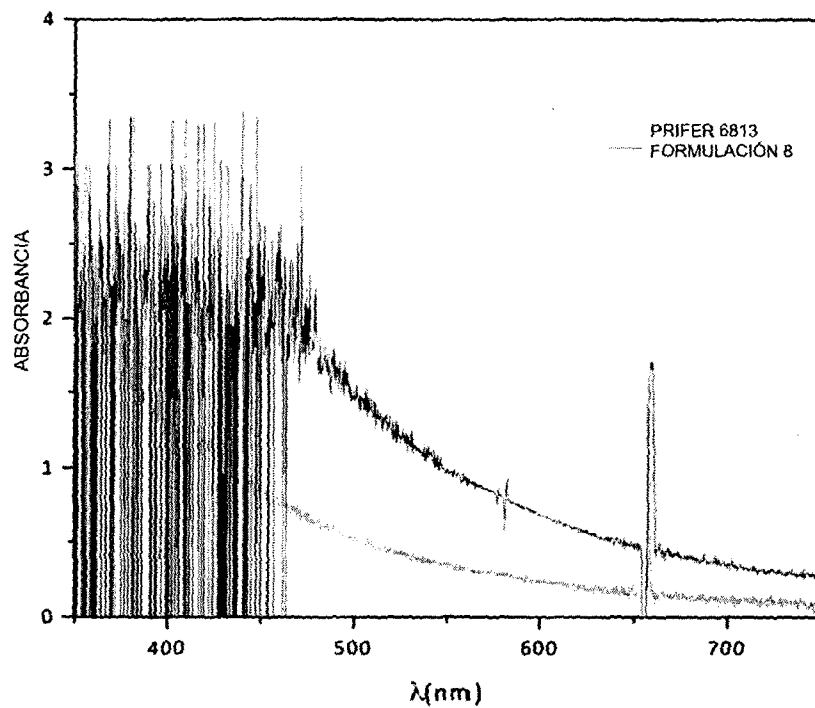


FIG. 5

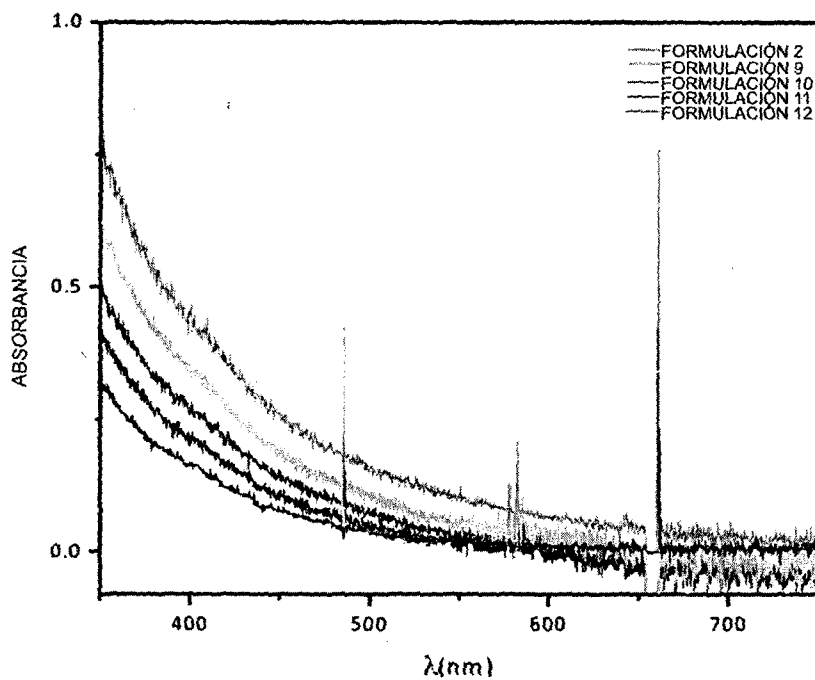


FIG. 6