

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 338**

51 Int. Cl.:

C09K 8/524

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2022** **E 22170499 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024** **EP 4269531**

54 Título: **Dispersante de cera multifuncional para aplicaciones químicas subterráneas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
19.02.2025

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.00%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

XU, LIANG;
SIRAK, SOFIA;
ZHUK, IRYNA y
MEISTER, CLAUDIA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 998 338 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersante de cera multifuncional para aplicaciones químicas subterráneas

5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La invención se refiere a una composición para uso como dispersante de cera multifuncional para tratar formaciones subterráneas para la recuperación de petróleo y gas de pozos de petróleo y gas, así como al procedimiento de preparación de la misma. La invención también se refiere a un método para tratar un petróleo crudo con una composición dispersante de cera según la presente invención para reducir la tensión interfacial entre el petróleo crudo y los fluidos de tratamiento en la recuperación de petróleo y gas de pozos de petróleo crudo y gas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones químicas para tratar formaciones subterráneas para la recuperación de petróleo y gas de pozos de petróleo y gas. En los últimos años, ha habido un creciente interés en el uso de productos químicos en aplicaciones químicas en yacimientos petrolíferos para perforar y extraer petróleo y gas de manera más eficiente. Por ejemplo, durante la estimulación de pozos, tal como la fracturación hidráulica (frac), normalmente se usa un tensioactivo no emulsionante convencional para eliminar emulsiones fuertes que no se rompen fácilmente, que se forman durante el flujo multifásico de petróleo, gas y agua, desde el yacimiento hasta la boca del pozo. Estas emulsiones compactas podrían crear bloqueos no deseados a lo largo de las vías de flujo de petróleo y gas, limitando potencialmente su recuperación.

En términos generales, la adición de tensioactivo puede reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua, e inhibir el emulsionamiento al reducir la solubilidad del petróleo y el agua. También reduce la adsorción de petróleo en la roca y disminuye la viscosidad del petróleo crudo al dispersar los compuestos cerosos del petróleo crudo en la fase acuosa. Además, los tensioactivos pueden ayudar a aumentar la movilidad del petróleo a través del yacimiento, permitiendo así un mejor desplazamiento del petróleo mediante agua o gas inyectado.

Los alquilbencenosulfonatos lineales y ramificados son uno de los tensioactivos más comúnmente usados en aplicaciones EOR (recuperación mejorada de petróleo). Esta familia de productos químicos se clasifica como tensioactivos aniónicos. Sin embargo, los tensioactivos no emulsionantes formulados convencionalmente basados en sulfonatos no reducen ni mitigan la posible deposición de cera dentro de las fracturas recién creadas durante la estimulación. De hecho, los tensioactivos convencionales no emulsionantes normalmente no dispersan ni reducen eficazmente los depósitos de cera en el interior del depósito, debido a la falta de componentes activos de cera en sus composiciones químicas. Por lo tanto, los productores de recuperación de petróleo y gas generalmente escogen incorporar dispersantes de cera multifuncionales para aumentar el efecto no emulsionante durante la recuperación de petróleo y gas.

Por ejemplo, el documento US20170298710 se refiere a un método para tratar formaciones subterráneas con un fluido de tratamiento que comprende un fluido de base acuoso y un complejo tensioactivo multifuncional que comprende al menos un tensioactivo a base de sulfonato y al menos un aditivo polimérico, en el que el tensioactivo y el aditivo polimérico tienen cargas opuestas; e introducir el fluido de tratamiento en un pozo en un sitio de pozo que penetra al menos en una parte de una formación subterránea. Se describe que el aditivo polimérico debe portar una carga opuesta a la del tensioactivo, y por lo tanto ser catiónico.

El documento CN104650824A se refiere a una composición antibloqueo de agua para perforación de pozos de lecho de petróleo y gas, que es una disolución acuosa que contiene un ingrediente tensioactivo, en la que el ingrediente tensioactivo está compuesto conjuntamente por un tensioactivo de fluorocarbono y un tensioactivo biológico. Se describe que el biotensioactivo es al menos uno de un lipopéptido, lecitina de soja, soforolípido, y ramnolípido.

El documento US20200071600 describe composiciones y métodos de recuperación mejorada de petróleo mediante microbios usando microbios productores de sustancias bioquímicas. En particular, se analizan los glicolípidos de bajo peso molecular, tales como los soforolípidos.

El documento US8372786 describe la mezcla de una nanopartícula de polianiones y policationes con productos químicos típicos de los yacimientos petrolíferos. En una publicación de seguimiento (Yan Gao, Le T. Due, Affra Ali, Beverly Liang, Jenn-Tai Liang, y Prajnaparamita Dhar Langmuir 2013 29 (11), 3654-3661 DOI: 10.1021/la400062b), se describe que el lauril sulfato de sodio y la polietilenimina se combinaron para formar una nanopartícula para uso en aditivos de recuperación de petróleo. El documento US 2021301191 describe una composición para uso en la eliminación de un contaminante de una formación subterránea, un pozo de petróleo y/o gas, un pozo y/o equipo asociado con el mismo.

Los aditivos para aplicaciones en yacimientos petrolíferos dados a conocer en las bibliografías indicadas anteriormente usan respectivamente diferentes ingredientes tensioactivos, pero las composiciones de policationes son generalmente

complicadas, incómodas de usar, y prohibitivamente costosas. Por lo tanto, sería beneficioso desarrollar una composición dispersante de cera multifuncional que fuera rentable pero que también estimulara la recuperación de petróleo al reducir la tensión interfacial, aumentando la movilidad del petróleo, y permitiendo así un mejor desplazamiento del petróleo mediante fluidos de tratamiento inyectados.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

Después de una investigación exhaustiva, los inventores de la presente invención han encontrado que la composición dispersante de cera como se define en la reivindicación 1 resuelve el problema técnico mencionado anteriormente. Ventajosamente, como se muestra en la parte experimental de la presente invención, la composición dispersante de cera según la presente invención puede reducir la tensión interfacial del petróleo y el agua, aumentar la movilidad del petróleo, permitiendo así un mejor desplazamiento del petróleo por el agua inyectada. De hecho, mejorar la tensión interfacial entre el petróleo y el agua permite que el petróleo pase más eficazmente a través de rocas porosas.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición dispersante de cera como se define en la reivindicación 1, y sus reivindicaciones dependientes.

Un segundo aspecto de la invención es un método para preparar tales composiciones.

Un tercer aspecto de la invención es un método para aumentar la recuperación de petróleo y gas de pozos de petróleo y gas mediante el uso de la composición dispersante de cera según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

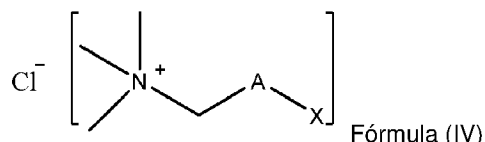
Composición dispersante de cera según la invención

La presente invención se refiere a una composición dispersante de cera para uso en aplicaciones subterráneas, que comprende un medio portador y los siguientes compuestos:

A) un etoxilato de alcohol no iónico o una mezcla del mismo,

B) un alquilbencenosulfonato, o una mezcla del mismo,

C) una sal de cloruro de amonio cuaternario bifuncional de Fórmula (IV)



en la que A es un resto de alquilo C₁ a C₄, ramificado o no ramificado

X es OY o NHY, en el que Y es H, resto de alquilo C₁-C₃, C(=O)C(CH₃)=CH₂, C(=O)CH=CH₂, C(=O)CH(CH₃)CH₃, o C(=O)CH₂CH₃,

en la que la relación en peso de la cantidad total de los compuestos A) y B) a la cantidad del compuesto C) es de 7:1 a 25:1.

Se ha observado sorprendentemente que las sales C) de Fórmula (IV) mejoran drásticamente el comportamiento de una mezcla que comprende un tensioactivo A) y un alquilbencenosulfonato B) para estimular la recuperación de petróleo. Al combinarlos, según una cierta relación en peso como se define en la reivindicación 1, los inventores han observado un efecto sinérgico entre A), B) y C), en el que creen que la sal de cloruro de amonio cuaternario bifuncional C) de Fórmula (IV) forma un complejo con el etoxilato de alcohol no iónico A) y el alquilbencenosulfonato B). Este complejo se comporta entonces como un transportador de carga química, liberando su sustancia química "de carga" en un momento posterior al encontrar compuestos hidrocarbonados en condiciones de fondo de pozo durante el procedimiento de extracción para la recuperación de petróleo, como se puede observar en la parte experimental, con tiempos de emulsión más largos para las composiciones dispersantes de cera inventivas de la invención.

Preferiblemente, la relación en peso de los compuestos A) y B) con respecto al compuesto C) en la composición dispersante de cera es de 7:1 a 20:1.

La expresión "composición dispersante de cera", en el contexto de la presente invención, se refiere a una mezcla de agentes químicos basados en tensioactivos que dispersan y suspenden agregados de cera identificables visualmente o mediante microscopio óptico que no precipitan, sino que permanecen dispersos o suspendidos en fluidos a granel.

De hecho, para mantener el flujo de petróleo y evitar que se deposite en el fondo del pozo o en las líneas de flujo, es esencial evitar los sedimentos sólidos o en gel, que no son adecuados para un procesamiento posterior a gran escala industrial, debido a que los petróleos crudos con agregados de cera son difíciles de bombear sin grandes caídas de presión de bombeo.

La presente invención describe una composición aditiva (para ser añadida al fluido de tratamiento como se indica en la sección más abajo, "Uso de la composición dispersante de cera según la invención") que comprende un tensioactivo de etoxilato de alcohol no iónico activo de cera soluble en agua A), un alquilbencenosulfonato B), y un compuesto de sal cuaternaria de amonio bifuncional C) de Fórmula (IV). La composición dispersante de cera según la invención es multifuncional debido a que imparte al menos las siguientes propiedades:

- Dispersa el petróleo crudo ceroso en la fase acuosa
- Reduce la adsorción de tensioactivo en la roca del yacimiento
- Reduce la precipitación de tensioactivos en salmueras de alta salinidad
- Reduce la hinchazón de la arcilla
- Reduce o inhibe la emulsión de aceite y agua.

Preferiblemente, la cantidad total de los componentes A), B) y C) es al menos 10% en peso, preferiblemente es de 10 a 100% en peso, preferiblemente de 20 a 100% en peso, incluso más preferiblemente de 30 a 100% en peso, lo más preferible de 50 a 100% en peso, basado en el peso total de la composición dispersante de cera, sin incluir el medio portador.

Preferiblemente, el contenido total del medio portador en la composición es de 10 a 95% en peso, preferiblemente 20 a 90% en peso, incluso más preferiblemente de 30 a 90% en peso, basado en el peso total de la composición dispersante de cera.

Preferiblemente, las cantidades de medio portador, compuestos A), B) y C) en la composición dispersante de cera suman al menos 90% en peso, más preferiblemente de 90 a 100% en peso, incluso más preferiblemente de 95 a 100% en peso, lo más preferible suman hasta 100% en peso, basado en el peso total de la composición dispersante de cera.

Medio portador

Dentro del contexto de la presente invención, la expresión "medio portador" se refiere al líquido en la composición dispersante de cera de la invención, y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en agua, ácido, hidrocarburo licuado, o una mezcla de los mismos, más preferiblemente agua.

Preferiblemente, el contenido total del medio portador en la composición dispersante de cera es de 10 a 90% en peso, preferiblemente 20 a 90% en peso, incluso más preferiblemente de 30 a 90% en peso, lo más preferible de 50 a 90% en peso, basado en el peso total de la composición dispersante de cera.

Compuestos A)

Estos etoxilatos de alcohol según la presente invención pueden ser ramificados o lineales, y pueden contener una cadena de óxido de etileno unida a un alcohol ramificado o lineal. Estos compuestos actúan como tensioactivos cuando se usan en una composición dispersante de cera.

En el contexto de la presente invención, el término "tensioactivo" se entiende que significa sustancias orgánicas que tienen propiedades activas a nivel interfacial que tienen la capacidad de reducir la tensión superficial del agua. La tensión superficial se determina normalmente mediante tensiómetros tal como el método del anillo de DuNoüy.

Preferiblemente, el alcohol etoxilado A) es ramificado o lineal, y contiene una cadena de óxido de etileno unida a un alcohol ramificado o lineal de Fórmula $R(OC_2H_4)_nOH$, en la que R es un radical hidrocarbilo alifático que contiene de 6 a 16 átomos de carbono, preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono, y en la que n oscila de 2 a 14, preferiblemente de 2 a 12.

Preferiblemente, el etoxilato de alcohol A) tiene un promedio de 1 a 10 grupos de óxido de etileno con un valor HLB de 5 a 15.

Ejemplos de etoxilatos de alcohol son el producto de alcohol etoxilado de Evonik, TOMADOL® 91-2.5, que contiene un promedio de 2,7 grupos de óxido de etileno con un valor HLB de 8,5 (con la fórmula $R(OC_2H_4)_nOH$, en la que R es un radical hidrocarbilo alifático que contiene de 9 a 11 átomos de carbono y siendo un valor promedio de n 2,7), o el

producto de alcohol etoxilado de Evonik, TOMADOL® 91-6, que contiene un promedio de 6 grupos de óxido de etileno con un valor HLB de 12,4 (con la fórmula $R(OC_2H_4)_nOH$, en la que R es un radical hidrocarbilo alifático que contiene de 9 a 11 átomos de carbono y siendo un valor promedio de n 6).

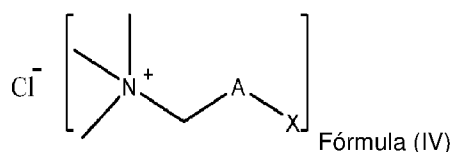
5 Compuestos B)

Según la presente invención, el compuesto B) es un alquilbencenosulfonato. Los grupos químicos de los alquilbencenosulfonatos son tensioactivos aniónicos, que consisten en un grupo de cabeza de sulfonato hidrófilo y un grupo de cola de alquilbenceno hidrófobo.

10 Un compuesto D) particularmente preferido es el dodecilbencenosulfonato de trietanolamina TEA (TEA-DDBSA).

Compuestos C)

15 La composición dispersante de cera comprende un compuesto C) o una mezcla de compuestos C), que es una sal de cloruro de amonio cuaternario bifuncional de Fórmula (IV)



20 en la que A es un resto de alquilo C_1 a C_4 , ramificado o no ramificado,

en la que X es OY o NHY, en el que Y es H, resto de alquilo C_1 - C_3 , $C(=O)C(CH_3)=CH_2$, $C(=O)CH=CH_2$, $C(=O)CH(CH_3)CH_3$, o $C(=O)CH_2CH_3$.

25 Preferiblemente, en la Fórmula (IV) del compuesto C), A es un resto de alquilo C_1 a C_4 no ramificado, más preferiblemente un resto de alquilo C_1 a C_2 no ramificado.

Preferiblemente, en la Fórmula (IV) del compuesto C), X se escoge dentro del grupo que consiste en OY, siendo Y hidrógeno o $C(=O)C(CH_3)=CH_2$, o NHY, siendo Y $C(=O)C(CH_3)=CH_2$.

30 Preferiblemente, la sal de cloruro de amonio cuaternario bifuncional C) de Fórmula (IV) es cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (MAPTAC), cloruro de metacrilato de trimetilaminoetilo (TMAEMC), o una mezcla de los mismos.

35 Compuestos adicionales

La composición dispersante de cera según la presente invención puede comprender aditivos adicionales usados en composiciones dispersantes de cera para tratar formaciones subterráneas para la recuperación de petróleo y gas de pozos de petróleo y gas usados, tales como los compuestos D) descritos a continuación.

40 Compuestos D)

Preferiblemente, la composición dispersante de cera comprende además un compuesto D), que es un biotensioactivo seleccionado de ramnolípidos, soforolípidos, glucolípidos, lípidos de celulosa, lípidos de manosileritritol y lípidos de trehalosa, o una mezcla de los mismos, preferiblemente ramnolípidos, soforolípidos y glucolípidos, o una mezcla de los mismos, más preferiblemente soforolípidos.

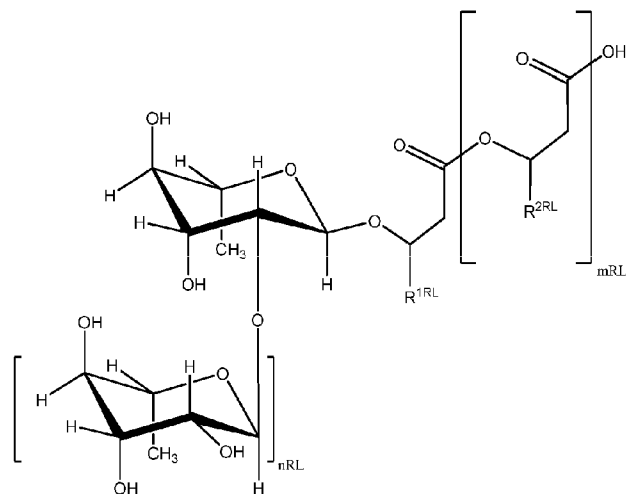
En el contexto de la presente invención, se entiende por "biotensioactivos" todos los glicolípidos producidos por fermentación. El término "biotensioactivo" también cubre los glicolípidos que se modifican química o enzimáticamente después de la fermentación, siempre que estructuralmente permanezca un glicolípido. Las materias primas para la producción de los biotensioactivos que se pueden usar son hidratos de carbono, en particular azúcares tales como por ejemplo glucosa y/o fuentes de carbono lipófilas tales como grasas, aceites, glicéridos parciales, ácidos grasos, alcoholes grasos, hidrocarburos saturados o insaturados de cadena larga.

55 Los biotensioactivos se pueden producir, por ejemplo, como en los documentos EP 0 499 434, US 7.985.722, WO 03/006146, JP 60 183032, DE 19648439, DE 19600743, JP 01 304034, CN 1337439, JP 2006 274233, KR 2004033376, JP 2006 083238, JP 2006 070231, WO 03/002700, FR 2740779, DE 2939519, US 7.556.654, FR 2855752, EP 1445302, JP 2008 062179 y JP 2007 181789 o los documentos allí citados. Los biotensioactivos adecuados se pueden adquirir, por ejemplo, en Soliance, Francia.

60

Preferiblemente, la composición según la presente invención comprende, como compuesto D), al menos un biotensioactivo seleccionado de ramnolípidos, preferiblemente mono-, di- o polirramnolípidos, glucolípidos, preferiblemente mono-, di- o poliglucolípidos, y soforolípidos, preferiblemente mono-, di- o polisoforolípidos. Los biotensioactivos D) más preferidos son los soforolípidos.

El término "ramnolípidos", en el contexto de la presente invención, se entiende preferentemente que significa particularmente compuestos de la Fórmula general (I), y sales de los mismos:



Fórmula (I)

en la que

$m_{RL} = 2, 1 \text{ o } 0$,

$n_{RL} = 1 \text{ o } 0$,

R^{1RL} y R^{2RL} = restos orgánicos mutuamente independientes, idénticos o diferentes, que tienen 2 a 24, preferiblemente 5 a 13 átomos de carbono, en particular restos de alquilo opcionalmente ramificados, opcionalmente sustituidos, particularmente sustituidos con hidroxilo, opcionalmente insaturados, en particular opcionalmente mono-, bi- o tri-insaturados, preferiblemente aquellos seleccionados del grupo que consiste en pentenilo, heptenilo, nonenilo, undecenilo y tridecenilo, y $(CH_2)_o-CH_3$, en el que $o = 1$ a 23, preferiblemente 4 a 12.

Si $n_{RL} = 1$, el enlace glicosídico entre las dos unidades de ramnosa está preferiblemente en la configuración α . Los átomos de carbono ópticamente activos de los ácidos grasos están presentes preferiblemente como enantiómeros R (por ejemplo, (R)-3-[(R)-3-[2-O-(α -L-ramnopiranosil)- α -L-ramnopiranosil]oxidecanoil]oxidecanoato).

El término "mono-ramnolípido", en el contexto de la presente invención, se entiende que significa compuestos de fórmula general (I) o sales de los mismos, en la que $n_{RL} = 0$. El término "di-ramnolípido", en el contexto de la presente invención, se entiende que significa compuestos de fórmula general (I) o sales de los mismos, en la que $n_{RL} = 1$.

Los distintos ramnolípidos se abrevian según la siguiente nomenclatura:

Se entiende por "diRL-CXCY" dirramnolípidos de fórmula general (I), en la que uno de los restos R^{1RL} y $R^{2RL} = (CH_2)_o-CH_3$ en el que $o = X-4$ y el resto restante R^1 o $R^2 = (CH_2)_o-CH_3$, en el que $o = Y-4$.

Se entiende por "monoRL-CXCY" los monorramnolípidos de fórmula general (I), en la que uno de los restos R^{1RL} y $R^{2RL} = (CH_2)_o-CH_3$, en el que $o = X-4$ y resto restante R^{1RL} o $R^{2RL} = (CH_2)_o-CH_3$, en el que $o = Y-4$.

Por lo tanto, la nomenclatura usada no distingue entre "CXCY" y "CYCX".

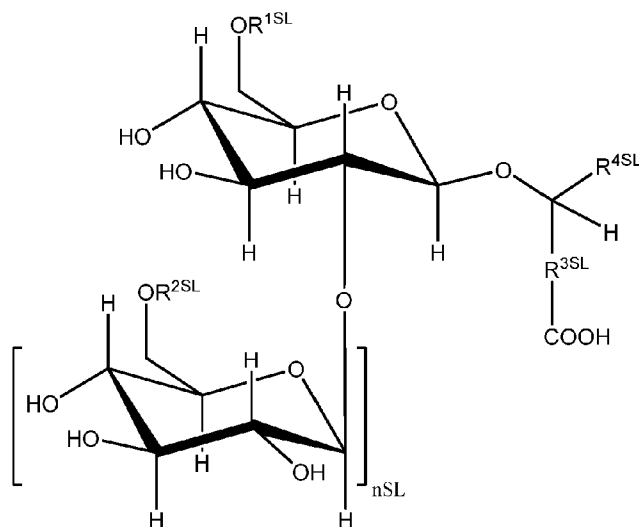
Para los ramnolípidos en los que $m_{RL}=0$, se usa monoRL-CX o diRL-CX según corresponda.

Si uno de los índices X y/o Y mencionados anteriormente se proporciona con ":Z", esto significa que el resto respectivo R^{1RL} y/o R^{2RL} es igual a un resto hidrocarbonado no ramificado, no sustituido que tiene X-3 o Y-3 átomos de carbono que tienen Z dobles enlaces.

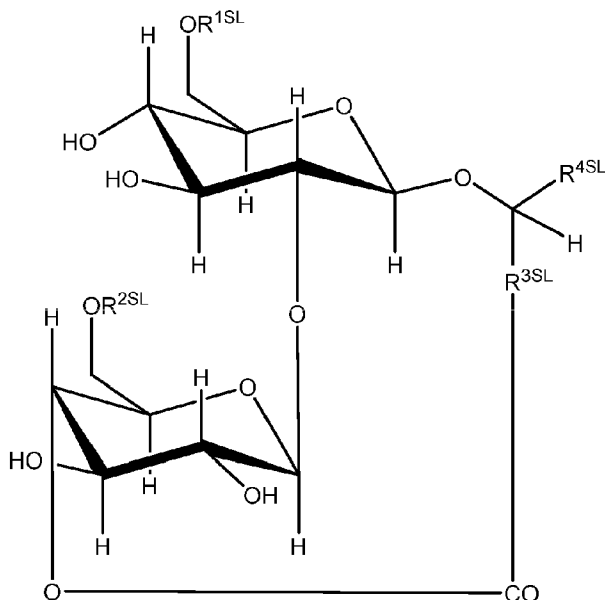
Se describen métodos para preparar los ramnolípidos relevantes, por ejemplo, en los documentos EP2786743 y EP2787065.

Los ramnolípidos aplicables en el contexto de la presente invención también se pueden producir por fermentación de *Pseudomonas*, especialmente *Pseudomonas aeruginosa*, que son preferiblemente células no modificadas genéticamente, una tecnología ya descrita en los años ochenta, como se documenta por ejemplo en EP0282942 y DE4127908. Los ramnolípidos producidos en células de *Pseudomonas aeruginosa* que se han mejorado para obtener títulos de ramnolípidos más elevados mediante modificación genética también se pueden usar en el contexto de la presente invención; tales células se han descrito, por ejemplo, por Lei et al. in *Biotechnol Lett.* 2020 Jun;42(6):997-1002.

En el contexto de la presente invención, el término "soforolípidos" se entiende preferentemente que significa compuestos de las Fórmulas generales (IIa) y (IIb), y sales de los mismos:



Fórmula (IIa)



Fórmula (IIb)

en las que

$R^{1SL} = H$ o $CO-CH_3$,

$R^{2SL} = H$ o $CO-CH_3$,

R^{3SL} = un resto orgánico divalente que comprende 6 a 32 átomos de carbono, y que está no sustituido o sustituido con funciones hidroxilo, no está ramificado, y opcionalmente comprende uno a tres dobles o triples enlaces,

R^{4SL} = H, CH_3 , o un radical orgánico monovalente que comprende 2 a 10 átomos de carbono, y que está no sustituido o sustituido con funciones hidroxilo, que no está ramificado, y que opcionalmente comprende de uno a tres dobles o triples enlaces, y

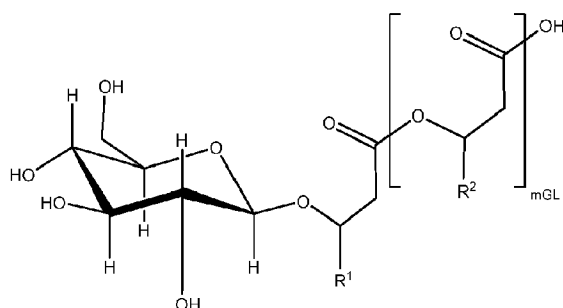
5 nSL = 1 o 0.

Los soforolípidos se pueden usar según la invención en su forma ácida o en su forma de lactona.

10 Las composiciones preferidas según la presente invención comprenden un soforolípidos, en el que la relación en peso de la forma de lactona a la forma ácida está en el intervalo de 20:80 a 80:20, especialmente de forma preferible en el intervalo de 30:70 a 40:60.

15 Para determinar el contenido de soforolípidos en forma ácida o de lactona en una formulación, refiérase al documento EP1411111B1, página 8, párrafo [0053].

En relación con la presente invención, el término "glucolípidos" se entiende preferiblemente que significa compuestos de la fórmula general (III) y sales de los mismos,



Fórmula (III)

20 en la que

mGL = 1 o 0,

25 R^{1GL} y R^{2GL} = independientemente uno del otro, radical orgánico idéntico o diferente que tiene 2 a 24 átomos de carbono, en particular radical alquilo opcionalmente ramificado, opcionalmente sustituido, en particular sustituido con hidroxilo, opcionalmente insaturado, en particular opcionalmente mono-, di- o triinsaturado, preferiblemente uno seleccionado del grupo que consiste en pentenilo, heptenilo, nonenilo, undecenilo y tridecenilo y $((CH_2)_o-CH_3$, en el que o = 1 a 23, preferiblemente 4 a 12.

30 Los distintos glucolípidos se abrevian según la siguiente nomenclatura:

"GL-CXCY" se entiende que significa glucolípidos de fórmula general (III) en la que uno de los radicales R^{1GL} y R^{2GL} = $(CH_2)_o-CH_3$, en el que o = X-4, y el radical restante R^{1GL} o R^{2GL} = $(CH_2)_o-CH_3$, en el que o = Y-4.

35 La nomenclatura usada por lo tanto no diferencia entre "CXCXY" y "CYCX".

Si uno de los índices X y/o Y antes mencionados se proporciona con ":Z", entonces esto significa que el radical respectivo R^{1GL} y/o R^{2GL} = un radical hidrocarbonado no ramificado, no sustituido, con X-3 o Y-3 átomos de carbono que tienen Z dobles enlaces.

Los métodos para la producción de glucolípidos se pueden llevar a cabo como se describe en el documento WO2019154970.

45 Preferiblemente, las cantidades del medio portador, los compuestos A), B) y C) en la composición dispersante de cera, y opcionalmente otros aditivos, preferiblemente los compuestos D), suman al menos 90% en peso, más preferiblemente de 90 a 100% en peso, incluso más preferiblemente suman de 95 a 100% en peso, lo más preferible suman 100% en peso, basado en el peso total de la composición dispersante de cera.

50 Procedimiento para preparar la composición dispersante de cera de la invención

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para preparar una composición dispersante de cera según la invención, que comprende mezclar un medio portador y los compuestos A), B) y C), y opcionalmente compuestos

adicionales, tales como el compuesto D), para proporcionar la composición dispersante de cera como se define anteriormente.

- 5 En una realización preferida, los compuestos de la composición dispersante de cera se mezclan a temperatura ambiente (intervalo de 18 a 25 °C), preferiblemente durante al menos 30 minutos para permitir un mezclado eficiente de los compuestos.

Uso de la composición dispersante de cera según la invención

- 10 Un aspecto adicional de la invención es el uso de la composición dispersante de cera según la presente invención para tratar petróleos crudos y condensados cerosos para mejorar la recuperación de petróleo. En el contexto de la presente invención, la composición dispersante de cera es una composición aditiva que se añade al fluido de tratamiento.

- 15 En particular, la presente invención se refiere a un método para tratar un petróleo crudo con una composición dispersante de cera según la presente invención para mejorar la recuperación de petróleo al reducir la tensión interfacial entre el petróleo crudo y el fluido de tratamiento.

- 20 En el contexto de la invención, la expresión "fluido de tratamiento" se refiere al medio portador en aplicaciones de campo. Preferiblemente, la tasa de tratamiento de la composición dispersante de cera (composición aditiva) en el fluido de tratamiento es de 0,01% a 1% en peso, basado en el peso total del fluido de tratamiento inyectado para la recuperación de petróleo y gas de pozos de petróleo crudo y gas.

- 25 En el contexto de la presente invención, la expresión "petróleo crudo" o "petróleos crudos y condensados cerosos" se define igualmente como el petróleo crudo que contiene una gran cantidad de compuestos de cera de parafina (alcanos) de cadena larga, lo que hace que el crudo posea un alto punto de fluidez y se vuelva viscoso a temperaturas más bajas que las temperaturas de aparición de la cera.

PARTE EXPERIMENTAL

- 30 La invención se ilustra adicionalmente en detalle aquí a continuación con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, sin ninguna intención de limitar el alcance de la presente invención.

Abreviaturas

- 35
- | | |
|--------------------|---|
| Petróleo crudo (i) | véase la Tabla 1 para la composición del petróleo crudo |
| EA | alcohol o amina etoxilados |
| REWOFORM SL P | soforolípido con una relación lactona:ácido de 60:40, 50% activo en agua |
| SPL | soforolípido |
| TEA-DDBSA | sal de trietanolamina del ácido dodecibencenosulfónico |
| POLYCARE133 | Cloruro de poli(metacrilamidopropiltrimetilamonio), 34% en agua de Solvay |
| MAPTAC | cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida |

El alcohol etoxilado 1 es un producto de alcohol etoxilado de Evonik, TOMADOL® 91-6, que contiene un promedio de 6 grupos de óxido de etileno con un valor HLB de 12,4.

- 40 MAPTAC es cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida. En los ejemplos, se usó VISIONER® MAPTAC de Evonik, y se suministra al 50% en agua.

El biotensioactivo 1 a base de soforolípidos es REWOFORM SL One, producido por Evonik, 50% en agua, y el biotensioactivo 2 a base de soforolípidos es REWOFORM SL P, producido por Evonik, 50% en agua.

- 45 TEA-DDBSA es una sal de trietanolamina del ácido alquilbencenosulfónico lineal. En los ejemplos, se usó el producto BIO-SOFT® N-300 de Stepan Company, y corresponde a una disolución acuosa activa al 60% de dodecibencenosulfonato de trietanolamina (TEA-DDBSA).

- 50 Métodos

Ensayo de rotura de emulsión según la invención

- 55 El ensayo de rotura de la emulsión se llevó a cabo añadiendo 10 ml de petróleo crudo a un tubo graduado de 25 ml a temperatura ambiente. Se añadieron al mismo cilindro graduado 10 ml de agua del grifo y el tratamiento químico. El tubo graduado se agitó en vórtice durante un minuto. Después de mezclar, se registraron los ml de las capas de aceite y agua cada minuto durante los primeros 10 minutos, después una vez a los 15, 20, 25 y 30 minutos. El valor "min para la rotura" representa el tiempo en el que se separaron las capas y no se registró ningún cambio adicional en el

volumen de las capas. Este sencillo procedimiento permite probar fácilmente los productos para determinar su eficacia en la rotura de emulsiones de petróleo/agua que suelen producirse con el contacto de la salmuera y el petróleo crudo bajo un flujo intenso. Por lo tanto, cuanto menor sea el valor "min para la rotura", mejor será el comportamiento de la composición dispersante de cera correspondiente en la recuperación de petróleo crudo.

El punto de fluidez de las dispersiones se midió según ASTM D5853.

La temperatura de aparición de cera (WAT), la temperatura de desaparición de cera (WDT), y el contenido de cera de los petróleos crudos se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido.

Los porcentajes en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (análisis SARA) en los petróleos crudos se determinaron usando latroscan TLC-FID usando el método estándar IP-469.

Los porcentajes en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (análisis SARA) en los petróleos crudos se determinaron usando latroscan TLC-FID usando el método estándar IP-469.

Propiedades del petróleo crudo

Tabla 1: Características del petróleo crudo (i) usado en el ensayo de comportamiento de los dispersantes de cera

		Petróleo crudo (i)
Contenido de cera	[% en peso]	2,8
Punto de fluidez	[°C]	-33
Temperatura de aparición de cera	[°C]	22,4
Temperatura de desaparición de cera	[°C]	33
Saturados	[% en peso]	54
Aromáticos	[% en peso]	30
Resinas	[% en peso]	15,4
Asfaltenos	[% en peso]	0,8

Preparación del Ejemplo Comparativo 1

El Ejemplo Comparativo CE1 se preparó añadiendo 24 g de BIOSOFT N-300, 6 g de TOMADOL 91-6 y 70 g de agua en un vaso de precipitados de 200 ml. Los componentes se mezclaron usando un agitador de varilla durante 30 minutos a temperatura ambiente. El petróleo crudo (i) se trató con 1000 ppm de CE1 añadiendo 0,1 g de CE1 a 99,9 g de petróleo crudo (i), y mezclando a temperatura ambiente durante 60 minutos.

Todos los ejemplos inventivos y ejemplos comparativos se prepararon siguiendo el mismo procedimiento de preparación que para el Ejemplo Comparativo CE1, según las relaciones en peso que se reflejan en la Tabla 2 a continuación. Su comportamiento correspondiente con un petróleo crudo ceroso (i) también se da en la Tabla 2.

Tabla 2: Comportamiento de la composición dispersante de cera en petróleo crudo (i)

Compuesto		Petróleo crudo (i)	Ejemplos Comparativos						Ejemplos Inventivos	
			CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	Ej 1	Ej 2
BIOSOFT N-300, 60% activo en agua (compuesto A)	[% en peso]*		14,4	6,3	3	9	11,4	13,2	12	10,8
TOMADOL 91-6 (compuesto B)	[% en peso]		6	3	2	4,5	5	7	6	6
VISIOMER MAPTAC, 50% en agua (compuesto C)	[% en peso]*			8,25	2,5	5,25	3	0,5	2	1
REWOFORM SL P, 50% en agua (compuesto D)	[% en peso]*				5					2
Agua	[% en peso]		79,6	82,45	87,5	81,25	80,6	79,3	80	80,2
Cantidad total de A), B), C) de todos los componentes, sin incluir el medio portador	[% en peso]		-	100	60	100	100	100	100	89,9
Relación A)+B) a C) (xx :1)	[xx:1]		-	1,1	2,0	2,6	5,5	40,4	9	16,8
Rotura de la emulsión a temperatura ambiente, 1000 ppm en petróleo crudo (i)	[min para la rotura]	>30	15	20	20	20	25	15	9	9

			Ejemplos Comparativos						Ejemplos Inventivos	
Compuesto		Petróleo crudo (i)	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	Ej 1	Ej 2
(*) % en peso del componente activo únicamente. Los porcentajes no incluyen el medio portador agua que forma parte de la composición de dispersante de cera (-) sin compuesto C)										

Discusión de resultados

5 El petróleo crudo sin tratar (i) tuvo un resultado de emulsión de más de 30 min según lo medido de acuerdo con el ensayo de emulsión indicado anteriormente.

10 El Ejemplo Comparativo CE1, el Ejemplo Inventivo 1 y el Ejemplo Inventivo 2 usan TEA-DDBSA y etoxilatos de alcohol. Los ejemplos inventivos muestran el efecto de la adición de MAPTAC en el ensayo de rotura de la emulsión. En el CE1, la emulsión no se rompió hasta los 15 minutos. Por el contrario, los ejemplos inventivos 1 y 2 tienen un resultado de rotura de la emulsión de 9 minutos.

15 Los Ejemplos Comparativos CE 2-6 demuestran la importancia de la relación de los compuestos A) y B) con D) como se define en la reivindicación 1. Todos estos ejemplos comparativos contienen los componentes necesarios, pero la relación de componentes no está en el intervalo de relaciones inventivas como se define en la reivindicación 1. Los resultados de la rotura de la emulsión para estas muestras son todos de 15 minutos o más, lo que muestra un comportamiento deficiente con respecto a los ejemplos inventivos, con resultados de rotura de la emulsión de 9 minutos.

20 Los resultados experimentales muestran que las composiciones dispersantes de cera de la presente invención tienen un comportamiento de recuperación de petróleo mejorado debido a una separación más rápida de las emulsiones de petróleo y agua. Las composiciones dispersantes de cera de la presente invención, que combinan algunos compuestos en una cierta relación en peso, permiten disminuir el tiempo antes de que se separen el petróleo y el agua. Así, el uso de composiciones dispersantes de cera en la perforación petrolera mejora la recuperación de petróleo al reducir significativamente la tensión interfacial entre el agua y el petróleo, aumentando así la movilidad del petróleo al permitir un mejor desplazamiento del mismo mediante los fluidos de tratamiento inyectados.

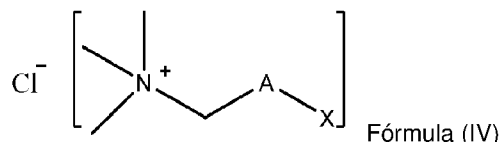
REIVINDICACIONES

1. Una composición dispersante de cera para uso en aplicaciones subterráneas, que comprende un medio portador y los siguientes compuestos:

A) un etoxilato de alcohol no iónico,

B) un alquilbencenosulfonato,

C) una sal de cloruro de amonio cuaternario bifuncional de Fórmula (IV)



en la que A es un resto de alquilo C₁ a C₄, ramificado o no ramificado

X es OY o NHY, en el que Y es H, resto de alquilo C₁-C₃, C(=O)C(CH₃)=CH₂, C(=O)CH=CH₂, C(=O)CH(CH₃)CH₃, o C(=O)CH₂CH₃,

en la que la relación en peso de la cantidad total de los compuestos A) y B) a la cantidad del compuesto C) es de 7:1 a 25:1.

2. La composición dispersante de cera según la reivindicación 1, en la que la relación en peso de los compuestos A) y B) con respecto al compuesto C) en la composición dispersante de cera es de 7:1 a 20:1.

3. La composición dispersante de cera según la reivindicación 1 o 2, en la que el etoxilato de alcohol no iónico A) es un etoxilato de alcohol con la Fórmula R(OC₂H₄)_nOH, en la que R es un radical hidrocarbilo alifático ramificado o lineal que contiene de 6 a 16 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, y en la que n oscila de 2 a 14, preferiblemente de 2 a 12.

4. La composición dispersante de cera según la reivindicación 3, en la que el etoxilato de alcohol A) tiene un promedio de 1 a 10 grupos de óxido de etileno con un valor HLB de 5 a 15.

5. La composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto de alquilbencenosulfonato B) es la sal de trietanolamina del ácido dodecibencenosulfónico.

6. La composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la Fórmula (IV) del compuesto C), A es un resto de alquilo C₁ a C₄ no ramificado, más preferiblemente un resto de alquilo C₁ a C₂ no ramificado.

7. La composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la Fórmula (IV) del compuesto C), X se escoge dentro del grupo que consiste en OY, siendo Y hidrógeno o C(=O)C(CH₃)=CH₂, o NHY, siendo Y C(=O)C(CH₃)=CH₂.

8. La composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de cloruro de amonio cuaternario bifuncional C) de Fórmula (IV) es cloruro de 3-trimetilamonioetanolpropilmetacrilamida, cloruro de metacrilato de trimetilaminoetilo, o una mezcla de los mismos.

9. La composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de compuestos A), B) y C) es de 10 a 100% en peso, preferiblemente de 30 a 100% en peso, incluso más preferiblemente de 50 a 100% en peso, basado en el peso total de todos los compuestos en la composición dispersante de cera, sin incluir el medio portador.

10. La composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además un biotensioactivo D), que se selecciona del grupo que consiste en ramnolípidos, soforolípidos, glucolípidos, o una mezcla de los mismos.

11. La composición dispersante de cera según la reivindicación 10, en la que el biotensioactivo D) es un soforolípido, en la que la relación en peso de la forma de lactona a la forma ácida está en el intervalo de 20:80 a 80:20, preferiblemente en el intervalo de 30:70 a 40:60.

12. La composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido total de medio portador en la composición es de 10 a 90% en peso, preferiblemente 20 a 90% en peso, incluso más preferiblemente de 30 a 90% en peso, basado en el peso total de la composición dispersante de cera.
- 5 13. La composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad del medio portador, compuestos A), B) y C) en la composición dispersante de cera, suma hasta al menos el 90 % en peso, basado en el peso total de la composición dispersante de cera.
- 10 14. Método para preparar una composición dispersante de cera como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende mezclar un medio portador y los compuestos como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para proporcionar una composición dispersante de cera.
- 15 15. Método para tratar un petróleo crudo con una composición dispersante de cera según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para mejorar la recuperación de petróleo mediante la reducción de la tensión interfacial entre el petróleo crudo y un fluido de tratamiento en la recuperación de petróleo y gas de pozos de petróleo crudo y gas, en el que la composición dispersante de cera se añade al fluido de tratamiento.