



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



00 75759

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

Clasificación: 68875759 00000000

Fecha (M33): 2009-10-09/15:44:59

Trámite: 032 PATENTES D

Dependencia: 0003 DIVISION DE CLASIFICACIONES

Folios: 35

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

DATOS DEL SOLICITANTE

COGNIS DEUTSCHLAND GmbH

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Alemania

Departamento o Estado

Dirección

Ciudad

Dusseldorf

Teléfono

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

Dirección y Domicilio

Carrera 11A No 94-76 - Of 403

Ciudad

Bogotá D C

Teléfono 6161948

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

1 Alain Lesimple, 2 Dr Claus-Peter Herold 3 Jaques
Didier Groffe y 4 Dr Wolfgang Breuer

Identificación

Dirección

1 Peyruis, Francia 2 Mettmann, Alemania 3 Manosque
Francia y 4 Korschenbroich Alemania

Ciudad

Teléfono

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención "COMPOSICIONES PARA PREVENIR LA PRECIPITACION DE ASFALTENOS EN PETRO-
LEO CRUDO. PROCEDIMIENTO PARA PREVENIR LA PRECIPITACION DE ASFALTENOS SOLIDOS EN PETRO-
LEO CRUDO Y EMPLEO DE LAS MISMAS"

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒ NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐UNIONISTA ☒

(33) País

La Haya

(32) Fecha

Octubre 9 de 1999

(31) No Solicitud

99120214 4

Para Publicar a los

☐ 6 meses☐ 12 meses☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

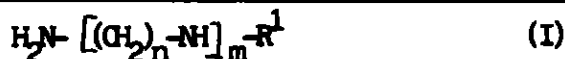
C 10 G 78/04

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Se describen composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleos crudos o para remover, en la producción y refinación de petróleo, residuos de asfaltenos sólidos de la superficie de plantas productivas y refinadoras o de la formación petrolífera que circunda al pozo, en las que las composiciones comprenden.

a) ácidos alquilarilsulfónicos y

b) productos de condensación de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono con poliaminas que responden a la fórmula general (I)



en la que R^1 representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(CH_2)_n-NH-R^2$, R^2 hidrógeno,

un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 4 y m un número entre 1 y 6, y

c) emulsionantes seleccionados entre los grupos

i) alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono, y 10 a 60 moles de alcohol por mol de alcohol graso, y/o

ii) alquilaminas etoxiladas que poseen un resto alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica ☐

Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC el poder con que ☒

Recibo de la tasa respectiva ☐

Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación ☐

Si se reivindica prioridad Andina ☐

Copia de la primera solicitud ☐

Traducción oficial ☐

Si se reivindica prioridad Unionista ☐

Copia certificada de la primera solicitud ☒

Nota Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior ☐

Traducción simple ☒

Capítulo descriptivo ☒

Dibujos, planos necesarios ☐

Capítulo reivindicatorio ☒

Tarjeta archivo propietarios según formato ☒

Tarjeta archivo temático según formato ☒

Extracto para publicación según formato ☒

Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms ☐

Otros Documentos ☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE

GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

CC

2.878.023 de Bogotá

T.P No. 5903



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

NIT 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 62,434
FECHA OCTUBRE 5 DE 2000

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion 88375759 82222200 Folios 55

Fecha (Año) 2000-10-05 15:44:59

Tramite 532 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia 2520 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	Mv PAGO	Vr PAGO
JUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2932207	1,216,000 00
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	3010272	10,000 00

***** CONCEPTO *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50095 01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL DE PATENTE DE IN	608,000 00
		TOTAL	\$ 608,000 00

SON SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE _____
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



Solicitud de patente
Ref. 11131

Carrera 13 No 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador 334 12 21
Fax 281 31 25
e-mail info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogota, D C ,Colombia



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr

Patent application No

Demande de brevet n°

99120214 4

Der Präsident des Europäischen Patentamts
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o

I L C HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 20/06/00
LA HAYE, LE



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.
Application no
Demande n° 99120214 4

Anmeldetag
Date of filing
Date de dépôt 09/10/99

Anmelder
Applicant(s)
Demandeur(s)
Cognis Deutschland GmbH Dep Intellectual Properties
40551 Düsseldorf
GERMANY

Bezeichnung der Erfindung
Title of the invention
Titre de l'invention
Asphaltene inhibitors

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat State Pays	Tag Date Date	Aktenzeichen File no. Numero de depot
------------------------	---------------------	---

Internationale Patentklassifikation
International Patent classification
Classification internationale des brevets
E21B37/06 C10G75/04 C10G9/16 C10L10/00 C10L1/14

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten
Contracting states designated at date of filing AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LU/LV/MC/NL/PT/SE
Etats contractants designés lors du dépôt

Bemerkungen
Remarks
Remarques

Cognis Deutschland GmbH
Dr Reinhardt/BV
07 10 1999

EPO - Munich
62

Asphaltene inhibitors
H 4063

09 Okt 1999

5

10

15

The present invention relates to compositions for preventing the precipitation of asphaltene from crude oil and for removing solid asphaltene residues from the surface of production and refining plants or the petroleum-containing formation surrounding the well to a process for preventing the precipitation of asphaltene from crude oil, and to the use of certain surfactants for preventing the precipitation of asphaltene from crude oil

20

25

Crude oil is a complex mixture of different paraffinic and aromatic hydrocarbons, the individual constituents having very different chemical and physical properties The distillation of crude oil thus gives very readily volatile, low-viscosity constituents and also wax-like, high-viscosity fractions The last group includes petroleum resins and, for the most part, asphaltenes which are in colloid-disperse form in the oil phase

30

35

In view of the complex composition of asphaltenes, containing polymolecular and heterocyclic ring systems as well as complexed metal ions, they are generally characterized by means of their solubility The petroleum fraction which is insoluble in normal alkenes but soluble in toluene is by definition an asphaltene The "dissolution" of the asphaltenes being a complex process, for which there is still no complete theoretical description (cf E Y Sheu, O C Mullins, *Asphaltenes - Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York, 1995, Chapter I and Chapter III)

- 2 -

Asphaltenes are present in the oil phase of the crude oil as micellar colloids, the individual micelles in each case consisting of two or more different molecules. The micelles have varying sizes depending on pressure, temperature and composition of the oil phase. Thus, it is known, for example, that lighter aromatic hydrocarbons in the crude oil stabilize the asphaltene micelles. Under the conditions of petroleum production or recovery, however, the asphaltenes frequently precipitate out, which leads to the formation of high-viscosity, wax-like to solid residues on the surface of the production equipment and of the petroleum-containing formation surrounding the well. The asphaltene residues block the pores of the formation, which leads to a drastic reduction in the rates of recovery and in the worst case can make recovery completely impossible. Asphaltene residues on the surfaces of the production equipment, for example the production tubing or the walls of pipelines or separators can also considerably hinder recovery.

Various methods are therefore known to remove asphaltene residues which occur in the production of petroleum. For example, the residues can be removed mechanically or attempts can be made to remove them using aromatic solvents, in particular toluene, xylene or higher aromatic solvents. However, since some of these compounds have insufficient dissolution properties, alternatives have been pursued. The dissolution properties of the above aromatics can be improved, for example according to the teaching of US 5,504,063 by addition of up to 50% by volume of certain N-substituted imidazolines or condensation products of polyamines with fatty acids. In addition, it is known from FR 2679151 A1 that a combination of alkylbenzenesulphonic acids and cationic imidazolines is suitable for preventing the precipitation of asphaltene in crude oils. The surfactants are preferably dissolved in oil or other hydrocarbons and can then be added directly to

- 3 -

the crude oil. Although this combination of anionic and cationic surfactants generally leads to adequate inhibition of asphaltene, problems arise again and again during practical use if such asphaltene inhibitors are to be dispersed or emulsified in water. It is frequently the case that the active ingredients are insufficiently dissolved or distributed within the aqueous medium. However, it is precisely the formulation as an aqueous emulsion which is preferable for use in the field since it is then possible to inject this emulsion to the bottom of the hole, thus using water as carrier fluid for several chemicals including the oil soluble asphaltene inhibitors.

The object of the present invention was therefore to provide asphaltene inhibitors which can be emulsified in water and can be applied in this form to a subterranean production equipment. In this connection, the particular physical conditions in such geological formations, in particular high pressures and temperatures must be taken into account.

It has been found that a combination of anionic, cationic and selected nonionic surfactants achieves the above object.

A first embodiment claims compositions for preventing the precipitation of asphaltene in crude oil which comprise a) alkylarylsulphonic acids and b) condensation products of fatty acids having from 12 to 24 carbon atoms and polyamines of the general formula (I)



in which R^1 is hydrogen, a methyl, ethyl, hydroxyethyl or a $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}^2$ group, R^2 is hydrogen, a methyl, ethyl or hydroxyethyl group, and n is a number between 1 and 4 and m stands for numbers from 1 to 6, and also c) emulsifiers chosen from the groups 1) alkoxyated

- 4 -

fatty alcohols having from 8 to 22 carbon atoms and from 5 to 60 mol of alkylene oxides, like ethylene oxide and/or propylene oxide, per mole of fatty alcohol and/or 11) ethoxylated alkylamines having alkyl radicals of from 12 to 22 carbon atoms and from 10 to 30 mol of ethylene oxide per mole of alkylamine

Alkylarylsulphonic acids a) are known compounds They preferably conform to the general formula (II)

10



where Ar is a disubstituted aryl radical, X is hydrogen or an anion, and R^3 is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having from 12 to 32 carbon atoms The sulphonic acids are prepared by processes known to the person skilled in the art, for example by sulphonation of the corresponding alkyl aromatics Particular preference is given to those alkylarylsulphonates in which R^3 is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having preferably from 12 to 32 and in particular from 12 to 24 and particularly preferably from 12 to 22 carbon atoms Examples of such alkyl aromatics are dodecylbenzene-, tetradecylbenzene-, hexadecylbenzene-, eicosylbenzene-, tetracosylbenzene-, dotriacosylbenzene- or didodecylbenzenesulphonic acid Suitable as aromatic, divalent radicals Ar are, in addition to benzene ($-C_6H_4-$) the naphthalene radical ($-C_{10}H_6-$) Particular preference is, however, given to compounds a) based on benzene The alkylaromatics a) are usually present in the compositions according to the invention as acids or salts

The compounds b) are also substances known to the person skilled in the art The products are obtained from amines of the general formula (I)



- 5 -

in which R^1 is hydrogen, a methyl, ethyl, hydroxyethyl or a $-(CH_2)_n-NH-R^2$ group, R^2 is hydrogen, a methyl, ethyl or hydroxyethyl group, and n is a number between 1 and 6, and m stands for numbers from 1 to 6, by reaction with C_{12} - C_{24} -fatty acids. The fatty acids can be saturated or unsaturated, linear or branched. Particular preference is given to linear, unsaturated fatty acids of the given carbon number. Examples are oleic, linoleic, linolenic, erucic, arachidic and behenic acid and mixtures of these acids. Preference is given to using mixtures of C_{16} to C_{18} fatty acids, such as those obtained from tallow. However, fatty acids from rapeseed or soya oil, sun flower or tall oil are also preferred starting materials for the preparation of component b).

Typical examples for polyamines according to formula I are Ethylenediamine, Diethylenediamine, and Diethylenetriamine. Also suitable are N,N -dimethyl-1,3-diaminopropane and aminoethylethanolamine.

In view of the application properties of their resulting condensation products, it has proven optimal to use polyfunctional amines of the formula (I) in which R^1 is a hydroxyethyl or $(CH_2)_2NH_2$ group, R^2 is hydrogen, n is 2, and m is 1 or 2. Ethoxylated derivatives are also suitable.

- 6 -

In the preparation of the condensation products, the fatty acids and the polyamines can, for example, be used in a molar ratio of from 0 5 2 0 to 2 0 1, preferably from 0 7 1 to 1 5 1. The components are heated over a period of from 0 5 to 5 hours, preferably from 1 to 2 hours at a temperature of from 80 to 180°C, preferably from 100 to 150°C until the fatty acid esters have been partially or completely converted. The mixtures should still comprise from 0 3 to 2 0%, preferably from 0 6 to 1 5%, of basic nitrogen. As the person skilled in the art is aware, a mixture of cyclic products of the imidazoline type and linear products is formed in the condensation.

As well as surfactant components a) and b), the compositions according to the invention also comprise selected emulsifiers c). Suitable for this purpose are, firstly, alkoxyated fatty alcohols having from 8 to 22 carbon atoms and from 10 to 60 mol of alkoxides per mole of fatty alcohol. In particular ethylene and propylene oxides are the most suitable alkoxides. Secondly ethoxylated alkylamines having alkyl radicals of from 12 to 22 carbon atoms and from 10 to 30 mol of ethylene oxide per mole of alkylamine.

Particular preference is, however, given to the use of ethoxylated fatty alcohols which can be obtained by reaction of C₈-C₂₂-fatty alcohols with ethylene oxide under pressure and in the presence of acidic or basic catalysts. In this connection, preference is given to products which comprise, per mole of fatty alcohol, from 10 to 60 mol of ethylene oxide, but particular preference is given to those alkoxyates which have from 12 to 22 carbon atoms, and from 20 to 50 mol and preferably from 20 to 30 mol of ethylene oxide per mole of fatty alcohol. Suitable fatty alcohols are linear primary, branched or unbranched, saturated or unsaturated compounds. Suitable saturated fatty alcohols are caprylic, pelargonic, capric, lauryl, myristyl, pal-

- 7 -

5 mityl, stearyl, arachidyl and behenyl alcohol Suitable
unsaturated fatty alcohols are, for example, oleyl al-
cohol, elaidyl alcohol, ricinoleic alcohol or linoleyl
alcohol Mixtures of the above compounds are also suit-
10 able, as are produced during industrial synthesis
Typical mixtures are based on alcohols of native origin
having from 12 to 18 carbon atoms, e g from coconut
fatty alcohol, palm fatty alcohol, tallow fatty alcohol
or oleyl alcohol Besides the ethoxylated derivatives
15 described above it is also possible to use propoxylated
fatty alcohols and, more preferably ethoxylated and
propoxylated derivatives (random or block polymers) If
such mixed alkoxylates are used, it is preferred to
choose such compounds containing from 1 to 10 mole pro-
pylene oxide and from 10 to 40 moles of ethylene oxide

Also suitable are amine components chosen from the
group of ethoxylated N-alkyl-1,3-diaminopropanes having
from 5 to 25, preferably from 5 to 20, mol of ethylene
20 oxide per mole of N-alkyl-1,3-diaminopropane

The latter emulsifiers are commercially available and
are known to the person skilled in the art, for example
under the trade name Ethoduomeen from Akzo

25

As well as components a) to c), the compositions ac-
cording to the invention can also comprise further con-
stituents Preference is given to jointly using carbox-
ylic acids d) having from 1 to 6 carbon atoms, i e ,
30 for example, formic, acetic, propionic, butyric , glu-
taric-, oxalic-, pentanoic or hexanoic acid Particular
preference is given to the use of acetic acid

It is further preferred that an organic, oxygen-
35 containing solvent e) is present in the compositions
This is preferably chosen from the group of primary al-
cohols having from 1 to 6 carbon atoms and/or their de-
rivatives and/or glycols and/or their oligomers and
their derivatives Methanol, ethanol, propanol, buta-

- 8 -

nol, pentanol, hexanol, glycol, ethylene glycol, propylene glycol, butyl glycol, 1,2-propanediol, 2-propoxyethanol, diethylene glycol and/or diethylene glycol butyl ether are particularly suitable. It is also possible to use any desired mixtures of the above solvents. In addition, it is possible for small amounts of water, i.e. from 1 to 20% by weight, preferably from 2 to 18% by weight and in particular from 5 to 15% by weight, based on the composition to also be present in the compositions according to the invention.

The compositions are preferably prepared by dissolving the emulsifiers in the solvent, components a) and b) then being added to this mixture with heating to 30 to 60°C. Finally, the emulsifiers c) and optionally compounds d) and/or e) are added.

The compositions according to the invention comprise component a) preferably in amounts of from 10 to 25% by weight, preferably from 10 to 20% by weight. Component b) is preferably present in amounts of from 1 to 25% by weight, preferably from 2 to 15% by weight and in particular from 2 to 10% by weight, based on the composition. In this connection, it has proven advantageous to use component a) and component b) in a quantitative ratio of from 4:1 to 1:4 and preferably from 4:1 to 1:1 in the compositions. The emulsifiers c) are preferably present in amounts of from 1 to 20% by weight, preferably from 5 to 15% by weight, based on the composition. For the compound d), an amount of from 1 to 10% by weight, preferably an amount of 2 to 6% by weight, has proven advantageous. The solvent e) can be present in amounts of 10 to 80% by weight.

In addition, the compositions can comprise further additives from the groups of corrosion inhibitors, scale inhibitors, wax inhibitors, biocides, demulsifiers, filtration auxiliaries and/or flocculation auxiliaries.

- 9 -

A further subject-matter of the present invention thus relates to a process for removing solid asphaltene residues from the surface of production equipment or the petroleum-containing formation surrounding the well by bringing the asphaltene residues into contact with an aqueous emulsion according to the above description until the residues have at least partially dissolved. In the recovery of petroleum, this is evident, for example, from the fact that the recovery rate increases again. The amount of asphaltene deposits and the temperature used determine the time required for the deposit to be removed. For example, the asphaltene deposits dissolve under the conditions which prevail on the surface of the petroleum-containing formation, namely high pressure and high temperatures (60 to 250°C) more quickly than, for example, deposits which occur in the recovery pipe since the temperatures which prevail here are lower (< 100°C). As already explained above, dissolution of the residue is taken to mean a complex process in which the asphaltenes dissolve colloiddally in the form of micelles.

The compositions according to the invention can, however, also be used to prevent the precipitation of solid asphaltenes in crude oils. The present invention thus provides, in other embodiments, a process for preventing the precipitation of solid asphaltenes from crude oil, in which an aqueous emulsion of a composition according to the above description is added to the crude oil. In this case, the composition is metered in at a rate such that it reaches a concentration of, preferably, from 30 to 2000 ppm, preferably from 50 to 1500 ppm and in particular from 100 to 600 ppm in the crude oil. In the case of this use too, the composition can be pumped as an aqueous emulsion into the production equipment. It is, however, also possible to add the composition to the crude oil directly in order in this way to prevent the precipitation of asphaltene.

- 10 -

The invention further relates to the use of compositions according to the above description for removing solid asphaltene residues from the surface of production equipment or the petroleum-containing formation surrounding the well by using emulsions according to the present invention it is possible to inject different water soluble chemicals together with oil soluble additives through common production equipment at the same time Thus it is possible to have a single injection line for several treatment chemicals, including oil soluble asphaltene dispersants

Examples

1 Laboratry tests

To investigate the emulsifying properties of the compositions according to the invention, 250 ml of tap water were mixed in each case with 1500 ppm of the compositions defined in more detail in Table 1, and then the emulsion was measured optically and using a turbidimeter. In all cases the quality of the emulsions obtained was measured after 24 h at a storage temperature of 50 °C. No emulsions according to the invention showed stability problems.

Table 1 (all figures are given in wt%)

Composition	A	B	C	D	E	F	G
Fatty acid amide	9	9	9	9	9	9	9
Alkylarylsulphonic acid	9	9	9	9	9	9	9
C16/18 fatty alcohol + 30 EO	9.5						
C16/18 fatty alcohol + 20 EO		9.5					
N-tallow alkyl-1,3-diaminopropane + 15 EO			12		12		9
N-tallow alkyl-1,3-diaminopropane + 10 EO				12		12	
Acetic acid	3	2			4	4	
Water	10	10	10	10	10	10	10
Butyl glycol		60.5	60	60	56	56	63
Diethylene glycol monobutyl ether	59.5						

2 Field tests

On a pilot well in North Africa in order to determine the threshold limit of the asphaltene inhibitor according to the invention, a composition as given in table 1 was injected into the well. It was found that using a level of between 70 to 100 ppm of said compositions the asphaltene deposits in the well could be removed within a few days, without well shut down.

09. Okt. 1999

Patent Claims

- 1 Compositions for preventing the precipitation of asphaltene in crude oil, comprising

5

- a) alkylarylsulphonic acids and
b) condensation products of fatty acids having from 12 to 24 carbon atoms and polyamines of the general formula (I)

10



in which R^1 is hydrogen, a methyl, ethyl, hydroxyethyl or a $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}^2$ group, R^2 is hydrogen, a methyl, ethyl or hydroxyethyl group, and n is a number between 1 and 4, and m stands for numbers from 1 to 6, and

15

- c) emulsifiers chosen from the groups

20

- i) alkoxyated fatty alcohols having from 8 to 22 carbon atoms and from 10 to 60 mol of alkoxide per mole of fatty alcohol and/or
ii) ethoxylated alkylamines having alkyl radicals of from 12 to 22 carbon atoms and from 10 to 30 mol of ethylene oxide per mole of alkylamine

25

- 2 Compositions according to Claim 1, characterized in that the alkylarylsulphonic acids a) are chosen from compounds of the formula (II),

30



where Ar is a substituted aryl radical, X is hydrogen or an anion, and R^3 is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having from 12 to 32 carbon atoms

35

- 2 -

- 3 Compositions according to Claim 2, characterized
in that, in the formula (II), R^3 is an alkyl radical
having from 12 to 24 carbon atoms
- 5 4 Compositions according to Claims 1 to 3, characterized
in that emulsifiers chosen from the group
of ethoxylated fatty alcohols having from 12 to 22
carbon atoms and from 10 to 60 mol of ethylene oxide
per mole of fatty alcohol, are present
- 10 5 Compositions according to Claims 1 to 4, characterized
in that emulsifiers chosen from the group
of ethoxylated fatty alcohols having from 12 to 22
carbon atoms and from 20 to 50 mol of ethylene oxide,
preferably from 20 to 30 mol of ethylene oxide
per mole of fatty alcohol, are present
- 15 6 Compositions according to Claims 1 to 5, characterized
in that emulsifiers chosen from the group
of ethoxylated N-alkyl-1,3-diaminopropanes having
from 5 to 25 mol, preferably from 5 to 20 mol, of
ethylene oxide per mole of N-alkyl-1,3-diaminopropane,
are present
- 20 7 Compositions according to Claims 1 to 6, characterized
in that the compositions additionally comprise,
as component d), carboxylic acids having
from 1 to 6 carbon atoms
- 25 8 Compositions according to Claims 1 to 7, characterized
in that acetic acid is present as component d)
- 30 9 Compositions according to Claims 1 to 8, characterized
in that the compositions additionally comprise,
as component e), solvents to 6 carbon atoms
and/or their derivatives and/or glycols and/or
their oligomers and their derivatives
- 35

- 3 -

- 10 Compositions according to Claims 1 to 9, characterized in that the compositions comprise water in amounts of from 1 to 20% by weight, preferably from 2 to 18% by weight and in particular from 5 to 15% by weight, based on the composition
- 5
- 11 Compositions according to Claims 1 to 10, characterized in that methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, glycol, ethylene glycol, propylene glycol, butyl glycol, 1,2-propanediol, 2-propoxyethanol, diethylene glycol and/or diethylene glycol butyl ether are present as component e)
- 10
- 12 Compositions according to Claims 1 to 11, characterized in that the components a) and b) are present in the weight ratio of from 4 1 to 1 4 and, preferably, from 4 1 to 1 1
- 15
- 13 Compositions according to Claims 1 to 12, characterized in that component a) is present in amounts of from 10 to 25% by weight, preferably from 10 to 20% by weight, based on the composition
- 20
- 14 Compositions according to Claims 1 to 13, characterized in that component b) is present in amounts of from 1 to 25% by weight, preferably from 2 to 15% by weight and in particular from 2 to 10% by weight, based on the composition
- 25
- 15 Compositions according to Claims 1 to 14, characterized in that the emulsifiers c) are present in amounts of from 1 to 20% by weight, preferably from 5 to 15 by weight, based on the composition
- 30
- 16 Compositions according to Claims 1 to 15, characterized in that the component d) are present in amounts of from 1 to 10% by weight, preferably in
- 35

- 4 -

amounts of from 2 to 6% by weight, based on the composition

- 17 Compositions according to Claims 1 to 16, characterized in that further additives from the groups corrosion inhibitors, scale inhibitors, wax inhibitors, biocides, demulsifiers, filtration auxiliaries and/or flocculation auxiliaries are additionally present
- 18 Process for preventing the precipitation of solid asphaltenes from crude oil, characterized in that an aqueous emulsion of a composition according to Claim 1 is added to the crude oil
- 19 Process according to Claim 18, characterized in that the composition according to Claim 1 in the crude oil reaches a concentration of from 100 to 2000 ppm, preferably from 200 to 1500 ppm and in particular from 200 to 600 ppm
- 20 Process for preventing the precipitation of solid asphaltenes from crude oil, characterized in that a composition according to Claim 1 is added directly to the crude oil
- 21 Use of a composition according to Claim 1 for removing solid asphaltene residues from the surface of production plants or the petroleum-containing formation surrounding the well in the production and refining of petroleum
- 22 Use of a composition according to Claim 1 for preventing the precipitation of asphaltene in crude oils

EPO - Munich
62

09 Okt. 1999

Abstract

Described are compositions for preventing the precipitation of asphaltenes in crude oils or for removing solid asphaltene residues from the surface of production plants or the petroleum-containing formation surrounding the well in the production and refining of petroleum, where the compositions comprise

- a) alkylarylsulphonic acids and
- b) condensation products of fatty acids having from 12 to 24 carbon atoms and polyamines of the general formula (I)



in which R^1 is hydrogen, a methyl, ethyl, hydroxyethyl or a $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}^2$ group, R^2 is hydrogen, a methyl, ethyl or hydroxyethyl group, and n is a number between 1 and 4, and m stands for numbers from 1 to 6, and

- c) emulsifiers chosen from the groups
 - 1) alkoxyated fatty alcohols having from 8 to 22 carbon atoms and from 10 to 60 mol of alkoxides per mole of fatty alcohol and/or
 - 11) ethoxyated alkylamines having alkyl radicals of from 12 to 22 carbon atoms and from 10 to 30 mol of ethylene oxide per mole of alkylamine

Oficina Europea de Patentes

Certificado

Los documentos adjuntos son copias exactas de la solicitud europea de patente descrita en la siguiente página, tal como fuera presentada originalmente

Solicitud de patente N° 99120214 4

Por el Presidente de la Oficina Europea de Patentes

firmado I L C Hatten-Heckman

La Haya, 20/06/00

Oficina Europea de Patentes

Hoja 2 del certificado

Solicitud de patente N° 99120214 4

Fecha de presentación 09/10(1999

Solicitante Cognis Deutschland GmbH - Departamento de Propiedad Intelectual - 40551 Dusseldorf - Rep Fed de Alemania

Título del invento Inhibidores de asfalto

Prioridades reivindicadas

País - Fecha - Acta N°

Clasificación internacional de patentes E21B37/06, C10G75/04, C10G9/16, C10L10/00, C10L1/14

Estados contratantes designados a la fecha de presentación

AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE

Observaciones

Inhibidores de asfalteno

La presente invención se refiere a composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo y para remover residuos de asfaltenos sólidos en la superficie de plantas productivas y refinadoras o en las formaciones petrolíferas que circundan al pozo, a un procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, y al empleo de ciertos tensoactivos para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo

El petróleo crudo es una mezcla compleja de distintos hidrocarburos parafínicos y aromáticos, teniendo los constituyentes individuales propiedades químicas y físicas muy diferentes. La destilación de petróleo crudo brinda tanto constituyentes muy volátiles, de baja viscosidad, como fracciones cerosas, de elevada viscosidad. El último grupo incluye resinas de petróleo y, en su mayor parte, asfaltenos, dispersados en forma coloidal en la fase oleosa.

Desde el punto de vista de la composición compleja de los asfaltenos, que contienen sistemas anulares polimoleculares y heterocíclicos, así como iones metálicos acomplexados, los mismos se caracterizan generalmente por medio de su solubilidad. Un asfalteno es, por definición, la fracción de petróleo insoluble en alquenos normales pero soluble en tolueno. La "disolución" de los asfaltenos constituye un

proceso complejo, para el que hasta ahora no existe una descripción teórica completa (ver E F Sheu, O C Mullins, New York, 1995, cap I y cap III)

Los asfaltenos están presentes formando micelas en la fase oleosa del petróleo crudo, consistiendo la micela individual, en cada caso, en dos o más moléculas diferentes. Las micelas poseen tamaños variables, dependiendo de la presión, temperatura y composición de la fase oleosa. Por lo tanto, es conocido, por ejemplo, que los hidrocarburos aromáticos más livianos del petróleo crudo estabilizan las micelas asfalténicas. No obstante, bajo las condiciones de producción o recuperación petrolera, los asfaltenos frecuentemente precipitan, lo que conduce a la formación de elevadas viscosidades y de residuos sólidos cerosos en la superficie del equipo productivo y del petróleo en la formación petrolífera que circunda al pozo. Los residuos asfalténicos bloquean los poros de la formación, lo que conduce a una drástica reducción en los rendimientos de recuperación y, en el peor caso, puede hacer imposible la recuperación. Los residuos asfalténicos ubicados en la superficie de equipos productivos, por ejemplo, en las tuberías de producción o en las paredes de las tuberías o separadores, pueden también entorpecer considerablemente la recuperación.

Para remover los residuos asfalténicos generados en la producción petrolera se conocen varios métodos. Por

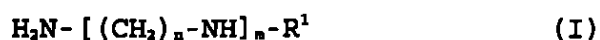
ejemplo, los residuos pueden ser removidos mecánicamente o se puede intentar removerlos utilizando solventes aromáticos, en particular, tolueno, xileno o solventes aromáticos superiores. No obstante, teniendo en cuenta que estos compuestos poseen propiedades de disolución insuficientes, se buscaron otras alternativas. Las propiedades de disolución de los aromáticos mencionados anteriormente pueden ser mejoradas, por ejemplo, de acuerdo con la enseñanza de la US 5,504,063, mediante la adición de más de 50 % en volumen de ciertas imidazolinas N-sustituídas o de productos de condensación de poliaminas con ácidos grasos. Adicionalmente es conocido, por medio de la FR 2679151 A1, que una combinación de ácidos alquilbencensulfónicos e imidazolinas catiónicas es adecuada para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo. Los tensoactivos se disuelven, preferentemente, en aceite u otros hidrocarburos, y pueden ser agregados directamente al petróleo crudo. Aunque esta combinación de tensoactivos aniónicos y catiónicos conduce generalmente a una inhibición apropiada de asfaltenos, los problemas se repiten una y otra vez durante su uso en la práctica cuando tales inhibidores de asfaltenos son dispersados o emulsionados en agua. Frecuentemente se da el caso de que las sustancias activas se disuelven o distribuyen insatisfactoriamente en el medio acuoso. No obstante, es precisamente la formulación a modo de emulsión acuosa la que se prefiere para ser

utilizada en el campo, en tanto sea posible inyectarla en el fondo del pozo, utilizando entonces agua como fluido transportador (carrier) de los distintos productos químicos, los que incluyen el inhibidor de asfaltenos, soluble en aceite

El objetivo de la presente invención era, en consecuencia, proveer inhibidores de asfaltenos que pudieran ser emulsionados en agua y ser aplicados en esta forma en equipamientos productivos subterráneos. Se deben tomar en consideración, en este contexto, las condiciones físicas particulares existentes en tales formaciones geológicas, en particular, elevadas presiones y temperaturas

Se encontró que una combinación de tensoactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos seleccionados resuelven el objetivo mencionado

Una primera forma de realización reivindica composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, que comprenden a) ácidos alquilarilsulfónicos y b) productos de condensación de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono con poliaminas que responden a la fórmula general (I)



en la que R^1 representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}^2$, R^2 hidrógeno, un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 4 y m un número entre 1 y 6, y también c) emulsionantes seleccionados entre

los grupos 1) alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono y 5 a 60 moles de óxidos de alquileo, tales como los óxidos de etileno y de propileno, por mol de alcohol graso, y 11) alquilaminas etoxiladas que poseen un resto alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina

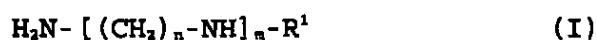
Los ácidos alquilarilsulfónicos a) son compuestos conocidos Los mismos responden, preferentemente, a la fórmula general (II)



en la que Ar representa un resto arilo disustituido, X hidrógeno o un anión y R' un resto alquilo con 12 a 32 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o insaturado Los ácidos sulfónicos se preparan por medio de métodos conocidos por los especialistas, por ejemplo, la sulfonación del respectivo hidrocarburo alquilaromático Se da particular preferencia a aquellos alquilarilsulfonatos en los que R' representa un resto alquilo con, preferentemente, 12 a 32 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o insaturado, en particular, con 12 a 24 átomos de carbono y, con particular preferencia, con 12 a 22 átomos de carbono Ejemplos de tales ácidos alquilaromáticos son los ácidos dodecylbencensulfónico, tetradecylbencensulfónico, hexadecylbencensulfónico, eicosylbencensulfónico, dotriacosylbencensulfónico o didodecylbencensulfónico Adecuados como restos Ar aromáti-

cos divalentes son, adicionalmente al benceno(-C₆H₄-), el resto naftaleno(-C₁₀H₆-) No obstante, se da particular preferencia a compuestos a) basados en benceno Los alquilaromáticos a) están presentes usualmente como ácidos o sales en las composiciones de acuerdo con la invención

Los compuestos b) son también sustancias conocidas para el especialista Los productos se obtienen a partir de poliaminas que responden a la fórmula general (I)



en la que R¹ representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o -(CH₂)_n-NH-R², R² hidrógeno, un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 6 y m un número entre 1 y 6, haciéndolas reaccionar con ácidos grasos C₁₂₋₂₄. Los ácidos grasos pueden ser saturados o insaturados, lineales o ramificados Se da particular preferencia a ácidos grasos con el número de átomos de carbono mencionado, insaturados y lineales Ejemplos de los mismos son los ácidos oleico, linoleico, linolénico, erúcico, araquídico, behénico y mezclas de los mismos Se da preferencia a la utilización de una mezcla de ácidos grasos C₁₆₋₁₈, tal como la obtenida del sebo No obstante, materiales de partida preferidos para la preparación del componente b) son los ácidos grasos de los aceites de colza, soja, girasol o pino

Ejemplos típicos de poliaminas de acuerdo con la fórmula general I son etilendiamina, dietilendiamina y die-

tilentriamina También son adecuadas la N-N-dimetil-1,3-diaminopropanona y la aminoetiletanolamina

Desde el punto de vista de las propiedades de aplicación de los productos de condensación resultantes, se comprobó como óptimo utilizar aminas polifuncionales que responden a la fórmula (I) y en la que R¹ representa un grupo hidroxietilo o (CH₂)NH₂, R² hidrógeno, n a 2 y m a 1 o 2 También se adecuan los derivados etoxilados

En la preparación de los productos de condensación, los ácidos grasos y las poliamidas pueden ser incorporados en una relación molar de, p ej , 0,5 2,0 a 2,0 1, preferentemente, de 0,7 1 a 1,5 1 Los componentes se calientan a una temperatura de 80°C a 180°C, preferentemente, de 100°C a 150°C, durante un período de 0,5 a 5 horas, preferentemente, de 1 a 2 horas, hasta que los ésteres de ácido grasos estén parcial- o totalmente convertidos Las mezclas pueden comprender de 0,3 % a 2,0 %, preferentemente, de 0,6 % a 1,5 % de nitrógeno básico Como es conocido por el especialista, en la condensación se forma una mezcla de productos cíclicos del tipo imidazolina y de productos lineales

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden, junto a los componentes tensoactivos a) y b), emulsionantes seleccionados c) Adecuados para este propósito son, en primer lugar, alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono y 10 a 60 moles de óxido de etileno por

mol de alcohol graso Los alcóxidos más adecuados son los óxidos de etileno y de propileno En segundo lugar, alquilaminas etoxiladas con restos alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina

No obstante, se da particular preferencia a la utilización de alcoholes grasos etoxilados que pueden ser obtenidos mediante la reacción, bajo presión y con la presencia de catalizadores ácidos o básicos, de alcoholes grasos C_{12} con óxido de etileno Se da preferencia, en este contexto, a productos que contienen de 10 a 60 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso, pero con particular preferencia, a aquellos alcoxilatos que poseen de 12 a 20 átomos de carbono y de 20 a 50, preferentemente de 20 a 30 moles de óxido de etileno Alcoholes grasos apropiados son compuestos primarios lineales, lineales o ramificados, saturados o insaturados Alcoholes grasos adecuados son los alcoholes caprílico, pelargónico, cáprico, laurílico, miristílico, palmitílico, estearílico y behenílico Alcoholes grasos insaturados adecuados, p ej , los alcoholes oleílico, elaidílico, ricinoleílico o linoleílico También se adecuan las mezclas de los compuestos mencionados, tales como las que se producen en síntesis industriales Mezclas típicas están basadas en alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de carbono, p ej , alcoholes grasos de pepita de coco, de palma, de sebo u oleílico Junto a los

derivados oxietilenados descriptos anteriormente, también es posible utilizar alcoholes grasos propoxilados y, con mayor preferencia, derivados etoxilados y propoxilados (polímeros Random o en bloque) Cuando se utilizan tales alcoxilados mezclados se prefiere seleccionar aquellos compuestos que contienen de 1 a 10 moles de óxido de propileno y de 10 a 40 moles de óxido de etileno

También se adecuan componentes amínicos seleccionados del grupo constituido por N-alquil-1,3-diaminopropanos con 5 a 25, preferentemente, 5 a 20 moles de óxido de etileno por mol de N-alquil-1,3-diaminopropano

Los últimos están disponibles comercialmente y son conocidos por el especialista, por ejemplo, bajo la marca comercial Ethoduomeen, de la firma Akzo

Así como a los componentes a) a c), las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender también a otros constituyentes Se da preferencia a la utilización, junto con ellos, de ácidos carboxílicos d) que poseen de 1 a 6 átomos de carbono, es decir, por ejemplo, los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, glutárico, oxálico, pentanoico o hexanoico Se da particular preferencia a la utilización de ácido acético

También se prefiere que en las composiciones esté presente un solvente orgánico oxigenado e) Este se selecciona, preferentemente, del grupo constituido por alcoholes

primarios con 1 a 6 átomos de carbono y/o sus derivados y/o glicoles y/o sus oligómeros y sus derivados Son particularmente adecuados metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, glicol, etilenglicol, propilenglicol, butilglicol, 1,2-propanodiol, 2-propoxietanol, dietilenglicol y/o dietilenglicolbutiléter También es posible utilizar una mezcla arbitraria de los solventes mencionados precedentemente Es posible que esté presente una pequeña cantidad de agua en las composiciones de acuerdo con la invención, por ejemplo, de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente, de 2 % en peso a 18 % en peso y, en particular, de 5 % en peso a 15 % en peso, con respecto la composición

Las composiciones se preparan, preferentemente, disolviendo los emulsionantes en el solvente, agregando luego los componentes a) y b) y calentando a 30°C - 60°C Finalmente se agregan los emulsionantes c) y, opcionalmente, los compuestos d) y/o e)

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden al componente a), preferentemente, en cantidades de 10 % en peso a 25 % en peso y, en particular, de 10 % en peso a 20 % en peso El componente b) está contenido, preferentemente, en cantidades de 1 % en peso a 25 % en peso, en particular de 2 % en peso a 15 % en peso y, con particular preferencia, de 2 % en peso a 10 % en peso con respecto a la composición Se comprobó como ventajoso, en este contexto,

la utilización de los componentes a) y b) en una relación cuantitativa de 4 1 a 1 4 y, preferentemente, de 4 1 a 1 1 Los emulsionantes c) están presentes en cantidades de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente, de 5 % en peso a 15 % en peso con respecto a la composición Para el compuesto d) se comprobó como conveniente una cantidad de 2 % en peso a 6 % en peso El solvente e) puede estar presente en cantidades de 10 % en peso a 80 % en peso

Las composiciones pueden contener también, adicionalmente, otros aditivos del grupo constituido por inhibidores de corrosión, inhibidores de sarro, inhibidores de ceras, biocidas, desemulsionantes, auxiliares filtrantes y/o floculantes

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para remover residuos asfálténicos sólidos de la superficie de equipamientos productivos o de la formación petrolífera que circunda al pozo, poniendo en contacto los residuos asfálténicos con una emulsión acuosa de acuerdo con la descripción precedente hasta que los residuos estén a lo menos parcialmente disueltos Esto se hace evidente en la recuperación de petróleo, por ejemplo, a partir del hecho de que aumenta nuevamente la velocidad de recuperación La cantidad de los depósitos de asfaltenos y la temperatura utilizada determinan el tiempo requerido para remover los depósitos Por ejemplo, los depósitos asfálténicos se disuelven más

28
29
12

rápido bajo las condiciones que prevalecen en la superficie de la formación petrolífera, es decir, alta presión y temperatura elevada (60°C a 250°C), que p ej , los depósitos asfálticos que se producen en la tubería de recuperación, donde las temperaturas que prevalecen son menores ($<100^{\circ}\text{C}$) Como ya se explicara anteriormente, la disolución de los residuos se entiende como un procedimiento complejo en el que los asfaltenos se disuelven coloidalmente en forma de micelas

No obstante, las composiciones de acuerdo con la invención pueden también ser utilizadas para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleos crudos La presente invención provee también, en otras formas de realización, un procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleo crudo, en el que se agrega una emulsión acuosa con una composición de acuerdo con la descripción mencionada precedentemente al petróleo crudo En este caso, la composición es incorporada en una relación que alcanza a una concentración de 30 ppm a 2000 ppm, preferentemente, de 50 ppm a 1500 ppm y, en particular, de 100 ppm a 600 ppm en el petróleo crudo También en el caso de esta utilización, la composición puede ser bombeada directamente, como emulsión acuosa, en el equipo productivo No obstante, a los fines de prevenir de esta manera la precipitación de asfaltenos, también es posible agregar la composición directamente al petróleo crudo

La invención se refiere también a la utilización de composiciones de acuerdo con la descripción mencionada anteriormente en la remoción de residuos asfálticos sólidos de la superficie de equipamientos productivos o de formaciones petrolíferas que circundan al pozo. Empleando emulsiones de acuerdo con la presente invención es posible inyectar diversos productos químicos solubles en agua junto con aditivos solubles en aceite por medio de un equipo productivo común. También es posible tener una línea de inyección individual para los diversos productos químicos de tratamiento, incluyendo los dispersantes de asfaltos solubles en aceite.

Ejemplos

1- Ensayos de laboratorio

Para investigar las propiedades emulsionantes de las composiciones de acuerdo con la invención se mezclan en cada caso 250 ml de agua con 1500 ppm de las composiciones definidas con mayor detalle en la tabla 1, midiendo luego ópticamente la emulsión con un turbidímetro. En todos los casos la calidad de las emulsiones obtenidas fue medida luego de 24 h, a una temperatura de almacenamiento de 50°C. Ninguna de las emulsiones de acuerdo con la invención presentó problemas.

Tabla 1

(todas las indicaciones están dadas en % en peso)

Composición	A	B	C	D	E	F	G
amida de ácido graso	9	9	9	9	9	9	9
ácido alquilarilsulfónico	9	9	9	9	9	9	9
alcohol graso C ₁₆₋₁₈ + 30 EO	9,5						
alcohol graso C ₁₆₋₁₈ + 20 EO		9,5					
N-alquil(sebo)-1,3-diamino-propanona + 15 EO			12		12		9
N-alquil(sebo)-1,3-diamino-propanona + 10 EO				12		12	
ácido acético	3	2			4	4	
agua	10	10	10	10	10	10	10
butilglicol		60,5	60	60	56	56	63
diethylenglicol monobutyléter	59 5						

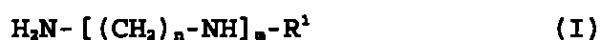
2- Ensayos de campo

En un pozo piloto del norte de África, y a los fines de determinar el umbral límite del inhibidor de asfaltenos de acuerdo con la invención, se inyectó en el pozo una composición como la dada en la tabla 1. Se encontró que, utilizando un nivel entre 70 ppm y 100 ppm de tales composiciones, se pueden remover los depósitos de asfaltenos en el pozo en el curso de pocos días, sin que el pozo quede paralizado.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1- Composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, caracterizadas porque comprenden

- a) ácidos alquilarilsulfónicos y
- b) productos de condensación de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono con poliaminas que responden a la fórmula general (I)



en la que R^1 representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(CH_2)_n-NH-R^2$, R^2 hidrógeno, un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 4 y m un número entre 1 y 6, y

- c) emulsionantes seleccionados entre los grupos
 - 1) alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono y 10 a 60 moles de alcóxido por mol de alcohol graso, y/o
 - 11) alquilaminas etoxiladas que poseen un resto alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina

2- Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los ácidos alquilarilsulfónicos a) se seleccionan entre compuestos que responden a la fórmula general (II)



en la que Ar representa un resto arilo sustituido, X hidrógeno o un anión y R³ un resto alquilo con 12 a 32 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o insaturado

3- Composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas porque, en la fórmula (II), R³ representa un resto alquilo con 12 a 24 átomos de carbono

4- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque están presentes emulsio- nantes seleccionados del grupo constituido por alcoholes grasos etoxilados con 1 a 22 átomos de carbono y 10 a 60 mo- les de óxido de etileno por mol de alcohol graso

5- Composiciones de acuerdo con las reivindica- ciones 1 a 4, caracterizadas porque están presentes emulsio- nantes seleccionados del grupo constituido por alcoholes grasos etoxilados con 1 a 22 átomos de carbono y 20 a 50 mo- les de óxido de etileno, preferentemente, de 20 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso

6- Composiciones de acuerdo con las reivindica- ciones 1 a 5, caracterizadas porque están presentes emulsio- nantes seleccionados del grupo constituido por N-alquil-1,3- diaminopropanos con 5 a 25 moles, preferentemente, 5 a 20 moles de óxido de etileno por mol de N-alquil-1,3-diamino- propano

7- Composiciones de acuerdo con las reivindica-

ciones 1 a 6, caracterizadas porque las composiciones comprenden adicionalmente, como componente d), ácidos carboxílicos con 1 a 6 átomos de carbono

8- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque está presente ácido acético como componente d)

9- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque las composiciones comprenden adicionalmente, como componente e), solventes con hasta 6 átomos de carbono y/o sus derivados y/o glicoles y/o sus oligómeros y sus derivados

10- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque las composiciones comprenden agua en cantidades de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente, de 2 % en peso a 18 % en peso y, en particular, de 5 % en peso a 15 % en peso, con respecto la composición

11- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque está presente, como componente e), metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, glicol, etilenglicol, propilenglicol, butilglicol, 1,2-propanodiol, 2-propoxietanol, dietilenglicol y/o dietilenglicolbutiléter

12- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque los componentes a) y b)

están presentes en una relación en peso de 4 1 a 1 4 y, preferentemente, de 4 1 a 1 1

13- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque el componente a) está presente en cantidades de 10 % en peso a 25 % en peso y, preferentemente, de 10 % en peso a 20 % en peso con respecto a la composición

14- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, caracterizadas porque el componente b) está presente en cantidades de 1 % en peso a 25 % en peso, preferentemente de 2 % en peso a 15 % en peso y, en particular, de 2 % en peso a 10 % en peso con respecto a la composición

15- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizadas porque los emulsionantes c) están presentes en cantidades de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente, de 5 % en peso a 15 % en peso con respecto a la composición

16- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15, caracterizadas porque el compuesto d) está presente en cantidades de 1 % en peso a 10 % en peso, preferentemente, de 2 % en peso a 6 % en peso con respecto a la composición

17- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, caracterizadas porque están presentes, adicionalmente, otros aditivos del grupo constituido por in-

inhibidores de corrosión, inhibidores de sarro, inhibidores de ceras, biocidas, desemulsionantes, auxiliares filtrantes y/o floculantes

18- Procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleo crudo, caracterizado porque se agrega una emulsión acuosa con una composición de acuerdo con la reivindicación 1 al petróleo crudo

19- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque la composición de acuerdo con la reivindicación 1 posee, en el petróleo crudo, una concentración de 100 ppm a 2000 ppm, preferentemente, de 200 ppm a 1500 ppm y, en particular, de 200 ppm a 600 ppm

20- Procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleo crudo, caracterizado porque se agrega directamente al petróleo crudo una composición de acuerdo con la reivindicación 1

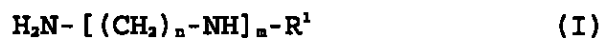
21- Empleo de una composición de acuerdo con la reivindicación 1a para la remoción, en la producción y refinación de petróleo, de residuos de asfaltenos sólidos de la superficie de plantas productivas y refinadoras o de la formación petrolífera que circunda al pozo

22- Empleo de una composición de acuerdo con la reivindicación 1, para la prevención de la precipitación de asfaltenos en petróleos crudos

R E S U M E N

Se describen composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleos crudos o para remover, en la producción y refinación de petróleo, residuos de asfaltenos sólidos de la superficie de plantas productivas y refinadoras o de la formación petrolífera que circunda al pozo, en las que las composiciones comprenden

- a) ácidos alquilarilsulfónicos y
- b) productos de condensación de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono con poliaminas que responden a la fórmula general (I)



en la que R^1 representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}^2$, R^2 hidrógeno, un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 4 y m un número entre 1 y 6, y

- c) emulsionantes seleccionados entre los grupos
 - i) alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono y 10 a 60 moles de alcóxido por mol de alcohol graso, y/o
 - ii) alquilaminas etoxiladas que poseen un resto alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina

Composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleo crudo y empleo de las mismas

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

La presente invención se refiere a composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo y para remover residuos de asfaltenos sólidos en la superficie de plantas productivas y refinadoras o en las formaciones petrolíferas que circundan al pozo, a un procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, y al empleo de ciertos tensoactivos para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo

El petróleo crudo es una mezcla compleja de distintos hidrocarburos parafínicos y aromáticos, teniendo los constituyentes individuales propiedades químicas y físicas muy diferentes. La destilación de petróleo crudo brinda tanto constituyentes muy volátiles, de baja viscosidad, como fracciones cerosas, de elevada viscosidad. El último grupo incluye resinas de petróleo y, en su mayor parte, asfaltenos, dispersados en forma coloidal en la fase oleosa.

Desde el punto de vista de la composición compleja de los asfaltenos, que contienen sistemas anulares polimoleculares y heterocíclicos, así como iones metálicos acomplexados, los mismos se caracterizan generalmente por medio de su solubilidad. Un asfalteno es, por definición, la fracción de petróleo insoluble en alquenos normales pero soluble en tolueno. La "disolución" de los asfaltenos constituye un proceso complejo, para el que hasta ahora no existe una descrip-

ción teórica completa (ver E F Sheu, O C Mullins, New York, 1995, cap I y cap III)

Los asfaltenos están presentes formando micelas en la fase oleosa del petróleo crudo, consistiendo la micela individual, en cada caso, en dos o más moléculas diferentes. Las micelas poseen tamaños variables, dependiendo de la presión, temperatura y composición de la fase oleosa. Por lo tanto, es conocido, por ejemplo, que los hidrocarburos aromáticos más livianos del petróleo crudo estabilizan las micelas asfalténicas. No obstante, bajo las condiciones de producción o recuperación petrolera, los asfaltenos frecuentemente precipitan, lo que conduce a la formación de elevadas viscosidades y de residuos sólidos cerosos en la superficie del equipo productivo y del petróleo en la formación petrolífera que circunda al pozo. Los residuos asfalténicos bloquean los poros de la formación, lo que conduce a una drástica reducción en los rendimientos de recuperación y, en el peor caso, puede hacer imposible la recuperación. Los residuos asfalténicos ubicados en la superficie de equipos productivos, por ejemplo, en las tuberías de producción o en las paredes de las tuberías o separadores, pueden también entorpecer considerablemente la recuperación.

Para remover los residuos asfalténicos generados en la producción petrolera se conocen varios métodos. Por ejemplo, los residuos pueden ser removidos mecánicamente o se puede intentar removerlos utilizando solventes aromáticos, en particular, tolueno, xileno o solventes aromáticos superiores. No obstante, teniendo en cuenta que estos compuestos poseen propiedades de disolución insuficientes, se buscaron

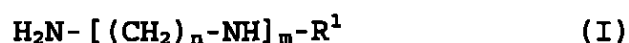
otras alternativas Las propiedades de disolución de los aromáticos mencionados anteriormente pueden ser mejoradas, por ejemplo, de acuerdo con la enseñanza de la US 5,504,063, mediante la adición de más de 50 % en volumen de ciertas imidazolinas N-sustituidas o de productos de condensación de poliaminas con ácidos grasos Adicionalmente es conocido, por medio de la FR 2679151 A1, que una combinación de ácidos alquilbencensulfónicos e imidazolinas catiónicas es adecuada para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo Los tensoactivos se disuelven, preferentemente, en aceite u otros hidrocarburos, y pueden ser agregados directamente al petróleo crudo Aunque esta combinación de tensoactivos aniónicos y catiónicos conduce generalmente a una inhibición apropiada de asfaltenos, los problemas se repiten una y otra vez durante su uso en la práctica cuando tales inhibidores de asfaltenos son dispersados o emulsionados en agua Frecuentemente se da el caso de que las sustancias activas se disuelven o distribuyen insatisfactoriamente en el medio acuoso No obstante, es precisamente la formulación a modo de emulsión acuosa la que se prefiere para ser utilizada en el campo, en tanto sea posible inyectarla en el fondo del pozo, utilizando entonces agua como fluido transportador (carrier) de los distintos productos químicos, los que incluyen el inhibidor de asfaltenos, soluble en aceite

El objetivo de la presente invención era, en consecuencia, proveer inhibidores de asfaltenos que pudieran ser emulsionados en agua y ser aplicados en esta forma en equipamientos productivos subterráneos Se deben tomar en consideración, en este contexto, las condiciones físicas particula-

res existentes en tales formaciones geológicas, en particular, elevadas presiones y temperaturas

Se encontró que una combinación de tensoactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos seleccionados resuelven el objetivo mencionado

Una primera forma de realización reivindica composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, que comprenden a) ácidos alquilarilsulfónicos y b) productos de condensación de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono con poliaminas que responden a la fórmula general (I)



en la que R^1 representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}^2$, R^2 hidrógeno, un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 4 y m un número entre 1 y 6, y también c) emulsionantes seleccionados entre los grupos 1) alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono y 5 a 60 moles de óxidos de alquileo, tales como los óxidos de etileno y de propileno, por mol de alcohol graso, y 11) alquilaminas etoxiladas que poseen un resto alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina

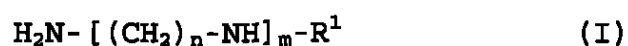
Los ácidos alquilarilsulfónicos a) son compuestos conocidos Los mismos responden, preferentemente, a la fórmula general (II)



en la que Ar representa un resto arilo disustituido, X hidrógeno o un anión y R^3 un resto alquilo con 12 a 32 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o insaturado Los áci-

dos sulfónicos se preparan por medio de métodos conocidos por los especialistas, por ejemplo, la sulfonación del respectivo hidrocarburo alquilaromático. Se da particular preferencia a aquellos alquilarilsulfonatos en los que R^3 representa un resto alquilo con, preferentemente, 12 a 32 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o insaturado, en particular, con 12 a 24 átomos de carbono y, con particular preferencia, con 12 a 22 átomos de carbono. Ejemplos de tales ácidos alquilaromáticos son los ácidos dodecylbencensulfónico, tetradecylbencensulfónico, hexadecylbencensulfónico, eicosylbencensulfónico, dotriacosylbencensulfónico o didodecylbencensulfónico. Adecuados como restos Ar aromáticos divalentes son, adicionalmente al benceno ($-C_6H_4-$), el resto naftaleno ($-C_{10}H_6-$). No obstante, se da particular preferencia a compuestos a) basados en benceno. Los alquilaromáticos a) están presentes usualmente como ácidos o sales en las composiciones de acuerdo con la invención.

Los compuestos b) son también sustancias conocidas para el especialista. Los productos se obtienen a partir de poliaminas que responden a la fórmula general (I)



en la que R^1 representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(CH_2)_n-NH-R^2$, R^2 hidrógeno, un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 6 y m un número entre 1 y 6, haciéndolas reaccionar con ácidos grasos C_{12-24} . Los ácidos grasos pueden ser saturados o insaturados, lineales o ramificados. Se da particular preferencia a ácidos grasos con el número de átomos de carbono mencionado, insaturados y lineales. Ejemplos de los mismos son los ácidos oleico,

linoleico, linolénico, erúcico, araquídico, behénico y mezclas de los mismos. Se da preferencia a la utilización de una mezcla de ácidos grasos C_{16-18} , tal como la obtenida del sebo. No obstante, materiales de partida preferidos para la preparación del componente b) son los ácidos grasos de los aceites de colza, soja, girasol o pino.

Ejemplos típicos de poliaminas de acuerdo con la fórmula general I son etilendiamina, dietilendiamina y dietilentriammina. También son adecuadas la N-N-dimetil-1,3-diaminopropanona y la aminoetiletanolamina.

Desde el punto de vista de las propiedades de aplicación de los productos de condensación resultantes, se comprobó como óptimo utilizar aminas polifuncionales que responden a la fórmula (I) y en la que R^1 representa un grupo hidroxietilo o $(CH_2)NH_2$, R^2 hidrógeno, n a 2 y m a 1 o 2. También se adecuan los derivados etoxilados.

En la preparación de los productos de condensación, los ácidos grasos y las poliamidas pueden ser incorporados en una relación molar de, por ejemplo, 0,5/2,0 a 2,0/1, preferentemente, de 0,7/1 a 1,5/1. Los componentes se calientan a una temperatura de $80^\circ C$ a $180^\circ C$, preferentemente, de $100^\circ C$ a $150^\circ C$, durante un período de 0,5 a 5 horas, preferentemente, de 1 a 2 horas, hasta que los ésteres de ácido grasos estén parcial- o totalmente convertidos. Las mezclas pueden comprender de 0,3 % a 2,0 %, preferentemente, de 0,6 % a 1,5 % de nitrógeno básico. Como es conocido por el especialista, en la condensación se forma una mezcla de productos cíclicos del tipo imidazolina y de productos lineales.

Las composiciones de acuerdo con la invención com-

prenden, junto a los componentes tensoactivos a) y b), emulsionantes seleccionados c) Adecuados para este propósito son, en primer lugar, alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono y 10 a 60 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso Los alcóxidos más adecuados son los óxidos de etileno y de propileno En segundo lugar, alquilaminas etoxiladas con restos alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina

No obstante, se da particular preferencia a la utilización de alcoholes grasos etoxilados que pueden ser obtenidos mediante la reacción, bajo presión y con la presencia de catalizadores ácidos o básicos, de alcoholes grasos C_{8-22} con óxido de etileno Se da preferencia, en este contexto, a productos que contienen de 10 a 60 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso, pero con particular preferencia, a aquellos alcoxilatos que poseen de 12 a 20 átomos de carbono y de 20 a 50, preferentemente, de 20 a 30 moles de óxido de etileno Alcoholes grasos apropiados son compuestos primarios lineales, lineales o ramificados, saturados o insaturados Alcoholes grasos adecuados son los alcoholes caprílico, pelargónico, cáprico, laurílico, miristílico, palmítico, estearílico y behenílico Alcoholes grasos insaturados adecuados son, por ejemplo, los alcoholes oleílico, elaidílico, ricinoleílico o linoleílico También se adecuan las mezclas de los compuestos mencionados, tales como las que se producen en síntesis industriales Mezclas típicas están basadas en alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, alcoholes grasos de pepita de coco, de palma, de sebo u oleílico Junto a los derivados oxietilenados descriptos

anteriormente, también es posible utilizar alcoholes grasos propoxilados y, con mayor preferencia, derivados etoxilados y propoxilados (polímeros Random o en bloque) Cuando se utilizan tales alcoxilados mezclados se prefiere seleccionar aquellos compuestos que contienen de 1 a 10 moles de óxido de propileno y de 10 a 40 moles de óxido de etileno

También se adecuan componentes amínicos seleccionados del grupo constituido por N-alquil-1,3-diaminopropanos con 5 a 25, preferentemente, 5 a 20 moles de óxido de etileno por mol de N-alquil-1,3-diaminopropano

Los últimos están disponibles comercialmente y son conocidos por el especialista, por ejemplo, bajo la marca comercial Ethoduomeen, de la firma Akzo

Así como a los componentes a) a c), las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender también a otros constituyentes Se da preferencia a la utilización, junto con ellos, de ácidos carboxílicos d) que poseen de 1 a 6 átomos de carbono, es decir, por ejemplo, los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, glutárico, oxálico, pentanoico o hexanoico Se da particular preferencia a la utilización de ácido acético

También se prefiere que en las composiciones esté presente un solvente orgánico oxigenado e) Este se selecciona, preferentemente, del grupo constituido por alcoholes primarios con 1 a 6 átomos de carbono y/o sus derivados y/o glicoles y/o sus oligómeros y sus derivados Son particularmente adecuados metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, glicol, etilenglicol, propilenglicol, butilglicol, 1,2-propanodiol, 2-propoxietanol, dietilenglicol y/o dietilengli-

colbutiléter También es posible utilizar una mezcla arbitraria de los solventes mencionados precedentemente Es posible que esté presente una pequeña cantidad de agua en las composiciones de acuerdo con la invención, por ejemplo, de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente, de 2 % en peso a 18 % en peso y, en particular, de 5 % en peso a 15 % en peso, con respecto la composición

Las composiciones se preparan, preferentemente, disolviendo los emulsionantes en el solvente, agregando luego los componentes a) y b) y calentando a 30°C - 60°C Finalmente se agregan los emulsionantes c) y, opcionalmente, los compuestos d) y/o e)

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden al componente a), preferentemente, en cantidades de 10 % en peso a 25 % en peso y, en particular, de 10 % en peso a 20 % en peso El componente b) está contenido, preferentemente, en cantidades de 1 % en peso a 25 % en peso, en particular de 2 % en peso a 15 % en peso y, con particular preferencia, de 2 % en peso a 10 % en peso con respecto a la composición Se comprobó como ventajoso, en este contexto, la utilización de los componentes a) y b) en una relación cuantitativa de 4 1 a 1 4 y, preferentemente, de 4 1 a 1 1 Los emulsionantes c) están presentes en cantidades de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente, de 5 % en peso a 15 % en peso con respecto a la composición Para el compuesto d) se comprobó como conveniente una cantidad de 2 % en peso a 6 % en peso El solvente e) puede estar presente en cantidades de 10 % en peso a 80 % en peso

Las composiciones pueden contener también, adicio-

nalmente, otros aditivos del grupo constituido por inhibidores de corrosión, inhibidores de sarro, inhibidores de ceras, biocidas, desemulsionantes, auxiliares filtrantes y/o floculantes

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para remover residuos asfálténicos sólidos de la superficie de equipamientos productivos o de la formación petrolífera que circunda al pozo, poniendo en contacto los residuos asfálténicos con una emulsión acuosa de acuerdo con la descripción precedente hasta que los residuos estén a lo menos parcialmente disueltos. Esto se hace evidente en la recuperación de petróleo, por ejemplo, a partir del hecho de que aumenta nuevamente la velocidad de recuperación. La cantidad de los depósitos de asfaltenos y la temperatura utilizada determinan el tiempo requerido para remover los depósitos. Por ejemplo, los depósitos asfálténicos se disuelven más rápido bajo las condiciones que prevalecen en la superficie de la formación petrolífera, es decir, alta presión y temperatura elevada (60°C a 250°C), que por ejemplo, los depósitos asfálténicos que se producen en la tubería de recuperación, donde las temperaturas que prevalecen son menores ($<100^{\circ}\text{C}$). Como ya se explicara anteriormente, la disolución de los residuos se entiende como un procedimiento complejo en el que los asfaltenos se disuelven coloidalmente en forma de micelas.

No obstante, las composiciones de acuerdo con la invención pueden también ser utilizadas para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleos crudos. La presente invención provee también, en otras formas de realización, un procedimiento para prevenir la precipitación de as-

faltenos sólidos en petróleo crudo, en el que se agrega una emulsión acuosa con una composición de acuerdo con la descripción mencionada precedentemente al petróleo crudo. En este caso, la composición es incorporada en una relación que alcanza a una concentración de 30 ppm a 2000 ppm, preferentemente, de 50 ppm a 1500 ppm y, en particular, de 100 ppm a 600 ppm en el petróleo crudo. También en el caso de esta utilización, la composición puede ser bombeada directamente, como emulsión acuosa, en el equipo productivo. No obstante, a los fines de prevenir de esta manera la precipitación de asfaltenos, también es posible agregar la composición directamente al petróleo crudo.

La invención se refiere también a la utilización de composiciones de acuerdo con la descripción mencionada anteriormente en la remoción de residuos asfálténicos sólidos de la superficie de equipamientos productivos o de formaciones petrolíferas que circundan al pozo. Empleando emulsiones de acuerdo con la presente invención es posible inyectar diversos productos químicos solubles en agua junto con aditivos solubles en aceite por medio de un equipo productivo común. También es posible tener una línea de inyección individual para los diversos productos químicos de tratamiento, incluyendo los dispersantes de asfaltenos solubles en aceite.

Ejemplos

1- Ensayos de laboratorio

Para investigar las propiedades emulsionantes de las composiciones de acuerdo con la invención se mezclan en cada caso 250 ml de agua con 1500 ppm de las composiciones definidas con mayor detalle en la tabla 1, midiendo luego óp-

ticamente la emulsión con un turbidímetro En todos los casos la calidad de las emulsiones obtenidas fue medida luego de 24 h, a una temperatura de almacenamiento de 50°C Ninguna de las emulsiones de acuerdo con la invención presentó problemas

Tabla 1 (todas las indicaciones están dadas en % en peso)

Composición	A	B	C	D	E	F	G
amida de ácido graso	9	9	9	9	9	9	9
ácido alquilarilsulfónico	9	9	9	9	9	9	9
alcohol graso C _{16 18} + 30 EO	9,5						
alcohol graso C _{16 18} + 20 EO		9,5					
N-alquil(sebo)-1,3-diamino-propanona + 15 EO			12		12		9
N-alquil(sebo)-1,3-diamino-propanona + 10 EO				12		12	
ácido acético	3	2			4	4	
agua	10	10	10	10	10	10	10
butilglicol		60,5	60	60	56	56	63
dietilenglicol monobutiléter	59 5						

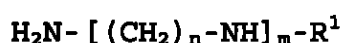
2- Ensayos de campo

En un pozo piloto del norte de África, y a los fines de determinar el umbral límite del inhibidor de asfaltenos de acuerdo con la invención, se inyectó en el pozo una composición como la dada en la tabla 1 Se encontró que, utilizando un nivel entre 70 ppm y 100 ppm de tales composiciones, se pueden remover los depósitos de asfaltenos en el pozo en el curso de pocos días, sin que el pozo quede paralizado

REIVINDICACIONES

1- Composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, caracterizadas porque comprenden

- a) ácidos alquilarilsulfónicos y
- b) productos de condensación de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono con poliaminas que responden a la fórmula general (I)



6200037
(I)

en la que R^1 representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(CH_2)_n-NH-R^2$, R^2 hidrógeno, un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 4 y m un número entre 1 y 6, y

- c) emulsionantes seleccionados entre los grupos
 - 1) alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono y 10 a 60 moles de alcóxido por mol de alcohol graso, y/o
 - 11) alquilaminas etoxiladas que poseen un resto alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina

2- Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los ácidos alquilarilsulfónicos a) se seleccionan entre compuestos que responden a la fórmula general (II)



en la que Ar representa un resto arilo sustituido, X hidrógeno o un anión y R^3 un resto alquilo con 12 a 32 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o insaturado

3- Composiciones de acuerdo con la reivindicación

2, **caracterizadas** porque, en la fórmula (II), R^3 representa un resto alquilo con 12 a 24 átomos de carbono

4- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque están presentes emulsionantes seleccionados del grupo constituido por alcoholes grasos etoxilados con 1 a 22 átomos de carbono y 10 a 60 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso

5- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque están presentes emulsionantes seleccionados del grupo constituido por alcoholes grasos etoxilados con 1 a 22 átomos de carbono y 20 a 50 moles de óxido de etileno, preferentemente, de 20 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso

6- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** porque están presentes emulsionantes seleccionados del grupo constituido por N-alquil-1,3-diaminopropanos con 5 a 25 moles, preferentemente, 5 a 20 moles de óxido de etileno por mol de N-alquil-1,3-diaminopropano

7- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas** porque las composiciones comprenden adicionalmente, como componente d), ácidos carboxílicos con 1 a 6 átomos de carbono

8- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas** porque está presente ácido acético como componente d)

9- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas** porque las composiciones comprenden adicionalmente, como componente e), solventes con hasta 6

átomos de carbono y/o sus derivados y/o glicoles y/o sus oligómeros y sus derivados

10- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas** porque las composiciones comprenden agua en cantidades de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente, de 2 % en peso a 18 % en peso y, en particular, de 5 % en peso a 15 % en peso, con respecto la composición

11- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas** porque está presente, como componente e), metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, glicol, etilenglicol, propilenglicol, butilglicol, 1,2-propanodiol, 2-propoxietanol, dietilenglicol y/o dietilenglicolbutiléter

12- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizadas** porque los componentes a) y b) están presentes en una relación en peso de 4 1 a 1 4 y, preferentemente, de 4 1 a 1 1

13- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizadas** porque el componente a) está presente en cantidades de 10 % en peso a 25 % en peso y, preferentemente, de 10 % en peso a 20 % en peso con respecto a la composición

14- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizadas** porque el componente b) está presente en cantidades de 1 % en peso a 25 % en peso, preferentemente de 2 % en peso a 15 % en peso y, en particular, de 2 % en peso a 10 % en peso con respecto a la composición

15- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizadas** porque los emulsionantes c) están

presentes en cantidades de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente, de 5 % en peso a 15 % en peso con respecto a la composición

16- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizadas** porque el compuesto d) está presente en cantidades de 1 % en peso a 10 % en peso, preferentemente, de 2 % en peso a 6 % en peso con respecto a la composición

17- Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizadas** porque están presentes, adicionalmente, otros aditivos del grupo constituido por inhibidores de corrosión, inhibidores de sarro, inhibidores de ceras, biocidas, desemulsionantes, auxiliares filtrantes y/o floculantes

18- Procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleo crudo, **caracterizado** porque se agrega una emulsión acuosa con una composición de acuerdo con la reivindicación 1 al petróleo crudo

19- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado** porque la composición de acuerdo con la reivindicación 1 posee, en el petróleo crudo, una concentración de 100 ppm a 2000 ppm, preferentemente, de 200 ppm a 1500 ppm y, en particular, de 200 ppm a 600 ppm

20- Procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleo crudo, **caracterizado** porque se agrega directamente al petróleo crudo una composición de acuerdo con la reivindicación 1

21- Empleo de una composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se utiliza para la re-

moción, en la producción y refinación de petróleo, de residuos de asfaltenos sólidos de la superficie de plantas productivas y refinadoras o de la formación petrolífera que circunda al pozo

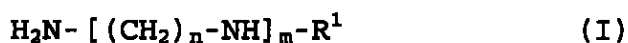
22- Empleo de una composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza para la prevención de la precipitación de asfaltenos en petróleos crudos

Titulo Composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, procedimiento para prevenir la precipitación de asfaltenos sólidos en petróleo crudo y empleo de las mismas

R E S U M E N

Se describen composiciones para prevenir la precipitación de asfaltenos en petróleos crudos o para remover, en la producción y refinación de petróleo, residuos de asfaltenos sólidos de la superficie de plantas productivas y refinadoras o de la formación petrolífera que circunda al pozo, en las que las composiciones comprenden

- a) ácidos alquilarilsulfónicos y
- b) productos de condensación de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono con poliaminas que responden a la fórmula general (I)



en la que R^1 representa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}^2$, R^2 hidrógeno, un grupo metilo, etilo o hidroxietilo, n un número entre 1 y 4 y m un número entre 1 y 6, y

- c) emulsionantes seleccionados entre los grupos
 - 1) alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 átomos de carbono y 10 a 60 moles de alcóxido por mol de alcohol graso, y/o
 - 11) alquilaminas etoxiladas que poseen un resto alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alquilamina

RETIRO FOLIO 55
DEL EXTRACTO

CONF

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- | | | |
|---|----------------|-----|
| • Nombre e identificación del Solicitante | Folio 1 | [X] |
| • Nombre e identificación del Inventor | Folio 1 | [X] |
| • Título o nombre de la Invención | Folio 1 | [X] |
| • Descripción | Folios 37 a 48 | [X] |
| • Reivindicaciones | Folios 49 a 53 | [X] |
| • Resumen | Folio 54 | [X] |
| • Comprobante de Pago | Folio 2 | [X] |

COMPLETA [x]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- | | |
|--|-----|
| • Nombre e identificación del peticionario | [] |
| • Nombre e identificación del inventor o diseñador | [] |
| • Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse | [] |
| • Representación gráfica | [] |
| • Comprobante de pago | [] |

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Feche Radicación 833757-9 82238222 Folios 55
Fecha (RSD) 2002-12-05 15:44:59
Tramite 002 PATENTES D 1 REGISTRAR 411 PRECE PAC
Referencia 202 DIVISION DE LEVANTAMIENTOS

Carrera 13 No 27 00 Piso 5 y 10
Conmutador 334 12 21 2 3 4
Fax 281 31 25 e mail info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. Colombia

2020
Bogotá D C

Doctor
GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO
Apoderado

REFERENCIA	Radicación No	00075759
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No	0376
	Folios	001

Como resultado del examen de forma realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que

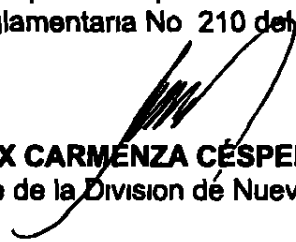
- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art 26-k Dec 486/2000)

- El interesado debe informar la dirección del solicitante debido a que en la solicitud no aparece la misma (Art 27-b, D 486/00)

- El poder y el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante fueron revisados en el expediente No 99-66456

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución Reglamentaria No 210 del 15 de enero del 2001


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 15 FEB 2001

Se recuerda al interesado que debe presentar dentro de los dieciséis meses siguientes contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud cuya prioridad se invoca copia de la misma certificada por la autoridad que la expidió un certificado de la fecha de presentación de esa solicitud expedida por la misma autoridad y en los casos en que haya lugar la traducción simple del capítulo o reivindicativo. El incumplimiento de este plazo acarreará la pérdida de la prioridad invocada.

202022

Carrera 13 No 27 00 Pisos 5 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 382 2695
E mail info@sic.gov.co
Bogotá D C Colombia