

No. 13-146834-00000-0000

Fecha: 2013-06-20 12:10:53

Tra: 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 143 144

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

13-146834

54. TÍTULO LIBERACIÓN DE PETRÓLEO CON COMPUESTOS
A BASE DE AMINOACIDOS DE N-LAUROILO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE E.I. DU PONT DE NEMOURS AND
COMPANY

DOMICILIO WILMINGTON, DELAWARE, E.U.A

74. APODERADO ALVARO CORREA

22. BOGOTÁ, D.C., 20.06.2013



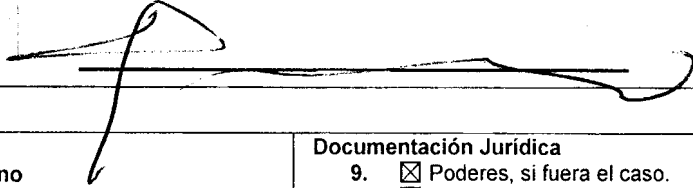
No. 13-146834- -00000-0000

Fecha: 2013-06-20 12:10:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II	
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)			
Solicitud Internacional No.		PCT/US2011/061575	Fecha 21/11/2011	
Publicación Internacional No.		WO/2012/071291	Fecha 31/05/2012	
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)			
LIBERACIÓN DE PETRÓLEO CON COMPUESTOS A BASE DE AMINOÁCIDOS DE N-LAUROILO				
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)			
C10G 1/00 (2006.01), C07D 207/06 (2006.01), C09K 3/00 (2006.01)				
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO	
1. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY				
6	DATOS DEL SOLICITANTE			
DIRECCIÓN CIUDAD		1007 Market Street Wilmington, Delaware 19898 Wilmington	No. TELÉFONO CORREO ELECTRÓNICO	6341500 alvaro.correa@bakermackenzie.com
DEPARTAMENTO/ESTADO PAÍS DE RESIDENCIA		Delaware Estados Unidos de América	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	Estados Unidos de América
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD	
1. CHOBAN		Eric, R	Estados Unidos de América	
2. D'ACHILLE		Berardino	Italia	
3. HARDIE		Rachel, L.	Estados Unidos de América	
4. PERRY		Michael, P.	Estados Unidos de América	
5. STAUFFER		Christina, S.	Estados Unidos de América	
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:				
8	DATOS INVENTOR (ES)			
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN	
1. Estados Unidos de América	New Jersey	Williamstown	1513 Briarwood Drive, Williamstown, New Jersey 08094	
2. Estados Unidos de América	Pennsylvania	Ardmore	2425 Bryan Mawr Avenue, Ardmore, Pennsylvania 19003	
3. Estados Unidos de América	Delaware	Wilmington	1181 Creekside Drive, Wilmington, Delaware 19804	
4. Estados Unidos de América	Pennsylvania	Downingtown	1413 Carolina Place, Downingtown, Pennsylvania 19335	
5. Estados Unidos de América	Delaware	Wilmington	1437 Kynlyn Drive, Wilmington, Delaware 19809	
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)				
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.				
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO			
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN	
Correa Ordóñez		Álvaro	C.C. 79.143.366 T.P. 20281	
DIRECCIÓN	Av. 82 No. 10-62 Piso 5		No. TELÉFONO 6341500	
CIUDAD	Bogotá		CORREO ELECTRÓNICO alvaro.correa@bakermackenzie.com	
PAÍS	Colombia		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
1	(33) PAÍS DE ORIGEN Estados Unidos de América	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO 61/416,005
2			(32) FECHA (AAAA/MM/DD) 22/11/2010
3			
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 13-0056635 N° 13-0056841	Fecha 11/06/13 Fecha 11/06/13
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)		
			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 56		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 11		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 11		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10	

☐ Patente de Modelo de Utilidad		FECHA DE PRESENTACIÓN	
4	(71) SOLICITANTE (S)		
2. 3. 4.	APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
5	DATOS DEL SOLICITANTE		
2. 3. 4.	PAÍS DE RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
2. 3. 4.	TELÉFONO	FAX	E-MAIL NACIONALIDAD
6	(72) INVENTOR (ES)		
6 7 8 9 10 11. 12	APELLIDOS SZOSTEK	NOMBRE Bogdan	NACIONALIDAD Estados Unidos
7	DATOS INVENTOR (ES)		
6 7 8 9 10 11. 12	DIRECCIÓN 9 Queens Court, Wilmington, Delaware 19808	CIUDAD Wilmington	DEPARTAMENTO/ESTADO Delaware PAÍS RESIDENCIA Estados Unidos
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD		
4 5 6. 7 8 9 10.	PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	NÚMERO FECHA (AAAA/MM/DD)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0056635
		Bogotá D.C., Junio 11 de 2013 - 16:51:11

RECIBIDO DE : BAKER					NI 900.532.339	
*** Soporte del Pago ***						
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO	
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560951720	11/06/2013	113.965.000.00	

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00
			=====	

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-146834- -00000-0000

Fecha: 2013-06-20 12:10:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 143

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Junio 11 de 2013 - 16:51:28

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0056841
		Bogotá D.C., Junio 11 de 2013 - 17:00:48

RECIBIDO DE : BAKER	NI 900.532.339
---------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	56731	11/06/2013		22.390.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE /ANTECEDENTES	30.000.00	30.000.00
				<u>\$30.000.00</u>

SON: **TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-146834- -00000-0000

Fecha: 2013-06-20 12:10:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 143



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO			
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES			
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS			
PATENTE DE INVENCION ____ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____			
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s)			
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY			
(72) Inventor(es): CHOBAN, Eric, R.; D'ACHILLE, Berardino; HARDIE, Rachel, L.; PERRY, Michael, P.; STAUFFER, Christina, S.; SZOSTEK, Bogdan			
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDÓÑEZ			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País
	61/416,005	22/11/2010	US
(85) Fecha inicio fase nacional: 22/06/2013		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 31/05/2012	
Fecha de presentación de la solicitud: 21/11/2011		N° publicación: WO/2012/071291	
No. de solicitud: PCT/US2011/061575			
(34) Título : Liberación de petróleo con compuestos a base de aminoácidos de n-lauroilo			



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO			
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES			
TARJETA ARCHIVO TEMATICO			
PATENTE DE INVENCION _____ PCT <u>X</u> MODELO DE UTILIDAD _____ DISEÑO INDUSTRIAL _____			
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s)			
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY			
(72) Inventor(es): CHOBAN, Eric, R.; D'ACHILLE, Berardino; HARDIE, Rachel, L.; PERRY, Michael, P.; STAUFFER, Christina, S.; SZOSTEK, Bogdan			
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDÓÑEZ			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País
	61/416,005	22/11/2010	US
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 22/06/2013		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha : 31/05/2012	
Fecha de presentación de la solicitud: 21/11/2011		No.Publicación : WO/2012/071291	
No. de solicitud: PCT/US2011/061575			
(54) Título : Liberación de petróleo con compuestos a base de aminoácidos de n-lauroilo			
(57) Resumen:			
Se comprobó que compuestos químicos que son aminoácidos de N-lauroilo o sus derivados tienen actividad de liberación de petróleo. Las soluciones que contienen estos compuestos pueden introducirse en reservorios de petróleo o sitios con superficies contaminadas con petróleo para liberar petróleo de superficies cubiertas de petróleo. El petróleo liberado puede recuperarse para procesamiento adicional o para disponer de él como residuo.			



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT

(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl:	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	
(30) Prioridad	(31) No. 61/416,005	32) Fecha 22/11/2010	(33) País US
		(72) Inventor(es) CHOBAN, Eric, R. D'ACHILLE, Berardino HARDIE, Rachel, L. PERRY, Michael, P. STAUFFER, Christina, S. SZOSTEK, Bogdan	
		(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 22/06/2013		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 31/05/2012
	Fecha de presentación de la solicitud: 21/11/2011		N° publicación: WO/2012/071291
	No. de solicitud: PCT/US2011/061575		
(54) Título: Liberación de petróleo con compuestos a base de aminoácidos de n-lauroilo			

Resumen:

Se comprobó que compuestos químicos que son aminoácidos de N-lauroilo o sus derivados tienen actividad de liberación de petróleo. Las soluciones que contienen estos compuestos pueden introducirse en reservorios de petróleo o sitios con superficies contaminadas con petróleo para liberar petróleo de superficies cubiertas de petróleo. El petróleo liberado puede recuperarse para procesamiento adicional o para disponer de él como residuo.

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document:

2. has been signed by Colleen A. Taylor

3. acting in the capacity of Notary Public of the State of Delaware

4. bears the seal/stamp of Colleen A. Taylor, Notary Public, Delaware

Certified

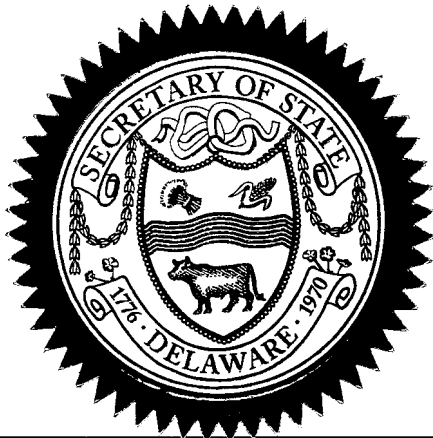
5. at Dover, Delaware

6. the thirtieth day of April, A.D. 2013

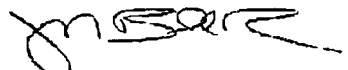
7. by Secretary of State, Delaware Department of State

8. No. 0493772

9. Seal/Stamp:



10. Signature:


Secretary of State

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document:

2. has been signed by Rita M. Nally

3. acting in the capacity of Notary Public of the State of Delaware

4. bears the seal/stamp of Rita M. Nally, Notary Public, Delaware

Certified

5. at Dover, Delaware

6. the thirtieth day of April, A.D. 2013

7. by Secretary of State, Delaware Department of State

8. No. 0493781

9. Seal/Stamp:



10. Signature:


Secretary of State

ASSIGNMENT

Eric R. CHOBAN; Berardino D'ACHILLE;
Rachel L. HARDIE; Michael P. PERRY;
Christina S. STAUFFER; Bogdan SZOSTEK

by means of this document assign to

E. I. du Pont de Nemours and Company

a corporation organized under the laws of

Delaware

domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
United States of America

(hereinafter referred to as the "ASSIGNEE"),
all my (our) rights, title and interest in and to my
(our) invention for a new and useful
improvement entitled and as fully set forth and
described in:

OIL RELEASE WITH N-LAUROYL AMINO
ACID-BASED COMPOUNDS

so far as the Republic of Colombia is concerned.

Place: Wilmington DE USA

Date: 12 April 2013

E R Choban

Eric R. CHOBAN

Rachel L. HARDIE

Christina S. STAUFFER

CESION

por medio de la presente cedo (cedemos) a

E. I. du Pont de Nemours and Company
una corporación organizada bajo las leyes de

Delaware

domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
Estados Unidos de América

(de ahora en adelante el "CESIONARIO"),
todos mis (nuestros) derechos, título e interés
sobre mi (nuestra) invención tal como describe
en:

*Liberación de petróleo con
compuestos a base de
aminoácidos de n-lauroilo*

en lo que concierne a la República de Colombia.

Lugar y fecha: _____

Berardino D'ACHILLE

Michael P. PERRY

Bogdan SZOSTEK

ASSIGNMENT

Eric R. CHOBAN; Berardino D'ACHILLE;
Rachel L. HARDIE; Michael P. PERRY;
Christina S. STAUFFER; Bogdan SZOSTEK

by means of this document assign to

E. I. du Pont de Nemours and Company

a corporation organized under the laws of

Delaware

domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
United States of America

(hereinafter referred to as the "ASSIGNEE"),
all my (our) rights, title and interest in and to my
(our) invention for a new and useful
improvement entitled and as fully set forth and
described in:

OIL RELEASE WITH N-LAUROYL AMINO
ACID-BASED COMPOUNDS

so far as the Republic of Colombia is concerned.

Place: Wilmington DE USA

Date: 9th April 2013

Eric R. CHOBAN

Rachel L. HARDIE

Christina S. STAUFFER

CESION

por medio de la presente cedo (cedemos) a

E. I. du Pont de Nemours and Company
una corporación organizada bajo las leyes de

Delaware

domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
Estados Unidos de América

(de ahora en adelante el "CESIONARIO"),
todos mis (nuestros) derechos, título e interés
sobre mi (nuestra) invención tal como describe
en:

*Liberación de petróleo con
compuestos a base de
aminoácidos de n-laurilo*

en lo que concierne a la República de Colombia.

Lugar y fecha: _____

Berardino D'ACHILLE
Berardino D'ACHILLE

Michael P. PERRY

Bogdan SZOSTEK

United States of America)
)
State of Delaware) ss.
)
County of New Castle)

On this 9th day of April, 20 13, personally appeared
before me Berardino D'Achille

to me known and known to me to be the individual__ described in and who executed the
foregoing instrument, and who acknowledged to me that __he__ executed the same.

Colleen A. Taylor
Notary Public
COLLEEN A. TAYLOR
NOTARY PUBLIC
STATE OF DELAWARE
My Commission Expires January 25, 2014

ASSIGNMENT

Eric R. CHOBAN; Berardino D'ACHILLE;
Rachel L. HARDIE; Michael P. PERRY;
Christina S. STAUFFER; Bogdan SZOSTEK

by means of this document assign to

E. I. du Pont de Nemours and Company

a corporation organized under the laws of

Delaware

domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
United States of America

(hereinafter referred to as the "ASSIGNEE"),
all my (our) rights, title and interest in and to my
(our) invention for a new and useful
improvement entitled and as fully set forth and
described in:

OIL RELEASE WITH N-LAUROYL AMINO
ACID-BASED COMPOUNDS

so far as the Republic of Colombia is concerned.

Place: Wilmington DE USA

Date: 12th April 2013

Eric R. CHOBAN

Rachel L. Hardie
Rachel L. HARDIE

Christina S. STAUFFER

CESION

por medio de la presente cedo (cedemos) a

E. I. du Pont de Nemours and Company
una corporación organizada bajo las leyes de

Delaware

domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
Estados Unidos de América

(de ahora en adelante el "CESIONARIO"),
todos mis (nuestros) derechos, título e interés
sobre mi (nuestra) invención tal como describe
en:

*Liberación de petróleo con
compuestos a base de
aminoácidos de n-laurilo*

en lo que concierne a la República de Colombia.

Lugar y fecha: _____

Berardino D'ACHILLE

Michael P. PERRY

Bogdan SZOSTEK

United States of America)
)
State of Delaware) ss.
)
County of New Castle)

On this 12th day of April, 20 13, personally appeared
before me Rachel L. Hardie

to me known and known to me to be the individual __ described in and who executed the
foregoing instrument, and who acknowledged to me that __ he __ executed the same.

Colleen A. Taylor
Notary Public
COLLEEN A. TAYLOR
NOTARY PUBLIC
STATE OF DELAWARE
My Commission Expires on January 25, 2014

16
15ASSIGNMENT

Eric R. CHOBAN; Berardino D'ACHILLE;
Rachel L. HARDIE; Michael P. PERRY;
Christina S. STAUFFER; Bogdan SZOSTEK

by means of this document assign to

E. I. du Pont de Nemours and Company

a corporation organized under the laws of

Delaware

domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
United States of America

(hereinafter referred to as the "ASSIGNEE"),
all my (our) rights, title and interest in and to my
(our) invention for a new and useful
improvement entitled and as fully set forth and
described in:

OIL RELEASE WITH N-LAUROYL AMINO
ACID-BASED COMPOUNDS

so far as the Republic of Colombia is concerned.

Place: Wilmington DE USA

Date: 11 April 2013

Eric R. CHOBAN

Rachel L. HARDIE

Christina S. STAUFFER

CESION

por medio de la presente cedo (cedemos) a

E. I. du Pont de Nemours and Company
una corporación organizada bajo las leyes de

Delaware

domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
Estados Unidos de América

(de ahora en adelante el "CESIONARIO"),
todos mis (nuestros) derechos, título e interés
sobre mi (nuestra) invención tal como describe
en:

*Liberación de petróleo con
compuestos a base de
aminoácidos de n-louroilo*

en lo que concierne a la República de Colombia.

Lugar y fecha: _____

Berardino D'ACHILLE

Michael P. Perry

Michael P. PERRY

Bogdan SZOSTEK

17
16

United States of America)
State of Delaware)
County of _____)

ss.

On this 11th day of April, 2013, personally appeared
before me Michael P. Perry

to me known and known to me to be the individual __ described in and who executed the
foregoing instrument, and who acknowledged to me that __ he __ executed the same.

Colleen Taylor
Notary Public

COLLEEN TAYLOR
NOTARY PUBLIC
STATE OF DELAWARE
My Commission Expires January 25, 2014

18
17ASSIGNMENT

Eric R. CHOBAN; Berardino D'ACHILLE;
Rachel L. HARDIE; Michael P. PERRY;
Christina S. STAUFFER; Bogdan SZOSTEK

by means of this document assign to

E. I. du Pont de Nemours and Company

a corporation organized under the laws of

Delaware

domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
United States of America

(hereinafter referred to as the "ASSIGNEE"),
all my (our) rights, title and interest in and to my
(our) invention for a new and useful
improvement entitled and as fully set forth and
described in:

OIL RELEASE WITH N-LAUROYL AMINO
ACID-BASED COMPOUNDS

so far as the Republic of Colombia is concerned.

Place: Delaware, USA

Date: 4/9/2013

Eric R. CHOBAN

Rachel L. HARDIE

Christina S. Stauffer
Christina S. STAUFFER

CESION

por medio de la presente cedo (cedemos) a

E. I. du Pont de Nemours and Company
una corporación organizada bajo las leyes de

Delaware

domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
Estados Unidos de América

(de ahora en adelante el "CESIONARIO"),
todos mis (nuestros) derechos, título e interés
sobre mi (nuestra) invención tal como describe
en:

*Liberación de petróleo con
compuestos a base de
aminoácidos de n-laurilo*

en lo que concierne a la República de Colombia.

Lugar y fecha: _____

Berardino D'ACHILLE

Michael P. PERRY

Bogdan SZOSTEK

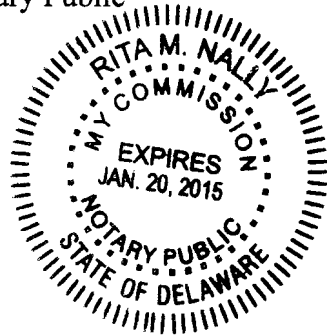
14
15

United States of America)
State of Delaware) SS.
County of New Castle)

On this 9th day of April, 2013, personally appeared
before me CHRISTINA S STAUFFER

to me known and known to me to be the individual__ described in and who executed the
foregoing instrument, and who acknowledged to me that she__ executed the same.

Rita M. Nally
Notary Public



20
19

ASSIGNMENT

Eric R. CHOBAN; Berardino D'ACHILLE;
Rachel L. HARDIE; Michael P. PERRY;
Christina S. STAUFFER; Bogdan SZOSTEK

by means of this document assign to

E. I. du Pont de Nemours and Company

a corporation organized under the laws of

Delaware

domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
United States of America

(hereinafter referred to as the "ASSIGNEE"),
all my (our) rights, title and interest in and to my
(our) invention for a new and useful
improvement entitled and as fully set forth and
described in:

OIL RELEASE WITH N-LAUROYL AMINO
ACID-BASED COMPOUNDS

so far as the Republic of Colombia is concerned.

Place: Wilmington DE USA

Date: 12 April 2013

Eric R. CHOBAN

Rachel L. HARDIE

Christina S. STAUFFER

CESION

por medio de la presente cedo (cedemos) a

E. I. du Pont de Nemours and Company
una corporación organizada bajo las leyes de

Delaware

domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
Estados Unidos de América

(de ahora en adelante el "CESIONARIO"),
todos mis (nuestros) derechos, título e interés
sobre mi (nuestra) invención tal como describe
en:

*Liberación de petróleo con
compuestos a base de
aminoácidos de n-laurato*

en lo que concierne a la República de Colombia.

Lugar y fecha: _____

Berardino D'ACHILLE

Michael P. PERRY

B. Szostek

Bogdan SZOSTEK

21
20

United States of America)
State of Delaware) ss.
County of New Castle)

On this 12th day of April, 2013, personally appeared
before me Bogdan Szostek

to me known and known to me to be the individual__ described in and who executed the
foregoing instrument, and who acknowledged to me that __he__ executed the same.

Wanda Tafi
Notary Public
COLLEEN A. TAFI
NOTARY PUBLIC
STATE OF DELAWARE
My Commission Expires January 25, 2014

22

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. ha sido firmado por Colleen A. Taylor
3. actuando en calidad de Notario Público del Estado de Delaware
4. está marcado con la estampilla/sello de Colleen A. Taylor, Notario Público, Delaware

Certificado

5. en Dover, Delaware
6. el Día treinta de abril de 2013
7. por Secretario de Estado, Departamento de Estado de Delaware
8. No. 0493772
9. Sellado, SELLO DEL SECRETARIO DE ESTADO, DELAWARE
10. Firmado por SECRETARIO DE ESTADO

123

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

- 1. País: Estados Unidos de América
- Este documento público
- 2. ha sido firmado por Rita M. Nally
- 3. actuando en calidad de Notario Público del Estado de Delaware
- 4. está marcado con la estampilla/sello de Rita M. Nally, Notario Público, Delaware

Certificado

- 5. en Dover, Delaware
- 6. el Día treinta de abril de 2013
- 7. por Secretario de Estado, Departamento de Estado de Delaware
- 8. No. 0493781
- 9. Sellado, SELLO DEL SECRETARIO DE ESTADO, DELAWARE
- 10. Firmado por SECRETARIO DE ESTADO

24
13

(Cesión de la invención LIBERACIÓN DE ACEITE CON COMPONENTES BASADOS EN AMINO ÁCIDOS N-LAUROYL, en idioma inglés y español firmada por Eric R. CHOCAN el día 12 de abril de 2013)

Estados Unidos de América)
Estado de Delaware) ss.
Condado de New Castle)

Este día 12 de abril de 2013, compareció personalmente ante mí Eric R. Choban conocido por mí y conocido por mí como el individuo descrito en y quien suscribió el anterior instrumento, y que reconoció ante mí que suscribió el mismo.

(Firma)
Notario Público

(Sello Colleen A. Taylor, Notario Público, Estado de Delaware, Mi comisión vence el 25 de enero de 2014)

~~22~~

(Sello Colleen A. Taylor, Notario Público, Estado de Delaware, Mi comisión vence el 25 de enero de 2014)

26

(Sello Colleen A. Taylor, Notario Público, Estado de Delaware, Mi comisión vence el 25 de enero de 2014)

376

(Cesión de la invención LIBERACIÓN DE ACEITE CON COMPONENTES BASADOS EN AMINO ÁCIDOS N-LAUROYL, en idioma inglés y español firmada por Michael P. PERRY el día 11 de abril de 2013)

Estados Unidos de América)
Estado de Delaware) ss.
Condado de New Castle)

Este día 11 de abril de 2013, compareció personalmente ante mí Michael P. Perry conocido por mí y conocido por mí como el individuo descrito en y quien suscribió el anterior instrumento, y que reconoció ante mí que suscribió el mismo.

(Firma)
Notario Público

(Sello Colleen A. Taylor, Notario Público, Estado de Delaware, Mi comisión vence el 25 de enero de 2014)

23
29



(Sello Rita M. Nally, Notario Público, Estado de Delaware, Mi comisión vence el 20 de enero de 2015)

29
~~20~~



(Sello Colleen A. Taylor, Notario Público, Estado de Delaware, Mi comisión vence el 25 de enero de 2014)

30
29

POD-04104

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

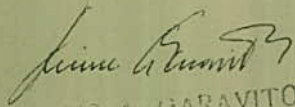
Traducción al español de legalizaciones en poder conferido por E.I. du Pont de Nemours and Company

APOSTILLA

1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. Ha sido firmado por Patricia Panariello
3. Quien actúa en calidad de Notario Público del Estado de Delaware
4. Lleva el sello de Patricia Panariello, Notario Público, Delaware

Certificado

5. En Dover, Delaware
6. El séptimo día de marzo 2008 A.D.
7. Por el Secretario de Estado, Departamento de Estado de Delaware
8. N° 0345347
9. Sello (Aparece adherido sello dorado)
10. Firma (firmado) Harriet Smith Windsor, Secretario de Estado


JAIME A. GARAVITO B
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
EN RESOLUCIÓN 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

[No se traduce texto del poder por estar en inglés y en español]

Se traduce lo siguiente después del texto del poder:

Dado y suscrito en Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América

El 26 de febrero de 2008

Firma de la persona que expide el poder
[Firmado] Miriam A. Mecoxnahey

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

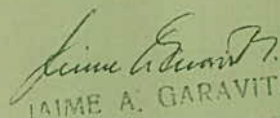
TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

El 26 de febrero de 2008 el suscrito Notario

DA FE

1. Que **Miriam D. Meconnahey**, mayor y domiciliada en **1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805**, suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco personalmente al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de **Subsecretario - Junta de Patentes** de la persona jurídica **E.I. du Pont de Nemours and Company**
4. Que la persona jurídica **E.I. du Pont de Nemours and Company** tiene sede en **1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 Estados Unidos de América**, está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

Directrices de la Junta de Patentes de DuPont y Poder fechado junio 12, 2006.


JAIME A. GARAVITO B 2
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
Res. 034 de enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

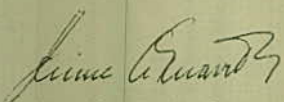
3P

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá. Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

[Firmado] Patricia Panariello, Notario Público

[Aparece adherido sello dorado]

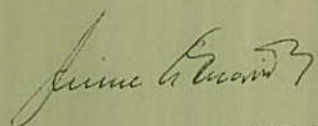
La anterior es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.



Jaime Armando Garavito Burgos
c.c. N° 19.130.702 de Bogotá

Traductor e Intérprete Oficial según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia

BOGDM5 # 107285



JAIME A. GARAVITO B
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
RES. 034 DE ENERO 11 DE 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document:

2. has been signed by Patricia Panariello

3. acting in the capacity of Notary Public of the State of Delaware

4. bears the seal/stamp of Patricia Panariello, Notary Public, Delaware

Certified

5. at Dover, Delaware

6. the seventh day of March, A.D. 2008

7. by Secretary of State, Delaware Department of State

8. No. 0345347

9. Seal/Stamp:

10. Signature:

Harriet Smith Windsor

Secretary of State

POWER OF ATTORNEY

The undersigned.

E.I. Du Pont de Nemours and Company
domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898 US

declares that it hereby grants to

ALVARO CORREA-ORDOÑEZ and/or
OLGA GEORGETTE OTERO and/or
RICARDO METKE and/or
JUAN PABLO CONCHA

with domicile at Av. 82 No. 10 - 62, 6th floor, of Bogotá D. C., Colombia, a full and sufficient power of attorney to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models, industrial designs, integrated circuits, layout-designs and vegetal varieties; the registration of trademarks, denominations of origin, commercial names, trade emblems, slogans and domain names; its renewal, assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Processes of protection to the consumer, unfair competition, oppositions, cancellations, nullity, precautionary injunctions, infringement, granting of licenses, writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, an administrative processes relating to those rights. And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

I hereby ratify all actions previously taken on behalf of this company by the aforementioned attorneys with respect to the mentioned matters.

Done and subscribed in *Wilmington, DE USA*

On the *26* day of *February* of 2008

Signature of the person issuing the Power

Miriam A. McConahey

PODER DE ABOGADO

La abajo firmada,

E.I. Du Pont de Nemours and Company
domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898 US

declara por el presente que otorga a

ALVARO CORREA-ORDOÑEZ y/o
OLGA GEORGETTE OTERO y/o
RICARDO METKE y/o
JUAN PABLO CONCHA

con domicilio en la Av. 82 No. 10 - 62 Piso 6 en Bogotá D. C., Colombia, poder especial amplio y suficiente, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera autoridades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, esquemas de trazado de circuitos integrados y variedades vegetales; el registro de marcas, denominaciones de origen, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales y nombres de dominio; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Los procesos para la protección del consumidor, competencia desleal, oposiciones, cancelaciones, nulidades, medidas cautelares, infracciones, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general procesos civiles, penales, administrativos relacionados con estos derechos. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del caso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Igualmente, ratifico todo lo actuado hasta el momento en los mismos asuntos, por cualquiera de los mencionados apoderados en representación de ésta sociedad.

Dado y firmado en

A los *26* días del mes de *February* de 2008

Firma de la persona que firma el Poder

NOTARIAL CERTIFICATION

On this 22th day of February
2008, the undersigned Notary

CERTIFIES

1. That **Miriam D. Meconnahey**
of legal age and domiciled in
1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805
set his hand on the foregoing document.
2. That the grantor is to me personally known and that he/she has legal capacity to execute the instrument.
3. That the grantor has executed the foregoing document as
Assistant Secretary – Patent Board
of the judicial person **E. I. duPont de Nemours and Company**
4. That the judicial person **E. I. duPont de Nemours and Company**
having its home office in
1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 USA
is duly organized, has present legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.
5. That the grantor has in fact the referred to authority and that his/her representation is legal.
6. That I have based certifications 3, 4 and 5 above on the following authentic documents for such purpose exhibited to me and which I mention specifically, giving their dates and their origin or source:
DuPont Patent Board Guidelines and Power of Attorney dated June 12, 2006.

CERTIFICACION NOTARIAL

A los _____ días del mes de _____
de 2008, el suscrito Notario

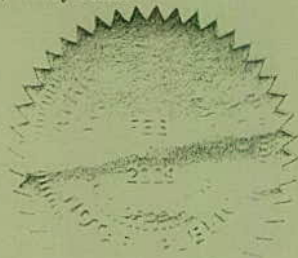
DA FE

1. Que
mayor y domiciliado en _____
suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica **E. I. duPont de Nemours and Company**
4. Que la persona jurídica **E. I. duPont de Nemours and Company**
con sede en _____
está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

Patricia Panariello

Patricia Panariello, Notary Public

El Notario Público



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(10) International Publication Number

WO 2012/071291 A2

(43) International Publication Date
31 May 2012 (31.05.2012)

WIPO | PCT

(51) International Patent Classification:
C10G 1/00 (2006.01) C07D 207/06 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)

(74) Agent: HERRELL, JR, Roger, W.; E. I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, Delaware 19805 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2011/061575

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:
21 November 2011 (21.11.2011)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/416,005 22 November 2010 (22.11.2010) US

(71) Applicant (for all designated States except US): E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 (US).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CHOBAN, Eric, R. [US/US]; 1513 Briarwood Drive, Williamstown, New Jersey 08094 (US). D'ACHILLE, Berardino [IT/US]; 2425 Bryn Mawr Avenue, Ardmore, Pennsylvania 19003 (US). HARDIE, Rachel, L. [US/US]; 1181 Creekside Drive, Wilmington, Delaware 19804 (US). PERRY, Michael, P. [US/US]; 1413 Carolina Place, Downingtown, Pennsylvania 19335 (US). STAUFFER, Christina, S. [US/US]; 1437 Kynlyn Drive, Wilmington, Delaware 19809 (US). SZOSTEK, Bogdan [US/US]; 9 Queens Court, Wilmington, Delaware 19808 (US).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))

(54) Title: OIL RELEASE WITH N-LAUROYL AMINO ACID-BASED COMPOUNDS

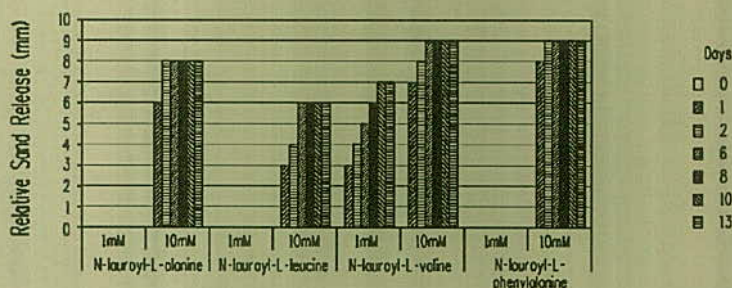


FIG. 1

(57) Abstract: Chemical compounds that are N-lauroyl amino acids or derivatives thereof were found to have oil-releasing activity. Solutions containing these compounds may be introduced into oil reservoirs or onto oil-contaminated surface sites to release oil from oil-coated surfaces. The released oil may be recovered for further processing or waste disposal.

WO 2012/071291 A2

OIL RELEASE WITH N-LAUROYL AMINO ACID-BASED COMPOUNDS

This application claims the benefit of United States Provisional Application 61/416,005, filed November 22, 2010, and is incorporated by reference in its entirety.

FIELD OF INVENTION

This invention relates to the field of oil recovery from environmental locations. More specifically, oil release activity was discovered for a set of N-lauroyl amino acid-based chemical compounds, which indicates their use for improving oil recovery from oil-coated surfaces.

BACKGROUND

Hydrocarbons in the form of petroleum deposits and crude oil reservoirs are distributed worldwide. These oil reservoirs are measured in the hundreds of billions of recoverable barrels. Because heavy crude oil has a relatively high viscosity and may adhere to surfaces, it is essentially immobile and cannot be easily recovered by conventional primary and secondary means.

Use of surface active agents or surfactants to increase solubility of oil through reduction in surface and interfacial tensions is another technique for increasing crude oil recovery. A wide variety of surfactants identified thus far are able to significantly reduce surface and interfacial tensions at oil/water and air/water interfaces. Because surfactants partition at oil/water interfaces, they are capable of increasing the solubility and bioavailability of hydrocarbons (Desai and Banat (1997) Microbiol. Mol. Biol. Rev. 61: 47-64; Banat (1995) Bioresource Technol. 51:1-12; Kukukina et al. (2005) Environment International 31:155-161; Mulligan (2005) Environmental Pollution 133:183-198). For example, Doong and Lei ((2003) Journal of Hazardous Materials B96:15-27) found that the addition of surfactants to soil environments contaminated with polyaromatic hydrocarbons increased the mineralization rate of some hydrocarbons.

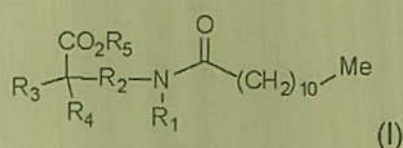
There remains a need for additional chemical compounds that are biodegradable and have low toxicity, which may be used to release oil from hydrocarbon coated surfaces for improving oil recovery.

SUMMARY

The method described herein provides for improved recovery of crude oil from environmental locations having oil-coated surfaces. The method makes use of a composition having one or more chemical compound that is an N-lauroyl amino acid or derivative thereof that was found to promote the release of surface adhered crude oil.

Accordingly, the invention provides a method for improving oil recovery from oil-coated surfaces comprising:

- a) providing an aqueous composition comprising at least one compound of the structure:



wherein:

R₁ is H, CH₃, or is part of a heterocyclic ring (–CH₂–)_n, where n = 3, 4, or 5 and the ring is directly connected to the rest of the structure at R₄,

R₂ is an alkyl group (–CH₂–)_n where n = 0 or 1; or (–CHCH₃–)_n, where n = 1;

R₃ and R₄ are independently H, a straight chain alkyl or branched-chain alkyl group with 1 to 5 carbons, –CH₂OH, –CH₂CH₂SCH₃, a cycloalkyl group, a substituted cycloalkyl group, an aryl group, an alkylaryl group, a substituted aryl group, a phenyl group, –CH₂Ph where Ph is phenyl, –CH(Ph)Ph; a heterocycle; a substituted heterocycle; or is part of a heterocyclic ring (–CH₂–)_n, where n = 3, 4, or 5 and is directly connected to the rest of the structure at R₁; and

R₅ is a monovalent cation or H; and

b) contacting an oil-coated surface with the composition of (a);
wherein oil is released from said oil-coated surface and recovered.

BRIEF DESCRIPTION OF FIGURES

5 The invention can be more fully understood from the following detailed description and Figures which form a part of this application.

Figure 1 shows a graph of oil release activity over time of a set of N-lauroyl amino acid compounds at 1 mM and 10 mM.

10 Figure 2 shows a graph of oil release over time of a set of N-lauroyl amino acid compounds at 1 mM and 10 mM.

Figures 3A and 3B show graphs of oil release over time of a set of N-lauroyl amino acid compounds and derivatives at 1 mM and 10 mM.

Figure 4 shows a graph of oil release over time of a set of N-lauroyl amino acid compounds and derivatives at 1 mM and 10 mM.

15 Figure 5 shows a graph of oil release over time comparing a set of N-lauroyl amino acid compounds in the presence of high concentrations of monovalent and divalent cations.

20 Figure 6 shows a graph of weight change of a sandpack containing oil-coated sand with and without 10 mM of N-lauroyl-L-alanine loading, indicating oil release.

Figure 7 shows a graph of interfacial tension measurements between hexadecane and N-lauroyl-alanine in SIB, compared to an SIB control.

Figure 8 shows a graph of surface tension measurements between a platinum plate and dilutions of N-lauroyl amino acid compounds in SIB.

25 Figure 9 shows a graph of oil release over time of N-lauroyl-4-methyl L-leucine and N-lauroyl-DL-3,3-diphenylalanine at 1 mM and 10 mM.

Figure 10 shows a graph of oil release over time of N-lauroyl-L-alanine and N-lauroyl-DL-3-aminoisobutyrate at 1 mM and 10 mM.

30

DETAILED DESCRIPTION

Applicants specifically incorporate the entire content of all cited references in this disclosure. Unless stated otherwise, all percentages, parts, ratios, etc., are by weight. Trademarks are shown in upper case. Further, when an amount, concentration, or other value or parameter is given as either a range, preferred range or a list of upper preferable values and lower preferable values, this is to be understood as specifically disclosing all ranges formed from any pair of any upper range limit or preferred value and any lower range limit or preferred value, regardless of whether ranges are separately disclosed. Where a range of numerical values is recited herein, unless otherwise stated, the range is intended to include the endpoints thereof, and all integers and fractions within the range. It is not intended that the scope of the invention be limited to the specific values recited when defining a range.

The invention relates to methods for improving oil recovery from an environmental location by contacting oil-coated surfaces of the environment with a composition including at least one chemical compound that is an N-lauroyl amino acid or derivative thereof. These compounds were found to promote release of crude oil from a surface. Compositions containing one or more of these compounds may be used to contact surfaces in environmental locations such as oil reservoirs and remediation sites to promote oil release, thereby allowing recovery of the released oil.

The following definitions are provided for the special terms and abbreviations used in this application:

The abbreviation "ASTM" refers to the American Society for Testing and Materials.

The term "terrestrial subsurface formation" or "subsurface formation" refers to in ground or under ground geological formations and may comprise elements such as rock, soil, sand, shale, clays and mixtures thereof.

The term "terrestrial surface formation" or "surface formation" refers to above ground geological formations and may comprise elements such as rock, soil, sand, shale, clays and mixtures thereof.

33
29

The term "environmental site" means a site that has been contaminated with hydrocarbons, and may have other persistent environmental pollutants. Environmental sites may be in surface or subsurface locations.

"Production wells" are wells through which oil is withdrawn from an oil reservoir. An oil reservoir or oil formation is a subsurface body of rock having sufficient porosity and permeability to store and transmit oil.

The term "injection water" refers to fluid injected into oil reservoirs for secondary oil recovery. Injection water may be supplied from any suitable source, and may include, for example, sea water, brine, production water, water recovered from an underground aquifer, including those aquifers in contact with the oil, or surface water from a stream, river, pond or lake. As is known in the art, it may be necessary to remove particulate matter including dust, bits of rock or sand and corrosion by-products such as rust from the water prior to injection into the one or more well bores. Methods to remove such particulate matter include filtration, sedimentation and centrifugation.

The term "production water" means water recovered from production fluids extracted from an oil reservoir. The production fluids contain both water used in secondary oil recovery and crude oil produced from the oil reservoir.

The term "sweep efficiency" refers to the fraction of an oil-bearing stratum that has seen fluid or water passing through it to move oil to production wells. One problem that can be encountered with waterflooding operations is the relatively poor sweep efficiency of the water, i.e., the water can channel through certain portions of the reservoir as it travels from the injection well(s) to the production well(s), thereby bypassing other portions of the reservoir. Poor sweep efficiency may be due, for example, to differences in the mobility of the water versus that of the oil, and permeability variations within the reservoir which encourage flow through some portions of the reservoir and not others.

The term "irreducible water saturation" refers to the minimal water saturation that occurs in a porous core plug when flooding with oil to saturation. It represents the interstitial water content of the matrix where the water is never

completely displaced by the oil because a minimal amount of water is retained to satisfy capillary forces.

The term "remediation" refers to the process used to remove hydrocarbon contaminants from an environmental site containing hydrocarbons and optionally
5 other persistent environmental pollutants.

The term "petroleum" or "crude oil" or "oil" herein refers to a complex mixture of naturally occurring hydrocarbons of various molecular weights, with other organic compounds.

"Oil well" and "oil reservoir" may be used herein interchangeably and refer
10 to a subsurface formation from which oil may be recovered.

"Interface" as used herein refers to the surface of contact or boundary between immiscible materials, such as oil and water or a liquid and a solid. As used herein "interfaces" includes between a water layer and an oil layer, a water layer and a solid surface layer, or an oil layer and a solid surface layer.

15 "Hydrocarbon-coated" or "oil-coated" as used herein refer to a coating of hydrocarbons or crude oil (also petroleum or oil) to a solid surface of at least 10% areal coverage.

"Adhered to" refers to the coating or adsorption of a liquid to a solid surface of at least 10% areal coverage.

20 The term "critical micelle concentration" or "CMC" refers to the concentration of a surfactant above which micelles form spontaneously.

The term "wetting" refers to the ability of a liquid to maintain contact with a solid surface, resulting from intermolecular interactions, when the two are brought together. The degree of wetting (expressed as "wettability") is
25 determined by a force balance between adhesive and cohesive forces.

"Wetting agent" refers to a chemical such as a surfactant that increases the water wettability of a solid or porous surface by changing the hydrophobic surface into one that is more hydrophilic. Wetting agents help spread the wetting phase (e.g., water) onto the surface thereby making the surface more water wet.

30 "Wettability" refers to the preference of a solid to contact one liquid, known as the wetting phase, rather than another. Solid surfaces can be water

40
39

wet, oil wet or intermediate wet. "Water wettability" pertains to the adhesion of water to the surface of a solid. In water-wet conditions, a thin film of water coats the solid surface, a condition that is desirable for efficient oil transport.

The term "adhesive forces" refers to the forces between a liquid and solid
5 that cause a liquid drop to spread across the surface.

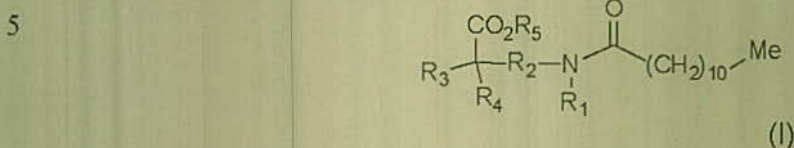
The term "cohesive forces" refers to forces within the liquid that cause a liquid drop to ball up and avoid contact with the surface.

The term "contact angle" is the angle at which a liquid (oil or water) interface meets a solid surface, such as sand or clay. Contact angle is a
10 quantitative measurement of the wetting of a solid by a liquid and is specific for any given system, and is determined by interactions across three interfaces. The concept is illustrated with a small liquid droplet resting on a flat horizontal solid surface. The shape of the droplet is determined by the "Young Relation" (Bico et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 206
15 (2002)41-46). The theoretical description of contact arises from the consideration of a thermodynamic equilibrium between the three phases: the liquid phase of the droplet (L), the solid phase of the substrate (S), and the gas/vapor phase of the ambient (V) (which will be a mixture of ambient atmosphere and an equilibrium concentration of the liquid vapor). The V phase
20 could also be another (immiscible) liquid phase. At equilibrium, the chemical potential in the three phases should be equal. It is convenient to frame the discussion in terms of interfacial energies. The solid-vapor interfacial energy (see surface energy) is γ_{SV} , the solid-liquid interfacial energy is γ_{SL} and the liquid-vapor energy (i.e. the surface tension) is simply γ . The Young equation: $0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta$ is written such that describes an equilibrium where θ is the
25 equilibrium contact angle. In the three phase systems described herein (solid phase, hydrocarbon phase, aqueous phase), the contact angle is described as the angle through the hydrocarbon phase rather than through the aqueous phase.

30

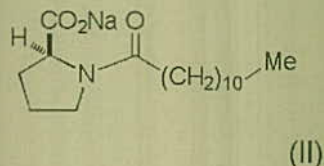
Oil Release Compounds

Chemical compounds are identified herein that are effective for releasing oil from a surface. These compounds are N-lauroyl amino acid-based compounds with structure (I):



where:

10 R_1 is H, CH_3 , or is part of a heterocyclic ring $(-CH_2-)_n$, where $n = 3, 4$, or 5 and the ring is directly connected to the rest of the structure at R_4 , such as that derived from L-proline as shown below:



15 R_2 is an alkyl group $(-CH_2-)_n$ where $n = 0$ or 1 ; or $(-CHCH_3-)_n$, where $n = 1$;

R_3 and R_4 are independently H, a straight chain alkyl or branched-chain alkyl group with 1 to 5 carbons, $-CH_2OH$, $-CH_2CH_2SCH_3$, a cycloalkyl group, a substituted cycloalkyl group, an aryl group, an alkylaryl group; a substituted aryl group; a phenyl group, $-CH_2Ph$ (Ph is phenyl), $-CH(Ph)Ph$; 20 a heterocycle; a substituted heterocycle; or is part of a heterocyclic ring $(-CH_2-)_n$, where $n = 3, 4$, or 5 and is directly connected to the rest of the structure at R_1 ; and

R_5 is a monovalent cation or H.

25 The stereochemistry of any asymmetric carbon within the N-acyl amino acid compounds of the structures given above may be either *R* or *S*, or a mixture of *R* and *S* stereoisomers. In one embodiment the N-acyl amino acid compound contains one or more stereocenters.

30 In one embodiment R_3 and R_4 do not have charged groups. It is desirable to maintain the compound at a pH that avoids having a charged group in the R_3 and R_4 side chains. In one embodiment R_3 and R_4 are independently a nonpolar

alkyl group, an aryl group, or a polar uncharged group. In one embodiment the substituted aryl group contains substituents that are uncharged.

In one embodiment R_3 is H or CH_3 .

In one embodiment R_5 is an alkali metal cation, such as Na^+ or K^+ .

5 In one embodiment the total sum of the number of carbons of R_3 and R_4 are equal to or between the integers of 1 and 25.

Examples of chemical compounds of Structure (I) that may be used in the present methods include structures (III) through (XXIII) below:

N-lauroyl-L-alanine sodium salt:



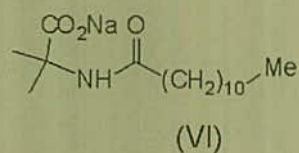
N-lauroyl-D-alanine sodium salt:



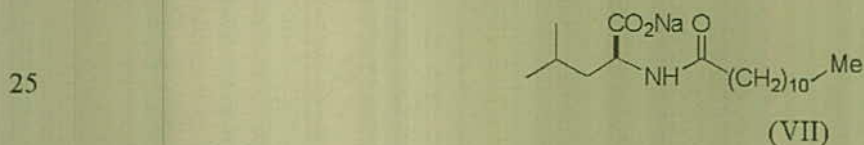
N-lauroyl-DL-alanine sodium salt:



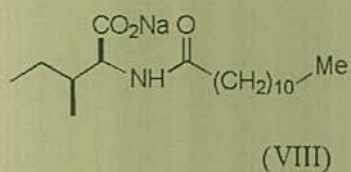
20 N-lauroyl-2-methylalanine sodium salt:



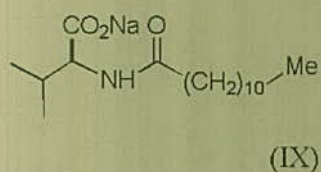
N-lauroyl-L-leucine sodium salt:



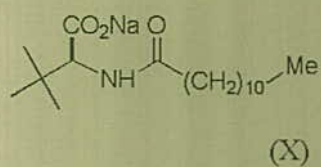
N-lauroyl-L-isoleucine sodium salt:



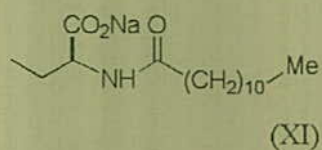
N-lauroyl-L-valine sodium salt:



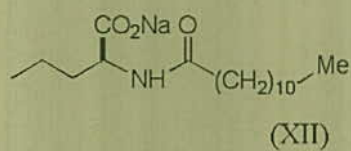
N-lauroyl-L-tert-leucine sodium salt:



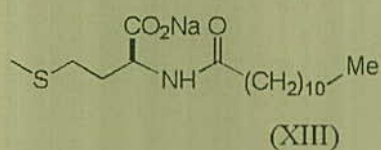
N-lauroyl-L-2-aminobutyrate sodium salt:



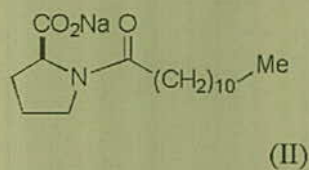
N-lauroyl-L-norvaline sodium salt:



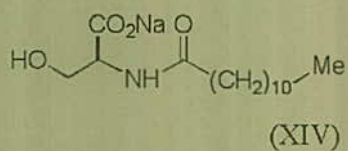
N-lauroyl-L-methionine sodium salt:



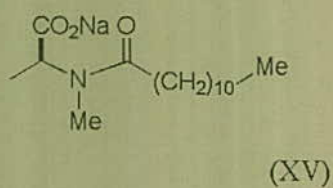
N-lauroyl-L-proline sodium salt:



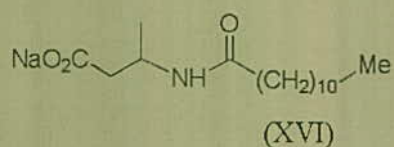
N-lauroyl-L-serine sodium salt:



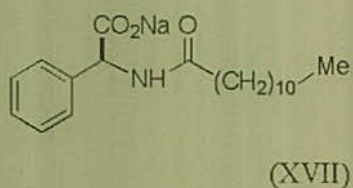
N-lauroyl-N-methyl-L-alanine sodium salt:



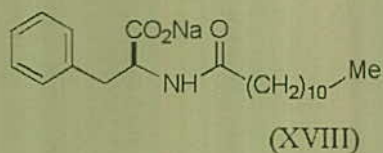
N-lauroyl-DL-3-aminobutanoate sodium salt:



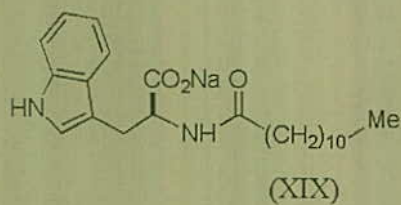
N-lauroyl-L-phenylglycine sodium salt:



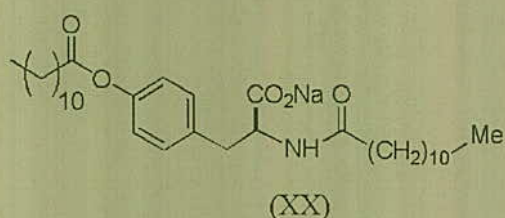
N-lauroyl-L-phenylalanine sodium salt:



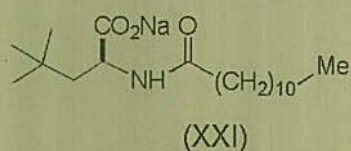
N-lauroyl-L-tryptophan sodium salt:



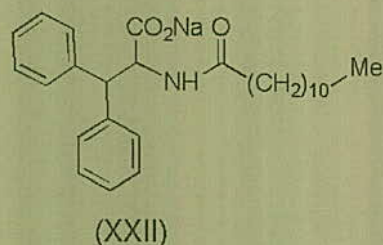
N-lauroyl-L-(4-dodecanoyloxy)-tyrosine sodium salt:



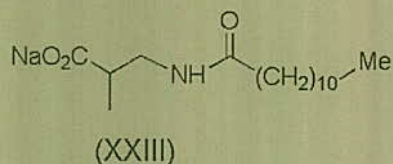
N-lauroyl-4-methyl-L-leucine sodium salt:



N-lauroyl-DL-3,3-diphenylalanine sodium salt:



N-lauroyl-DL-3-aminoisobutyrate sodium salt:



Chemical compounds of the general structure (I) may be used to release oil from a surface. As representatives of general structure (I), compounds of structures (II) through (XXIII) were shown to be active in an oil release assay. Though oil was released, increase in solubility of oil was not observed, thus indicating that an originally oil-coated surface became less oil wet and more water wet to release the oil.

Properties of the representative compound N-lauroyl-L-alanine in decreasing interfacial tension (IFT) do not suggest that this compound would

have good surfactant activity. Typical good surfactants, such as surfactin, rhamnolipids, and many nonionic surfactants such as fatty alcohols, Tritons, Brij, and Tergitol would have an IFT drop of orders of magnitude in a standard interfacial tension assay such as in Example 5 herein. Such surfactants would typically be good oil solubilizers for release of oil. N-lauroyl-alanine at a concentration of 0.1% had a decrease in IFT that was less than 5-fold as compared to the medium alone control, a much smaller IFT drop than is characteristic of surfactants good for solubilizing oil.

In addition, a typical good surfactant would have a critical micelle concentration (CMC) in the μM range. The CMC may be determined by the concentration where measurement of drop in surface tension levels out. This is the concentration above which micelles form spontaneously. CMCs of N-lauroyl-L-alanine, N-lauroyl-L-valine, and N-lauroyl-L-phenylalanine were measured to be between about 0.1 mM and 1 mM in a surface tension assay in Example 5 herein.

Thus, although representative compounds of the general structure (I) do not have strong surfactant properties that would provide oil solubilizing activity, these compounds were found herein to have oil release activity. The properties of these compounds are more similar to properties of wetting agents that would typically not be considered to be useful for oil release. However, altering wettability of an oil-coated surface using the present compounds, as assayed in the LOOS test described herein, was shown to provide oil release activity. Oil release obtained using the present compounds may be at least about 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35% or greater of oil coated on a surface.

In different environmental conditions, use of specific compounds of structure (I) may be preferred. For example, it was found that activities of different compounds of structure (I) vary in high salts solutions. In solutions with high NaCl, MgCl_2 , or a combination of NaCl, MgCl_2 and CaCl_2 , with a salts concentration of about 5% to 6%, N-lauroyl-L-alanine (NLA) and N-lauroyl-L-valine (NLV) were active in releasing oil while N-lauroyl-L-phenylalanine (NLP) was not. Compounds of structure (I) that are most effective at the salt

concentration and temperature of a specific environment can be readily determined by one of skill in the art. Temperature of production water and temperature in an oil reservoir provide information on conditions at an environmental site. One skilled in the art can readily assess the oil release activity of different compounds of structure (I) under specific environmental conditions, for example using the assay described in General Methods herein, such that compounds effective for a target environment may be chosen. Specifically, a LOOS test or alternate oil release assay is carried out under the target environmental conditions, which may include specific salinity, inclusion of specific salts, use of specific temperature, or other factors that characterize a target environment.

It is contemplated that compounds having structures similar to structure (I), but with shorter or longer carbon chains replacing $(CH_2)_{10}$, would be effective for oil release under conditions in which these compounds are soluble. Such conditions may include, for example, lower salt conditions, and/or temperatures higher than room temperature. In addition, other surfactants may be used to solubilize the shorter or longer carbon chain compounds, that are of structure (I) in other respects, in a water-based system so that they may be effective for oil release.

It is contemplated that compounds of structure (I) are biodegradable and are less toxic than typical chemical surfactants. In addition, compounds of structure (I) are able to release oil from surfaces without greatly dropping the interfacial tension between the hydrocarbons and water, so as to avoid the generation of emulsions which can be difficult to break. These characteristics of compounds of structure (I) provide benefits to their use in the environment relative to other chemical surfactants.

Composition for Oil Release

The present composition contains one or more compounds of structure (I). In one embodiment the compound added in the composition may be the carboxylic acid form of structure (I), where R_5 is H. In this embodiment, the salt

form of the compound is formed in the composition under conditions where the carboxylate salt can be formed, such as in the presence of carbonates, such as calcium carbonate. This may occur in the composition itself if the fluid contains salt-forming compounds, or at the location of contact with oil-coated surfaces, described below.

A compound of structure (I) may be synthesized chemically. Chemical synthesis of representative compounds of structure (I) is described in the Examples section herein using methods well-known to one skilled in the art. In addition, it is contemplated that a compound of structure (I) may be synthesized by a microorganism using an enzymatic pathway that is either native to the microorganism or genetically engineered in the microorganism. Any of these sources of compound of structure (I) may be used in the present composition.

The composition may be in any form suitable for introduction to a subsurface or surface location containing oil-coated surfaces. Typically the composition is a water-based fluid prepared using a source of water such as injection water. The concentration of the compound of structure (I) in the aqueous composition is determined by the oil release activity of the specific compound in use. For example N-lauroyl-L-phenylglycine is effective at 1 mM and may be used in this concentration, while NLA is used in 10 mM concentration. One of skill in the art can readily determine the effective concentration for the specific compound of use.

The composition may contain additional components such as other components that aid oil recovery.

Oil-Coated Surfaces

The present method provides for releasing oil from oil-coated surfaces. Oil-coated surfaces may be any hard surface (including one or more particle) that is coated or contaminated with hydrocarbons of oil, with at least 10% areal coverage by said hydrocarbons. The hydrocarbons may be adhered to said surfaces. Hydrocarbon-coated surfaces may be in subsurface formations, for example in oil reservoirs, and may include rock, soil, sand, clays, shale, and

49
AB

mixtures thereof. In addition, hydrocarbon-coated surfaces may include materials that are not subsurface including rock, clay, soil, sediments, sand, sludge, harbor dredge spoils, sediments, refinery wastes, and mixtures thereof. In addition, hydrocarbon-coated surfaces may include pipelines, oil tanks, and tankers, oil handling equipment and other machinery that may be contaminated with hydrocarbons.

Treating Surface and Subsurface Formations

In the present methods, oil-coated surfaces in a surface or subsurface formation are contacted with a composition comprising at least one compound of structure (I). Typically the subsurface formation will be contained within an oil reservoir at an oil well site, often comprising an injection well and a production well.

Oil-coated surfaces may be contacted using any introduction method known to one skilled in the art. To contact oil-coated surfaces in an oil reservoir, typically a fluid of the present composition is injected or pumped into a well. Injection and pumping methods are common and well known in the art, and any suitable method may be used (see for example Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production, 2nd edition. N. J. Hyne, PennWell Corp. Tulsa, OK, USA, Freethey, G.W., Naftz, D.L., Rowland, R.C., & Davis, J.A. (2002); and Deep aquifer remediation tools: Theory, design, and performance modeling, In: D.L. Naftz, S.J. Morrison, J.A. Davis, & C.C. Fuller (Eds.) (2002); and Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers, D. Naftz, S. Morrison, C. Fuller, & J. Davis (Eds.) pp. 133–161, Amsterdam: Academic Press (2002)).

Injection may be through one or more injection wells, which are in communication underground with one or more production wells from which oil is recovered. The injected composition will flow into an area comprising oil-coated surfaces and fluid containing released oil is recovered at the production well. Alternatively, the present composition may be pumped down a producer well and

into the formation containing oil-coated surfaces, followed by back flow of fluid containing released oil out of the producer well (huff and puff).

Contact of oil-coated surfaces in a surface formation may be by pumping the present composition onto an environmental site, and then collecting the fluid
5 containing released oil.

Enhanced Oil Recovery

Improved oil recovery from an oil reservoir may include secondary or tertiary oil recovery of hydrocarbons from subsurface formations. Specifically,
10 hydrocarbons are recovered that are not readily recovered from a production well by water flooding or other traditional secondary oil recovery techniques. Primary oil recovery methods, which use only the natural forces present in an oil reservoir, typically obtain only a minor portion of the original oil in the oil-bearing strata of an oil reservoir. Secondary oil recovery methods such as water flooding
15 may be improved using the present method by promoting oil release from oil-coated surfaces by contact with a composition including at least one compound of structure (I). The oil released from oil-coated surfaces may be recovered in production water as is the oil from primary and secondary recovery processes. This oil may be further processed by standard petroleum processing methods for
20 commercial use.

In addition the present method may be used to improve oil recovery from surface environmental sites or equipment with hydrocarbon contamination. Oil that is not recoverable by standard methods may be released from hydrocarbon-coated surfaces for remediation of environmental sites or equipment using the
25 present method. The released oil is recovered and may be recycled or prepared for waste disposal.

EXAMPLES

The present invention is further defined in the following Examples. It
30 should be understood that these Examples, while indicating preferred embodiments of the invention, are given by way of illustration only. From the

above discussion and these Examples, one skilled in the art may ascertain the essential characteristics of this invention, and without departing from the spirit and scope thereof, may make various changes and modifications of the invention to adapt it to various usages and conditions.

5

Additional abbreviations used in the Examples

The meaning of abbreviations is as follows: "hr" means hour(s); "mL" means millilitre(s); "°C" means degrees Celsius; "mg" means milligram(s); "mm" means millimeter(s); "g" means gram(s); "GC" means gas chromatography; "g of oil/g of total fluid" means gram of oil per gram of total fluid; "ppm" means parts per million; "mM" means millimolar; "%" means percent; "min" means minute(s); "mL/min" means milliliter per minute; "µg/L" means microgram per liter; "nM" means nanomolar; "µM" means micromolar, "Et₃N" means triethylamine, "Et₂O" means diethyl ether, "EtOAc" means ethyl acetate, "NLA" means N-lauroyl-L-alanine, "SIB" means simulated injection brine, "MHz" means megahertz, "δ" means parts per million, "t" means triplet, "H" means protons, "m" means multiplet, "J" means coupling constant, "q" means quartet, "mN/m" means milliNewton per meter, "OD" means outer diameter.

20

GENERAL METHODS

Unless otherwise stated, the amino acids and other reagents were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). K₂CO₃ was purchased from EMD Chemicals (Gibbstown, NJ). L-methionine, L-tyrosine, 2-methylalanine and 3-aminobutanoic acid were purchased from Acros Organics (Morris Plains, NJ). L-phenylglycine, L-tert-leucine, L-norvaline and L-2-aminobutyric acid were purchased from Alfa Aesar (Ward Hill, MA). N-lauroyl-L-serine was purchased from Wilshire Technologies (Princeton, NJ).

30

Synthesis of N-lauroyl amino acids

General Method for Acylation:

A round bottom flask was charged with an amino acid (1.0 equiv.) and K_2CO_3 (430 mg/mmol) and dissolved in water. The solution was cooled to 0°C. A solution of lauroyl chloride (1.0 equiv.) in acetone was added dropwise to the cooled solution. After addition was complete, the reaction mixture was allowed to warm up to room temperature over the course of 3 hours. Most of the acetone was then removed under reduced pressure and the remaining solution was acidified with concentrated HCl to pH = 1. The white precipitate that formed was collected using vacuum filtration, washed with H_2O 3x, and dried. If a precipitate was not observed, then the acidified aqueous layer was extracted using EtOAc or Et_2O (3x), the combined organic layers were washed with brine, and the sample was dried over anhydrous Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure to provide the crude product.

Purification Method 1:

The residue was purified by flash column chromatography (4:1 EtOAc/hex → 10% MeOH/ $CHCl_3$; monitored by TLC using bromocresol green) to provide the product.

Purification Method 2:

The crude product was recrystallized twice from hot toluene.

Synthesis of N-lauroyl amino acid sodium salts

The N-lauroyl amino acid (1.0 equiv.) was dissolved in ethanol. Sodium hydroxide (1.0 equiv., dissolved in ethanol) was added to the solution. The reaction mixture was allowed to stir at least 30 minutes. The ethanol was removed under reduced pressure and the product was washed with hexane (3x) to remove any residual traces of ethanol.

N-lauroyl-L-alanine (NLA) sodium salt: The acid was prepared as described in General Method for Acylation with L-alanine as the amino acid, and the resulting product was a white solid (5.17 g, 85%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 5.17 g (78% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.97 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H), 1.35–1.44 (m, 19H), 1.69 (m, 2H), 2.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.24 (q, *J* = 7.2 & 14.4 Hz, 1H).

N-lauroyl-L-leucine sodium salt: The acid was prepared as described in General Method for Acylation with L-leucine as the amino acid, and the resulting product was a white solid (3.82 g, 80%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 3.74 g (73% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 0.92 (d, *J* = 5.8 Hz, 3H), 0.95 (d, *J* = 5.8 Hz, 3H), 1.28 (br s, 16H), 1.65 (m, 5H), 2.30 (m, 2H), 4.23 (m, 1H).

N-lauroyl-L-valine (NLV) sodium salt: The acid was prepared as described in General Method for Acylation with L-valine as the amino acid, and the resulting product was a white solid (4.56 g, 89%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 4.9 g (77% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.85–0.90 (m, 6H), 0.94 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.28 (br s, 16H), 1.63 (m, 2H), 2.19 (m, 1H), 2.26–2.40 (m, 2H), 4.16 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H).

N-lauroyl-L-phenylalanine (NLP) sodium salt: The acid was prepared as described in General Method for Acylation with L-phenylalanine as the amino acid, and the resulting product was a white solid (3.76 g, 90%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 4.0 g (83% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.82–1.51 (m, 21H), 2.04 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.81 (dd, *J* = 9.5 & 13.7 Hz, 1H), 3.19 (dd, *J* = 3.2 & 14.7 Hz, 1H), 4.45 (dd, *J* = 4.1 & 9.8 Hz, 1H), 7.01 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.10–7.17 (m, 4H).

N-lauroyl-N-methyl-L-alanine sodium salt: N-methyl-L-alanine (1.0 g, 9.7 mmol) was charged into a 250 mL round bottom flask under N₂ and dissolved in

anhydrous DMF (20 mL), followed by addition of Et₃N (1.48 mL, 10.7 mmol). The reaction was cooled to 0 °C and lauroyl chloride (2.2 mL, 9.7 mmol) was added dropwise via syringe. The reaction was allowed to come to room temperature and stirred for 5 hours. Upon completion, the reaction was quenched by addition of H₂O (30 mL) and the pH was adjusted with concentrated HCl until pH = 3. The aqueous layer was extracted with Et₂O (5×). The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous Na₂SO₄, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash column chromatography (7:3 EtOAc/hex → 10% MeOH/CH₂Cl₂), followed by recrystallization from hexane to provide the acid (0.25 g, 9%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 0.25 g (9% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O; mixture of rotamers) δ 0.97 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H), 1.31–1.50 (m, 19H), 1.68 (br s, 2H), 2.39–2.61 (m, 2H), 2.86 and 3.04 (2s, 3H), 4.51 and 4.99 (2q, *J* = 8.0 & 14.0 Hz, 1H).

N-lauroyl-L-serine sodium salt: N-lauroyl-L-serine was purchased from Wilshire Technologies (Princeton, NJ). The sodium salt was prepared as described above and yielded 0.47 g (93%). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.88 (br t, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.29 (br s, 16 H), 1.61 (m, 2H), 2.31 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H), 3.77–3.88 (m, 2H), 4.26 (t, *J* = 4.4 Hz, 1H).

N-lauroyl-DL-alanine sodium salt: The acid was prepared as described in General Method for Acylation DL-alanine as the amino acid, and purified as described in Purification Method 1 to provide the product as a white solid (4.08 g, 67%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 4.41 g (67% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.23–1.36 (m, 19H), 1.62 (m, 2H), 2.27 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.17 (q, *J* = 8.0 & 14.8 Hz, 1H).

N-lauroyl-D-alanine sodium salt: N-lauroyl-D-alanine was prepared using General Method for Acylation with D-alanine as the amino acid, and Purification Method 1 (white solid, 1.42 g, 54%). The salt was prepared as described (1.28

g, 44% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0.95 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 1.30–1.44 (m, 19H), 1.68 (m, 2H), 2.30 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 4.23 (q, J = 6.3 & 14.4 Hz, 1H).

- 5 **N-lauroyl-L-proline sodium salt:** N-lauroyl-L-proline was prepared using General Method for Acylation with L-proline as the amino acid, and Purification Method 1 (white solid, 1.52 g, 59%). The salt was prepared as described (1.50 g, 52% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O , mixture of rotamers) δ 0.93–1.00 (m, 3H), 1.37 (br s, 16H), 1.67 (m, 2H), 1.91–2.50 (m, 6H), 3.53 (m, 1H), 3.62 and 3.79 (2m, 1H), 4.33 and 4.36 (2dd, J = 3.4 & 8.4 Hz, 1H).

- N-lauroyl-L-tryptophan sodium salt:** N-lauroyl-L-tryptophan was prepared using General Method for Acylation with L-tryptophan as the amino acid, and Purification Method 1 (off-white solid, 1.05 g, 56%). The salt was prepared as described (1.11 g, 56% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0.60–1.45 (m, 21H), 1.59 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 3.00 (br s, 2H), 4.40 (t, J = 5.4 Hz, 1H), 6.80 (m, 2H), 6.89–6.96 (m, 2H), 7.25 (d, J = 6.9 Hz, 1H).

- N-lauroyl-L-isoleucine sodium salt:** N-lauroyl-L-isoleucine was prepared using General Method for Acylation with L-isoleucine as the amino acid, and Purification Method 1 (white solid, 1.40 g, 59%). The salt was prepared as described above (white solid, 1.50 g, 59% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0.75–0.90 (m, 9H), 1.08 (m, 1H), 1.21 (br s, 16H), 1.38 (m, 1H), 1.47–1.65 (m, 2H), 1.86 (m, 1H), 2.18–2.34 (m, 2H), 4.12 (d, J = 5.60 Hz, 1H).

- 25 **N-lauroyl-L-methionine sodium salt:** N-lauroyl-L-methionine was prepared using General Method for Acylation with L-methionine as the amino acid, and Purification Method 1 (white solid, 1.19 g, 54%). The salt was prepared as described above (white solid, 0.65 g, 27% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0.81 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.22 (br s, 16H), 1.56 (m, 2H), 1.90 (m, 1H),

2.02–2.12 (m, 4H), 2.21–2.31 (m, 2H), 2.40–2.54 (m, 2H), 4.25 (dd, $J = 4.0$ & 9.0 Hz, 1H).

N-lauroyl-L-(4-dodecanoyloxy)-tyrosine sodium salt: N-lauroyl-L-(4-dodecanoyloxy)-tyrosine was prepared using General Method for Acylation with L-tyrosine as the amino acid, and Purification Method 1 (white solid, 0.44 g, 15%). The salt was prepared as described (white solid, 0.23 g, 7.4% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 0.90 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.29 (m, 28H), 1.47–1.55 (m, 2H), 1.56–1.63 (m, 2H), 2.13 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.87 (dd, $J = 7.3$ & 13.8 Hz, 1H), 3.10 (dd, $J = 4.9$ & 13.9 Hz, 1H), 4.47 (q, $J = 4.8$ & 7.2 Hz, 1H), 6.64 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.65$ Hz, 2H).

N-lauroyl-2-methylalanine sodium salt: N-lauroyl-2-methylalanine was prepared using General Method for Acylation with 2-methylalanine as the amino acid, and Purification Method 2 (white solid, 0.77 g, 28%). The salt was prepared as described (white solid, 0.75 g, 28% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 0.93 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.25–1.40 (m, 16H), 1.53 (s, 6H), 1.62 (m, 2H), 2.19 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H).

N-lauroyl-DL-3-aminobutanoate sodium salt: N-lauroyl-DL-3-aminobutanoate was prepared using General Method for Acylation with 3-aminobutanoic acid as the amino acid, and Purification Method 2 (white solid, 1.81 g, 65%). The salt was prepared as described (white solid, 1.94 g, 65% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.17 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 1.24 (br s, 16H), 1.59 (m, 2H), 2.20 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.28 (dd, $J = 8.4$ & 14.1 Hz, 1H), 2.47 (dd, $J = 5.9$ & 14.1 Hz, 1H), 4.16 (m, 1H).

N-lauroyl-L-norvaline sodium salt: N-lauroyl-L-norvaline was prepared using General Method for Acylation with L-norvaline used as the amino acid, and Purification Method 2 (white solid, 2.08 g, 81%). The salt was prepared as described above (2.22 g, 81% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0.87 (t,

J = 6.8 Hz, 3H), 0.92 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 1.21–1.44 (m, 18H), 1.52–1.71 (m, 3H), 1.78 (m, 1H), 2.23–2.37 (m, 2H), 4.19 (dd, *J* = 4.2 & 9.2 Hz, 1H).

N-lauroyl-L-tert-leucine sodium salt: N-lauroyl-L-tert-leucine was prepared using General Method for Acylation with L-tert-leucine used as the amino acid, and Purification Method 1 (white solid, 1.39 g, 63%). The salt was prepared as described above (1.47 g, 63% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.02 (s, 9H), 1.24–1.43 (m, 16H), 1.58–1.72 (m, 2H), 2.20–2.35 (m, 2H) 4.23 (s, 1H).

N-lauroyl-L-phenylglycine sodium salt: N-lauroyl-L-phenylglycine was prepared using General Method for Acylation with L-phenylglycine used as the amino acid, and Purification Method 1 (white solid, 1.09 g, 50%). The salt was prepared as described above (1.13 g, 50% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.67 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.97–1.18 (m, 16H), 1.32–1.45 (m, 2H), 2.03–2.21 (m, 2H), 5.11–5.14 (m, 1H), 7.12–7.19 (m, 1H), 7.22 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.27 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H).

N-lauroyl-L-2-aminobutyrate sodium salt: N-lauroyl-L-2-aminobutyric acid was prepared using General Method for Acylation with -2-aminobutyric acid used as the amino acid, and Purification Method 2 (0.45 g, 16%). The salt was prepared as described above (0.46 g, 16% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.96 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.00 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 1.31–1.45 (m, 16H), 1.65–1.82 (m, 3H), 1.85–1.96 (m, 1H), 2.32–2.44 (m, 2H), 4.2 (dd, *J* = 4.8 & 8.0 Hz, 1H).

N-lauroyl-4-methyl-L-leucine sodium salt: The acid was prepared as described in General Method for Acylation with L-β-t-butylalanine as the amino acid, and purified as described in Purification Method 1 to provide the product as a white solid (1.07 g, 47%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 1.15 g (47% over 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.87 (t, *J* = 7.1

Hz, 3H), 0.97 (s, 9H), 1.26 (m, 16H), 1.50–1.70 (m, 3H), 1.78 (dd, $J = 2.1$ & 14.6 Hz, 1H), 2.20–2.36 (m, 2H), 4.24 (dd, $J = 2.2$ & 10.0 Hz, 1H).

N-lauroyl-DL-3,3-diphenylalanine sodium salt: The acid was prepared as described in General Method for Acylation with DL- β - β -diphenylalanine as the amino acid, and purified as described in Purification Method 2 to provide the product as a white solid (0.66 g, 38%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 0.42 g (23% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0.81 (m, 2H), 0.89–1.08 (m, 7H), 1.09–1.39 (m, 12H), 1.97–2.13 (m, 2H), 4.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 5.20 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.00 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.10 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J = 7.01$, 1H), 7.23 (t, $J = 7.68$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J = 7.68$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 7.68$ Hz, 2H).

N-lauroyl-DL-3-aminoisobutyrate sodium salt: The acid was prepared as described in General Method for Acylation with 3-aminoisobutyric acid as the amino acid, and purified as described in Purification Method 2 to provide the product as a white solid (2.33 g, 84%). The sodium salt was prepared as described above and yielded 1.67 g (56% over 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.09 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.22–1.33 (m, 16H), 1.59 (m, 2H), 2.23 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 2.45–2.55 (m, 1H) 3.20 (dd, $J = 7.9$ & 13.4 Hz, 1H), 3.34 (dd, $J = 6.4$ & 13.4 Hz, 1H).

Analytical methods

Measuring the potential for compounds to release oil from sand particles:

In order to screen test compounds for the ability to release oil from nonporous silica medium, a microtiter plate assay was developed. The assay, referred to as the LOOS test (Less Oil On Sand), measures the ability of a test compound to release oil from oil-saturated sand by measuring sand released from an oil/sand mixture. Autoclaved sand obtained from the Schrader Bluff formation at the Milne Point Unit of the Alaskan North Slope was dried under vacuum at 160 °C for 48 hr. Twenty grams of the dried sand was then mixed with

5 mL of autoclaved, degassed crude oil obtained from an oil reservoir from either the Milne Point Unit of the Alaskan North Slope or from the Wainwright field in the province of Alberta, Canada. The oil-coated sand was then allowed to age anaerobically at room temperature, in an anaerobic chamber (Coy Laboratories Products, Inc., Grass Lake, MI; gas mixture: 5% hydrogen, 10% carbon dioxide and 85% nitrogen), for at least a week. Microtiter plate assays were set up and analyzed in an anaerobic chamber. Specifically, 2 mL of compound-containing test sample was added into each well of a 12-well microtiter plate (Falcon Multiwell 12 well plates, #353225, Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ). Control wells contained 2 mL of sample medium alone. Approximately 40 mg of oil-coated sand was then added to the center of each well. Samples were monitored over time for release and accumulation of "free" sand that collected in the bottom of the wells. Approximate diameter (in millimeters) of the accumulated total sand released was measured for each sample. A score of 3 mm and above indicates the compound's potential to release oil from the nonporous silica medium.

EXAMPLE 1

MEASURING THE OIL RELEASING POTENTIAL OF N-LAUROYL AMINO ACID DERIVATIVES

Oil releasing abilities of N-lauroyl-L-alanine (NLA) and other lauroyl amino acid derivatives, which were synthesized as described above in General Methods, were compared. Compounds were diluted to 1 mM and 10 mM in SIB (198 mM NaCl, 1 mM MgCl₂, 1.8 mM CaCl₂, 1.2 mM KCl, 16 mM NaHCO₃, 0.05 mM SrCl₂, 0.13 mM BaCl₂, 0.14 mM LiCl) and assayed in LOOS tests as described in General Methods. Controls were SIB alone. Salinity of SIB as measured by refractometry was 1.3%.

Figures 1-4 show the results of the experiments. As shown in Figure 1, a solution of 10 mM NLA was able to release oil from sand, with the diameter of released sand reaching 8 mm after 2 days. Other lauroyl amino acid derivatives released oil as well or better than NLA. With N-lauroyl-L-phenylalanine at 10 mM,

the sand diameter was 9 mm in 2 days. N-lauroyl-L-valine also released oil at the lower 1 mM concentration. There was no sand release (0 on a graph) for controls.

In another experiment shown in Figure 2 NLA was active, with some activity at 1 mM concentration. N-lauroyl-L-serine, N-lauroyl-2-methylalanine and N-lauroyl-DL-alanine also had oil release activity at 10 mM concentration, with some activity of N-lauroyl-2-methylalanine at 1 mM.

In another experiment shown in Figures 3A and B, the following additional compounds were found to be effective for oil release: N-lauroyl-D-alanine, N-lauroyl-DL-3-aminobutanoate, N-lauroyl-L-methionine, N-lauroyl-L-proline, N-lauroyl-L-tryptophan, and N-lauroyl-L-(4-dodecanoyloxy)-tyrosine. Repeat assays of NLA and N-lauroyl-2-methylalanine confirmed their activity.

In another experiment shown in Figure 4, the following additional compounds were found to be effective for oil release: N-lauroyl-L-phenylglycine, N-lauroyl-L-tert-leucine, N-lauroyl-L-norvaline, and N-lauroyl-L-2-aminobutyrate. All four of these compounds also released oil at the lower 1 mM concentration. The activity of NLA was also repeated in this experiment.

In all assays where oil was released, no oil slick was visible on top of the solution. The sand was released and the oil formed balls, indicating that the sand became more water wet and less oil wet, without solubilization of the oil.

EXAMPLE 2

MEASURING THE OIL RELEASING ACTIVITIES OF N-LAUROYL AMINO ACIDS IN HIGHER SALT CONCENTRATIONS

The oil releasing abilities of NLA and some of the lauroyl amino acid derivatives were tested in the presence of high salts.

LOOS tests were performed as described in General Methods. NLA, N-lauroyl-L-valine, and N-lauroyl-L-phenylalanine were diluted to 10 mM in SIB. An additional salt was added to each of different test samples to bring the final concentration to 924 mM for NaCl, 7.4 mM for MgCl₂, or 10.9 mM for CaCl₂. A sample labeled "none" had no extra salts added but contained the levels already

present in the SIB. An "All Salts" sample had all three salts added to the increased respective concentrations given above.

The results given in Figure 5 show that NLA and N-lauroyl-L-valine were able to release oil in the higher salts concentrations of NaCl and $MgCl_2$ as well as
5 in the All Salts mixture, whereas N-lauroyl-L-phenylalanine did not.

EXAMPLE 3

MEASURING OIL RELEASE FROM SANDPACKS

Gravimetric assay for measuring oil release in a sandpack column

10 The potential application of NLA for enhanced oil recovery was evaluated using a gravimetric sandpack technique. This was done with an in-house developed Teflon® shrink-wrapped sandpack apparatus. Using a 0.5 inches (1.27 cm) OD and 7 inches (17.78 cm) long Teflon heat shrink tube (McMaster-Carr, Dayton NJ), an aluminum inlet fitting with Viton® O-ring was attached to
15 one end of the tube by heat with a heat gun. Sterile sand from Milne Point, Alaska was added to the column which was vibrated with an engraver to pack down the sand and release trapped air. A second aluminum inlet fitting with Viton® O-ring was attached to the other end of the tube and sealed with heat a gun. This sandpack was then put in an oven at 275 °C for 7 min to evenly heat
20 and shrink the wrap. The sandpack was removed and allowed to cool to room temperature. A second Teflon® heat shrink tube was installed over the original sandpack and heated in the oven as described above. After the double-layer sandpack had cooled, a hose clamp was attached on the pack on the outer wrap over the O-ring and then tightened.

25 The sandpack was vertically mounted and secured onto a balance. Weight of the sandpack was continuously logged over time. The sandpack was flooded with four pore volumes (60 mL each) of filter sterilized injection water from the Wainwright oil field (Alberta, Canada) at 10 mL/hr via a syringe pump and a 60 mL (Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ) sterile plastic polypropylene
30 syringe. The sandpack was then flooded with two pore volumes of anaerobic autoclaved crude oil from the Wainwright oil field (Alberta, Canada) at 10 mL/hr

to achieve irreducible water saturation. The crude oil was then aged on the sand for three weeks at room temperature. In order to determine a control de-oiling curve, approximately one pore volume (about 60ml volume of fluid for each pore volume) of filter sterilized injection water was pumped onto the pack at 10 mL/hr, followed by a 5 day shut in period, then a second pore volume was loaded. The weight change of the saturated sand pack during this water flooding was monitored and is shown in Figure 6 as the control flood. The column was then re-oiled with one pore volume of crude oil before loading with approximately one pore volume of 10 mM NLA in SIB at 10 mL/hr. The sandpack was then shut-in for five days. After the shut-in, the column was flooded with one pore volume of anaerobic sterile injection water at 10 mL/hr. Weight change was monitored during NLA solution loading and flooding after shut-in. As graphed in Figure 6, the NLA sample showed a difference in weight, as compared to the control, after loading of about 1.8 pore volumes of approximately 0.5 g. Change in oil saturation is a function of change in the weight of the sandpack; the greater the weight, the less residual oil is present in the sand pack:

$$(\text{change in weight of sandpack/pore volume})/(\text{density of oil}-\text{density of water})$$

Thus a change in weight of 0.5 g (pore volume = 60 mL, density of water = 1.0 g/cm³, density of oil = 0.93 g/cm³) translates to a reduction in residual oil saturation of approximately 10% indicating that the presence of NLA resulted in release of additional oil.

EXAMPLE 4

MEASUREMENTS OF INTERFACIAL TENSION OF NLA

Interfacial tension (IFT) between hexadecane and SIB containing NLA, or SIB alone, was measured by the inverted pendant drop method using a Model 500 goniometer with DROPimage Advanced software (Rame-Hart Instrument Co., Netcong, NJ) following the supplier's protocol. NLA was diluted to 0.1% (3.4 mM) and 0.01% (0.34 mM) in SIB. Hexadecane was used as the organic drop phase. IFT was measured every 5 minutes for 15 minutes.

Figure 7 shows the IFT measured after 15 minutes for the two dilutions of NLA and the SIB alone. At the 0.1% concentration, the IFT decreased less than 5 fold as compared to the SIB media alone indicating that NLA has only a minimal effect on decreasing the interfacial tension between aqueous and hydrocarbon phases.

EXAMPLE 5

MEASUREMENTS OF SURFACE TENSION OF N-LAUROYL AMINO ACIDS

Surface tensions between a platinum plate and solutions of NLA, N-lauroyl -L-leucine, N-lauroyl-L-valine and N-lauroyl-L-phenylalanine were measured by the Wilhelmy plate method using a Kruss K11 tensiometer with a PL21 Pt-plate (Kruss, Hamburg, Germany) following the supplier's protocol. Samples were diluted into SIB to 0.01 mM, 0.1 mM, 1.0 mM, 10.0 mM, and 100.0 mM concentrations for the measurements.

The results are shown in Figure 8. Surface tensions decreased to approximately 30 mN/m for all four compounds tested, with NLA dropping at the slowest rate and N-lauroyl-L-phenylalanine at the fastest rate. These results showed that the CMC of these compounds is in the range of about 0.1 to 10 mM, with the CMC for N-lauroyl-L-phenylalanine being slightly lower than for NLA.

EXAMPLE 6

MEASURING THE OIL RELEASING POTENTIAL OF ADDITIONAL N-LAUROYL AMINO ACID DERIVATIVES

Oil releasing abilities of additional lauroyl amino acid derivatives, which were synthesized as described above in General Methods, were compared as described in Example 1.

The following additional compounds were found to be effective for oil release at the 10 mM concentration: N-lauroyl-4-methyl-L-leucine and N-lauroyl-DL-3,3-diphenylalanine, as shown in Figure 9.

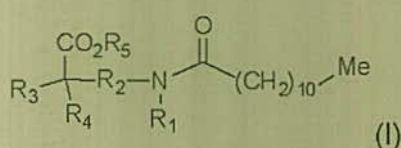
64
62

In another experiment shown in Figure 10, NLA was active and an additional compound, N-lauroyl-DL-3-aminoisobutyrate, was also found to be effective for oil release at the 10 mM concentration.

CLAIMS

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for improving oil recovery from an oil-coated surface comprising:
a) providing an aqueous composition comprising at least one compound of the structure:



wherein:

R₁ is H, CH₃, or is part of a heterocyclic ring (–CH₂–)_n, where n = 3, 4, or 5 and the ring is directly connected to the rest of the structure at R₄,

R₂ is an alkyl group (–CH₂–)_n where n = 0 or 1; or (–CHCH₃–)_n, where n = 1;

R₃ and R₄ are independently H, a straight chain alkyl or branched-chain alkyl group with 1 to 5 carbons, –CH₂OH, –CH₂CH₂SCH₃, a cycloalkyl group, a substituted cycloalkyl group, an aryl group, an alkylaryl group, a substituted aryl group, a phenyl group, –CH₂Ph where Ph is phenyl, –CH(Ph)Ph; a heterocycle; a substituted heterocycle; or is part of a heterocyclic ring (–CH₂–)_n, where n = 3, 4, or 5 and is directly connected to the rest of the structure at R₁; and

R₅ is a monovalent cation or H; and

- b) contacting an oil-coated surface with the composition of (a);
wherein oil is released from said oil-coated surface and recovered.

2. The method of claim 1 wherein R₃ is H or CH₃.

3. The method of claim 1 wherein R₃ and R₄ are both uncharged.

4. The method of claim 1 wherein R_5 is an alkali metal cation.
5. The method of claim 4 wherein the alkali metal cation is Na^+ or K^+ .
- 5 6. The method of claim 1 wherein the aqueous composition comprises injection water.
7. The method of claim 1 wherein the oil-coated surface is in a subsurface or surface formation.
- 10 8. The method of claim 7 wherein the subsurface formation is an oil reservoir.
9. The method of claim 1 wherein the oil-coated surface is selected from the group consisting of rock, soil, sand, shale, clay, sediment, sludge, harbor dredge spoils, refinery waste, and mixtures thereof.
- 15 10. The method of claim 1 wherein the oil-coated surface is selected from the group consisting of a pipeline, oil tank, oil tanker, and oil handling equipment.
- 20 11. An aqueous composition comprising at least one compound of the structure of claim 1 and injection water.

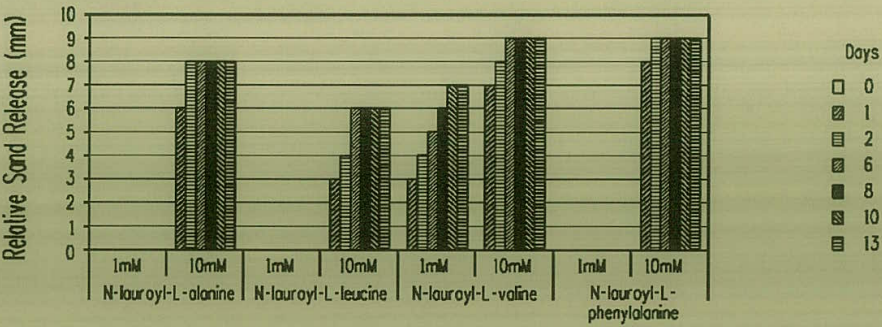


FIG. 1

40

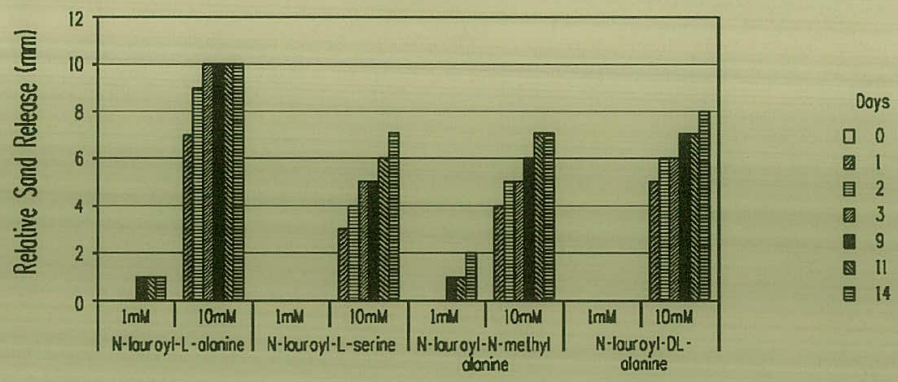


FIG. 2

50
10

3/11

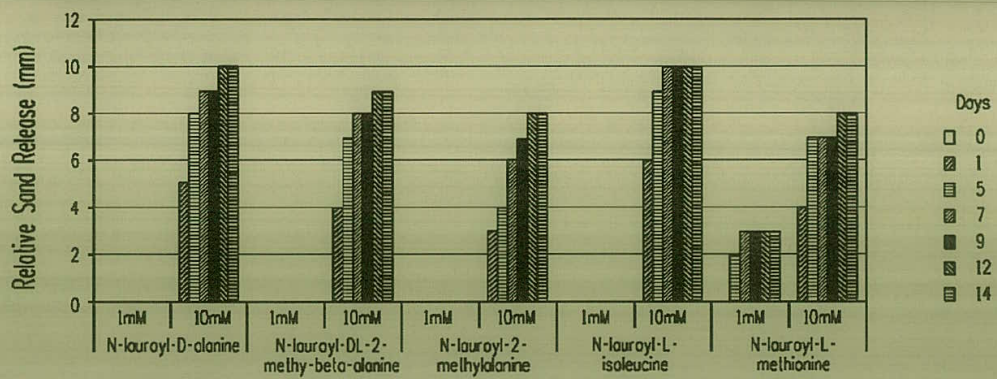


FIG. 3A

69

4/11

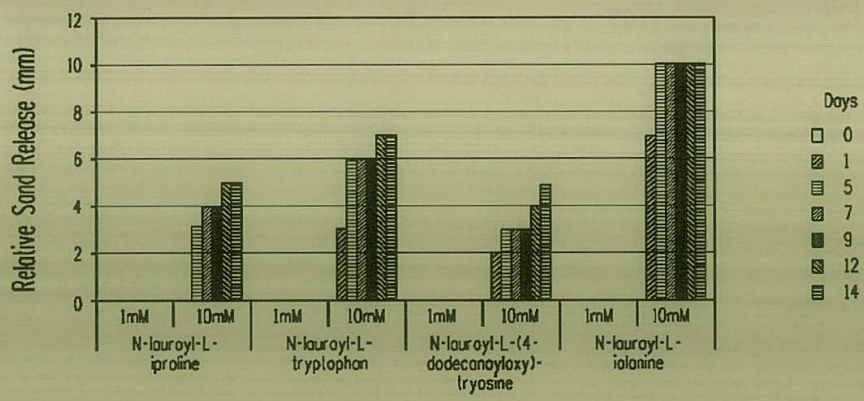


FIG. 3B

20

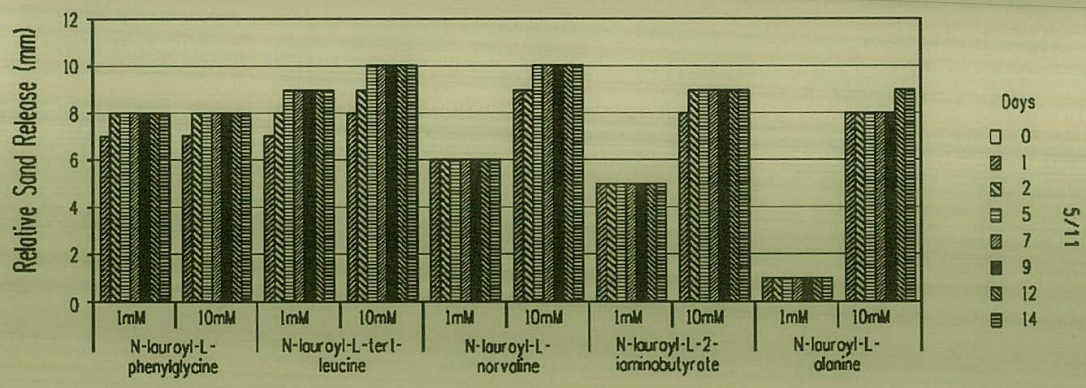


FIG. 4

4

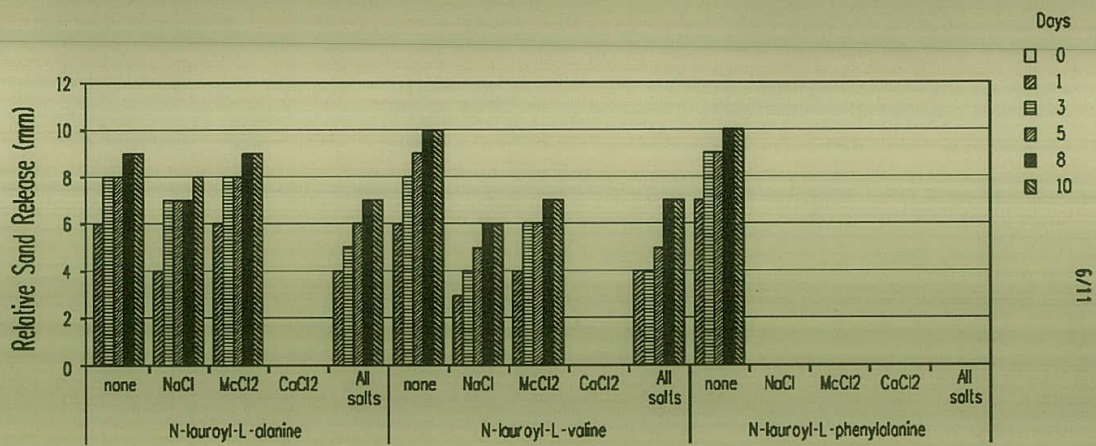


FIG. 5

2

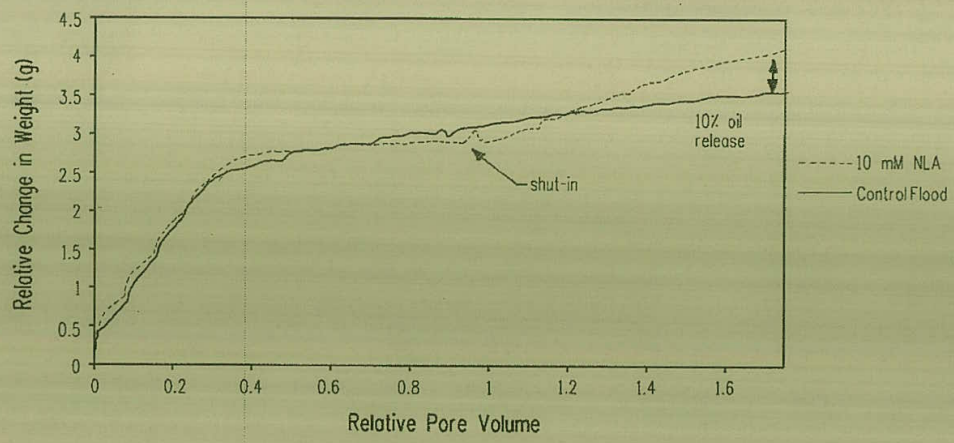


FIG. 6

2

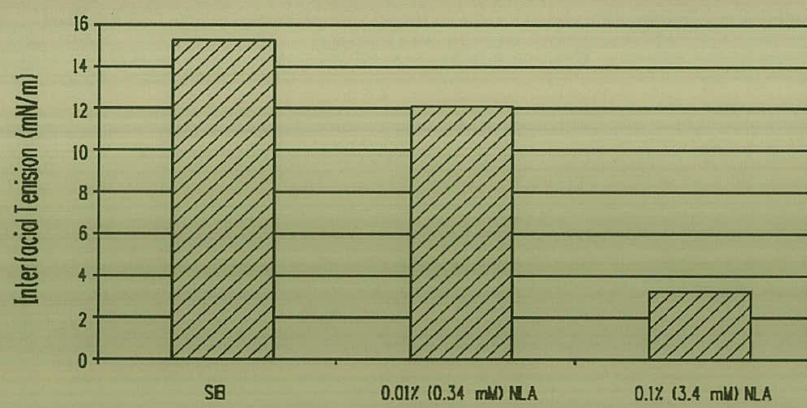


FIG. 7

Handwritten signature or initials.

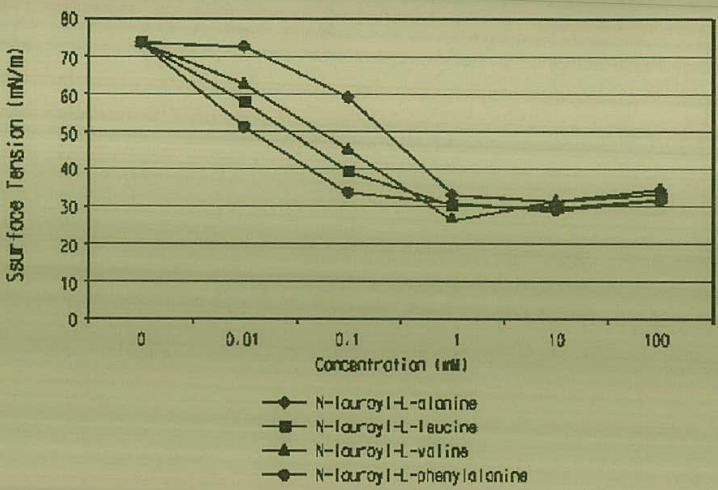


FIG. 8

72

10/11

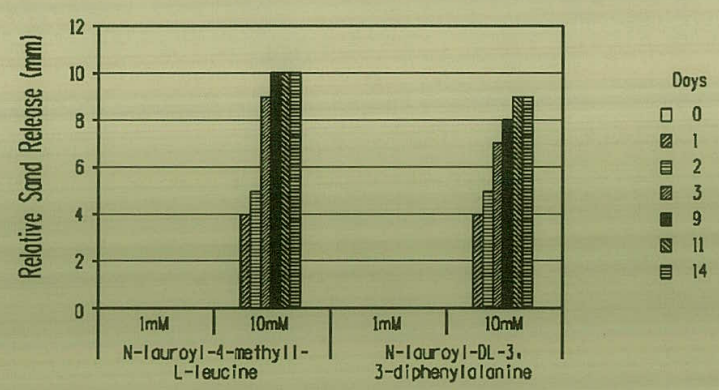


FIG. 9

26/15

11/11

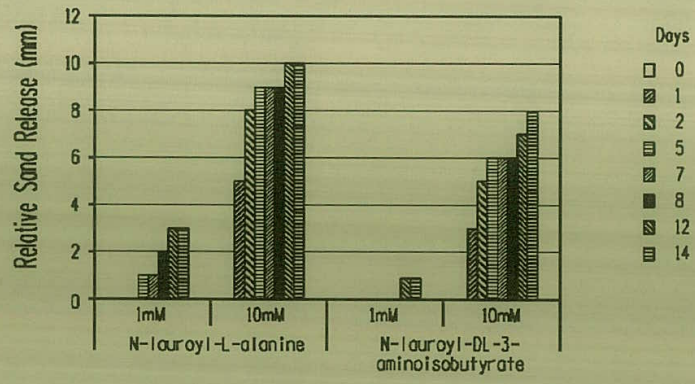


FIG. 10

27/11

LIBERACION DE PETROLEO CON COMPUESTOS A BASE DE AMINOACIDOS
DE N-LAUROILO

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud
5 provisional de los Estados Unidos núm. 61/416.005,
presentada el 22 de noviembre de 2010, e incorporada en su
totalidad como referencia.

CAMPO DE LA INVENCION

10 Esta invención está relacionada con la recuperación del
petróleo de ubicaciones ambientales. Más específicamente, se
descubrió actividad de liberación de petróleo en un conjunto
de compuestos químicos a base de aminoácidos de N-lauroilo,
que indica su uso para mejorar la recuperación de petróleo
15 de superficies cubiertas de petróleo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los hidrocarburos en la forma de depósitos de petróleo
y reservorios de petróleo crudo están distribuidos por todo
20 el mundo. Estos reservorios de petróleo se miden en cientos
de miles de millones de barriles recuperables. Dado que el
petróleo crudo pesado tiene una viscosidad relativamente
alta y puede adherirse a las superficies, es esencialmente
inmóvil y no puede recuperarse fácilmente por medios
25 primarios y secundarios convencionales.

El uso de agentes activos de superficie o surfactantes para aumentar la solubilidad del petróleo mediante la reducción de las tensiones superficial e interfacial es otra técnica para aumentar la recuperación del petróleo crudo. Una amplia gama de surfactantes identificados hasta ahora pueden reducir significativamente las tensiones superficial e interfacial en las interfaces aceite/agua y aire/agua. Dado que los surfactantes se separan en las interfaces de aceite/agua, son capaces de aumentar la solubilidad y la biodisponibilidad de hidrocarburos (Desai y Banat (1997) Microbiol. Mol. Biol. Rev. 61: 47-64; Banat (1995) Bioresource Technol. 51:1-12; Kukukina et al. (2005) Environment International 31:155-161; Mulligan (2005) Environmental Pollution 133:183-198). Por ejemplo, Doong y Lei ((2003) Journal of Hazardous Materials B96:15-27) encontraron que la adición de surfactantes en los ambientes con el suelo contaminado con hidrocarburos aromáticos aumentaba la velocidad de mineralización de algunos hidrocarburos.

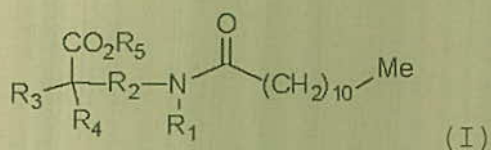
Existe la necesidad de lograr compuestos químicos adicionales que sean biodegradables y tengan baja toxicidad, que puedan usarse para liberar petróleo de superficies cubiertas de hidrocarburos para mejorar la recuperación del petróleo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El método descrito en la presente invención posibilita una recuperación mejorada del petróleo crudo de ubicaciones ambientales que tienen superficies cubiertas de petróleo. El método hace uso de una composición que tiene uno o más compuestos químicos, que es un aminoácido de N-lauroilo o un derivado de este que contribuye a la liberación de petróleo crudo adherido a una superficie.

En consecuencia, la invención proporciona un método para mejorar la recuperación de petróleo de superficies cubiertas de petróleo; este método comprende:

- a) proporcionar una composición acuosa que comprende al menos un compuesto de la siguiente estructura:



en donde:

R_1 es H, CH_3 , o es parte de un anillo heterocíclico $(-\text{CH}_2-)_n$, en donde $n = 3, 4$ o 5 y el anillo está directamente conectado al resto de la estructura en R_4 ,

R_2 es un grupo alquilo $(-\text{CH}_2-)_n$ en donde $n = 0$ o 1 ; o $(-\text{CHCH}_3-)_n$, en donde $n = 1$;

81
80

R₃ y R₄ son, independientemente, H, un alquilo de cadena recta o un grupo alquilo de cadena ramificada con 1 a 5 átomos de carbono, -CH₂OH, -CH₂CH₂SCH₃, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilo sustituido, un grupo fenilo, -CH₂Ph, en donde Ph es fenilo, -CH(Ph)Ph; un heterociclo; un heterociclo sustituido; o es parte de un anillo heterocíclico (-CH₂-)_n, en donde n = 3, 4 o 5 y está directamente conectado al resto de la estructura en R₁; y

R₅ es un catión monovalente o H; y

- b) contactar una superficie cubierta de petróleo con una composición de (a); en donde el petróleo se libera de la superficie cubierta de petróleo y se recupera.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La invención se comprenderá mejor a partir de la siguiente descripción detallada y de las Figuras que forman parte de la presente solicitud.

La Figura 1 muestra un gráfico de la actividad de liberación de petróleo a lo largo del tiempo, de un conjunto de compuestos de aminoácidos de N-lauroilo a 1 mM y 10 mM.

La Figura 2 muestra un gráfico de la liberación de petróleo a lo largo del tiempo, de un conjunto de compuestos de aminoácidos de N-lauroilo a 1 mM y 10 mM.

Las Figuras 3A y 3B muestran gráficos de la liberación de petróleo a lo largo del tiempo, de un conjunto de compuestos de aminoácidos de N-lauroilo y derivados de estos a 1 mM y 10 mM.

La Figura 4 muestra un gráfico de la liberación de petróleo a lo largo del tiempo de un conjunto de compuestos de aminoácidos de N-lauroilo y derivados de estos a 1 mM y 10 mM.

La Figura 5 muestra un gráfico de la liberación de petróleo a lo largo del tiempo, que compara un conjunto de compuestos de aminoácidos de N-lauroilo en presencia de altas concentraciones de cationes monovalentes y divalentes.

La Figura 6 muestra un gráfico del cambio de peso de un sello de arena que contiene arena cubierta de petróleo con y sin 10 mM de carga de N-lauroil-L-alanina, lo que indica liberación de petróleo.

La Figura 7 muestra un gráfico de mediciones de tensión interfacial entre el hexadecano y la N-lauroil-alanina en SIB, en comparación con un control SIB.

La Figura 8 muestra un gráfico de mediciones de la tensión de la superficie entre una placa de platino y compuestos de aminoácidos de N-lauroilo en SIB.

La Figura 9 muestra un gráfico de la liberación de petróleo a lo largo del tiempo de N-lauroil-4-metil L-leucina y N-lauroil-DL-3,3-difenilalanina a 1 mM y 10 mM.

La Figura 10 muestra un gráfico de la liberación de
5 petróleo a lo largo del tiempo de N-lauroil-alanina y N-lauroil-DL-3-aminoisobutirato a 1 mM y 10 mM.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los solicitantes incorporan la totalidad del contenido de toda la bibliografía citada en la presente descripción. A menos que se establezca de cualquier otra forma, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc., se expresan en peso. Las marcas registradas se muestran en mayúsculas. Adicionalmente, cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da ya sea como un intervalo, el intervalo preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto se entenderá específicamente por medio de describir todos los intervalos formados de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, sin considerar si los intervalos se describen separadamente. En los casos en que en la presente se menciona un intervalo de valores numéricos, a menos que se establezca de cualquier otra forma, el intervalo pretende incluir los límites de este y todos los números enteros y fracciones comprendidos dentro del intervalo. No está previsto que el alcance de la invención esté limitado a los valores específicos mencionados al definir un intervalo.

La invención se refiere a métodos para mejorar la recuperación de petróleo de una ubicación ambiental mediante el contacto entre superficies del ambiente cubiertas de petróleo y una composición que incluye al menos un compuesto químico que es un aminoácido de N-lauroilo o un derivado de

este. Se comprobó que estos compuestos promueven la liberación de petróleo crudo de una superficie. Las composiciones que contienen uno o más de estos compuestos pueden usarse para contactar superficies en ubicaciones
5 ambientales, tales como reservorios o sitios de recuperación para fomentar la liberación de petróleo y permitir, así, la recuperación del petróleo liberado.

Se proporcionan las siguientes definiciones para los términos especiales y las abreviaturas usadas en la presente
10 solicitud:

La abreviatura "ASTM" se refiere a la Sociedad Estadounidense para el Ensayo de Materiales.

El término "formación de subsuperficie terrestre" o "formación de subsuperficie" se refiere a formaciones
15 geológicas en el suelo o debajo del suelo y pueden comprender elementos tales como rocas, suelo, arena, esquisto, arcillas y mezclas de estos.

El término "formación de superficie terrestre" o "formación de superficie" se refiere a formaciones geológicas
20 por encima del suelo y pueden comprender elementos tales como rocas, suelo, arena, esquisto, arcillas y mezclas de estos.

El término "sitio ambiental" significa un sitio que ha sido contaminado con hidrocarburos y puede contener otros contaminantes ambientales persistentes. Los sitios

ambientales pueden estar en la superficie o la subsuperficie de las ubicaciones.

Los "pozos de producción" son pozos por los cuales se extrae el petróleo desde un reservorio de petróleo. Un
5 reservorio de petróleo o formación de petróleo es un cuerpo subsuperficial de roca con suficiente porosidad y permeabilidad para almacenar y transmitir petróleo.

El término "agua de inyección" se refiere al fluido inyectado en los reservorios de petróleo para la
10 recuperación secundaria de petróleo. El agua de inyección se puede suministrar desde cualquier fuente apropiada y puede incluir, por ejemplo, agua de mar, salmuera, agua de producción, agua recuperada de un acuífero subterráneo, incluso de los acuíferos en contacto con el petróleo, o agua
15 superficial de un arroyo, río, laguna o lago. Como resulta conocido en la técnica, puede ser necesario eliminar la materia particulada, que incluye polvo, pedacitos de piedra o arena, subproductos de la corrosión, tales como óxido, del agua antes de la inyección en uno o más pozos. Los métodos
20 para eliminar ese material particulado incluyen filtración, sedimentación y centrifugación.

El término "agua de producción" significa agua recuperada de los fluidos de producción extraídos de un reservorio de petróleo. Los fluidos de producción contienen

el agua usada en la recuperación secundaria de petróleo y petróleo crudo obtenido del reservorio de petróleo.

El término "eficacia de pasada" se refiere a la fracción de un estrato que contiene petróleo por el que ha pasado fluido o agua a través para mover el petróleo a los pozos de producción. Un problema que puede surgir con el proceso de inundación con agua es la eficiencia relativamente pobre del barrido, es decir, el agua puede canalizar a través de ciertas porciones del reservorio a medida que se desplaza desde el pozo o pozos de inyección hacia el pozo o pozos de producción, por lo tanto, pasa por alto otras porciones del reservorio. La eficiencia pobre del barrido puede deberse, por ejemplo, a diferencias en la movilidad del agua en comparación con la movilidad del petróleo, así como a las variaciones de permeabilidad dentro del reservorio que fomentan el flujo a través de ciertas porciones del reservorio y no a través de otras.

El término "saturación irreducible del agua" se refiere a la saturación mínima del agua que se produce en un tapón de núcleo poroso cuando se inunda con petróleo hasta la saturación. Representa el contenido de agua intersticial de la matriz, en donde el agua nunca es totalmente desplazada por el petróleo porque queda retenida una cantidad mínima de agua para satisfacer las fuerzas capilares.

El término "recuperación" se refiere al proceso usado para eliminar contaminantes de hidrocarburos de un sitio ambiental que contiene hidrocarburos y, opcionalmente, otros contaminantes ambientales persistentes.

5 El término "petróleo" o "crudo" o "petróleo crudo" en la presente descripción se refiere a una mezcla compleja de hidrocarburos de origen natural, de varios pesos moleculares, con otros compuestos orgánicos.

Pueden usarse "pozo de petróleo" y "reservorio de
10 petróleo" indistintamente en la presente descripción y referirse a una formación de subsuperficie desde la cual puede recuperarse petróleo.

Como se usa en la presente descripción, "interfase" se refiere a la superficie de contacto o límite entre
15 materiales inmiscibles, tales como petróleo y agua o un líquido y un sólido. Como se usa en la presente descripción "interfaces" incluye entre una capa de agua y una capa de petróleo, una capa de agua y una capa de superficie sólida, o una capa de petróleo y una capa de superficie sólida.

20 Como se usa en la presente descripción, "cubierto de hidrocarburo" o "cubierto de petróleo" se refiere a una cubierta de hidrocarburo o petróleo crudo (denominado, además, petróleo o crudo) sobre una superficie sólida, de al menos 10 % de área cubierta.

“Adherido a” se refiere al recubrimiento o adsorción de un líquido en la superficie sólida de al menos 10 % de área cubierta.

El término “concentración micelar crítica” o “CMC” se refiere a la concentración de un surfactante por encima de la cual se forman micelas espontáneamente.

El término “humedecimiento” se refiere a la capacidad de un líquido para mantener el contacto con una superficie sólida, resultante de interacciones intermoleculares, cuando ambos elementos se juntan. El grado de humedecimiento (expresado como “humectabilidad”) se determina mediante un equilibrio de fuerzas entre las fuerzas adhesivas y cohesivas.

“Agente humectante” se refiere a una sustancia química tal como un surfactante que aumenta la humectabilidad del agua de una superficie sólida o porosa mediante el cambio de una superficie hidrófoba a otra más hidrófila. Los agentes humectantes ayudan a esparcir la fase de humedecimiento (por ejemplo, agua) sobre la superficie, lo que hace que la superficie se humedezca más con agua.

“Humectabilidad” se refiere a la preferencia de un sólido para contactarse con un líquido, que se conoce como fase de humedecimiento, más que con otro. Las superficies sólidas pueden estar humedecidas con agua, humedecidas con petróleo o humedecidas en forma intermedia. La

“humectabilidad de agua” corresponde a la adhesión del agua a la superficie de un sólido. En condiciones de humedecimiento con agua, una película delgada de agua recubre la superficie sólida, condición que resulta deseable para lograr que el

5 petróleo se transporte eficazmente.

El término “fuerzas adhesivas” se refiere a las fuerzas entre un líquido y un sólido que hacen que una gota de líquido se extienda por la superficie.

El término “fuerzas cohesivas” se refiere a las fuerzas

10 dentro del líquido que hacen que una gota de líquido se haga una bola y evite el contacto con la superficie.

El término “ángulo de contacto” es el ángulo al cual una interface líquido (petróleo o agua) se junta con una superficie sólida, tales como arena o arcilla. El ángulo de

15 contacto es una medición cuantitativa del humedecimiento de un sólido por un líquido, es específico de un sistema dado y se determina mediante las interacciones a lo largo de las tres interfaces. El concepto se ilustra con una pequeña gotita de líquido que descansa sobre una superficie sólida horizontal

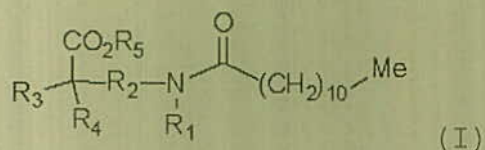
20 plana. La forma de la gotita se determina mediante la “Relación de Young” (Bico et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 206 (2002)41-46). La descripción teórica del contacto surge de la consideración de un equilibrio termodinámico entre las tres fases: la fase

al
90

líquida de la gotita (L), la fase sólida del sustrato (S) y la fase gaseosa/vapor del ambiente (V) (que será una mezcla de atmósfera ambiente y una concentración de equilibrio líquido-vapor). La fase V puede ser, además, otra (inmiscible) fase líquida. En el equilibrio, el potencial químico de las tres fases debe ser igual. Es conveniente encuadrar la discusión en términos de energías interfaciales. La energía de la interface sólido-vapor (ver energía de superficie) es γ_{SV} , la energía de la interface sólido-líquido es γ_{SL} y la energía de la interface líquido-vapor (es decir, la tensión de la superficie) es simplemente γ . Ecuación de Young: $0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \cos \theta_c$ se escribe de tal manera que describe un equilibrio en donde θ_c es el ángulo de contacto de equilibrio. En los sistemas de tres fases descritos en la presente invención (fase sólida, fase hidrocarburo, fase acuosa), el ángulo de contacto se describe como el ángulo dentro de la fase hidrocarburo más que dentro de la fase acuosa.

Compuestos de liberación de petróleo

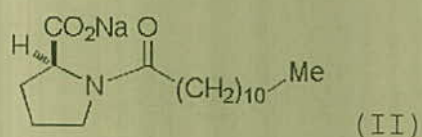
Los compuestos químicos que se identifican en la presente descripción son eficaces para la liberación de petróleo de una superficie. Estos compuestos son compuestos a base de aminoácidos de N-lauroilo con la siguiente estructura (I):



en donde:

- 5 R_1 es H, CH_3 , o es parte de un anillo heterocíclico $(-\text{CH}_2-)_n$, en donde $n = 3, 4$ o 5 , y el anillo está directamente conectado al resto de la estructura en R_4 , tal como la derivada de L-prolina, como se muestra más abajo:

10



15

20

- R_2 es un grupo alquilo $(-\text{CH}_2-)_n$ en donde $n = 0$ o 1 ; o $(-\text{CHCH}_3-)_n$, en donde $n = 1$;
- R_3 y R_4 son, independientemente, H, un alquilo de cadena recta o un grupo alquilo de cadena ramificada con 1 a 5 átomos de carbono, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo arilo, un grupo alquilarilo; un grupo arilo sustituido; un grupo fenilo, $-\text{CH}_2\text{Ph}$ (Ph es fenilo), $-\text{CH}(\text{Ph})\text{Ph}$; un heterociclo; un heterociclo sustituido; o es parte de un anillo heterocíclico $(-\text{CH}_2-)_n$, en donde $n = 3, 4$ o 5 y está directamente conectado al resto de la estructura en R_1 ; y

R_5 es un catión monovalente o H.

La estereoquímica de cualquier carbono asimétrico dentro de los compuestos de aminoácidos de N-acilo de las estructuras indicadas anteriormente pueden ser R o S, o una mezcla de
5 estereoisómeros R y S. En una modalidad, el compuesto de aminoácidos de N-acilo contiene uno o más estereocentros.

En una modalidad, R_3 y R_4 no tienen grupos cargados. Resulta deseable mantener el compuesto a un pH que evite tener un grupo cargado en las cadenas laterales R_3 y R_4 . En
10 una modalidad, R_3 y R_4 son, independientemente, un grupo alquilo no polar, un grupo arilo o un grupo no cargado polar. En una modalidad, el grupo arilo sustituido contiene sustituyentes que no están cargados.

En una modalidad, R_3 es H o CH_3 .

15 En una modalidad, R_5 es un catión de metal alcalino, tal como Na^+ o K^+ .

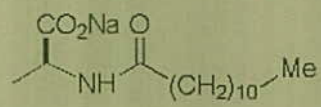
En una modalidad, la suma total del número de carbonos de R_3 y R_4 son iguales a los enteros 1 a 25 o se encuentran entre ellos.

20 Los ejemplos de compuestos químicos de la estructura (I) que pueden usarse en los métodos presentes incluyen las estructuras (III) a (XXIII) más abajo:

Sal sódica de N-lauroil-L-alanina:

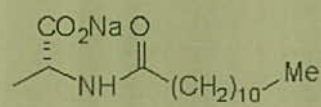
83
CH

17



(III)

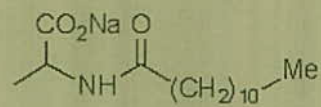
5 Sal sódica de N-lauroil-D-alanina:



(IV)

10

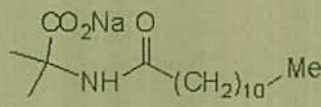
Sal sódica de N-lauroil-DL-alanina:



(V)

15

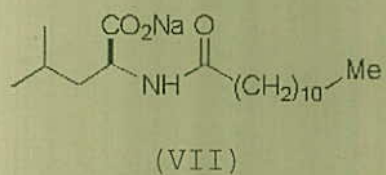
Sal sódica de N-lauroil-2-metilalanina:



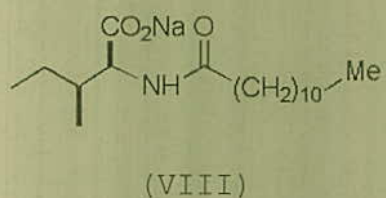
(VI)

20

Sal sódica de N-lauroil-L-leucina:

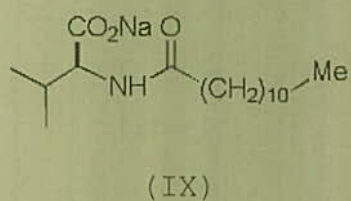


5 Sal sódica de N-lauroil-L-isoleucina:



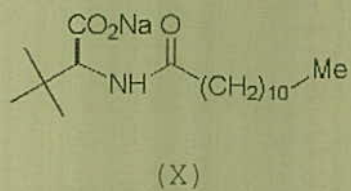
10

Sal sódica de N-lauroil-L-valina:



15

Sal sódica de N-lauroil-L-ter-leucina:

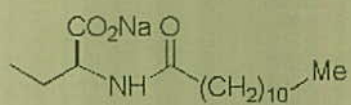


20

Sal sódica de N-lauroil-L-2-aminobutirato:

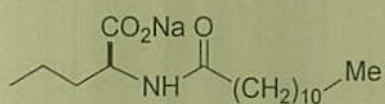
95
46

19



(XI)

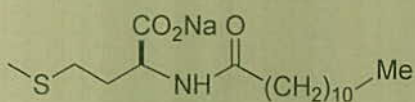
5 Sal sódica de N-lauroil-L-norvalina:



(XII)

10

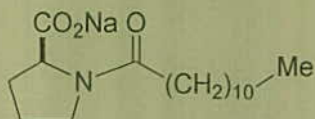
Sal sódica de N-lauroil-L-metionina:



(XIII)

15

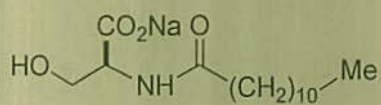
Sal sódica de N-lauroil-L-prolina:



(II)

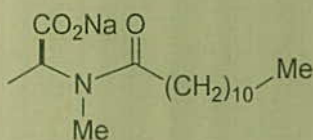
20

Sal sódica de N-lauroil-L-serina:



(XIV)

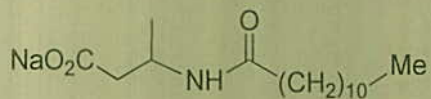
5 Sal sódica de N-lauroil-N-metilo-L-alanina:



(XV)

10

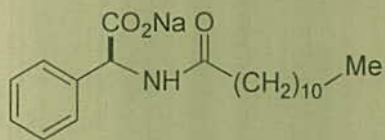
Sal sódica de N-lauroil-DL-3-aminobutanoato:



(XVI)

15

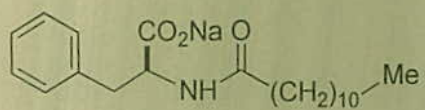
Sal sódica de N-lauroil-L-fenilglicina:



(XVII)

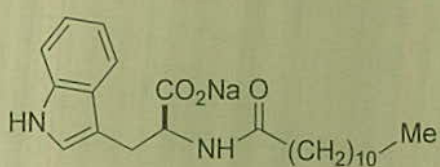
20

Sal sódica de N-lauroil-L-fenilalanina:



(XVIII)

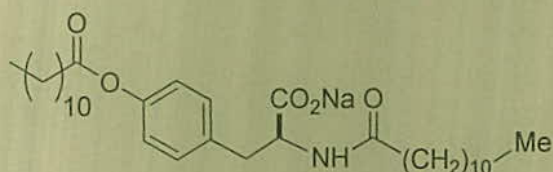
5 Sal sódica de N-lauroil-L-triptofano:



(XIX)

10

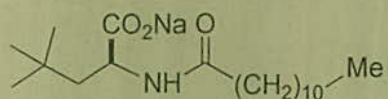
Sal sódica de N-lauroil-L-(4-dodecanoiloxi)-tirosina:



(XX)

15

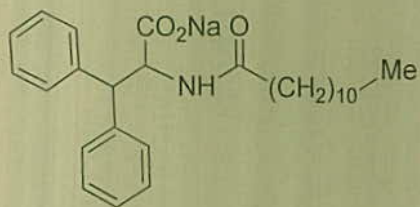
Sal sódica de N-lauroil-4-metil-L-leucina:



(XXI)

20

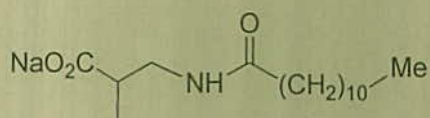
25 Sal sódica de N-lauroil-DL-3,3-difenilalanina:



(XXII)

5

Sal sódica de N-lauroil-DL-3-aminoisobutirato:



(XXIII)

10

Pueden usarse los compuestos químicos con la estructura general (I) para liberar petróleo de una superficie. Como representantes de la estructura general (I), los compuestos de las estructuras (II) a (XXIII) demostraron ser activos en un ensayo de liberación de petróleo. Aunque se liberó petróleo, no se observó aumento en la solubilidad, lo que indica que una superficie originalmente cubierta de petróleo se vuelve menos humedecida con petróleo y más humedecida con agua para liberar el petróleo.

20

Las propiedades del compuesto representativo N-lauroil-L-alanina para disminuir la tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés) no sugiere que este compuesto tenga una buena actividad surfactante. Los buenos surfactantes típicos,

tales como surfactina, ramnolípidos y muchos surfactantes no iónicos, como alcoholes grasos, Triton, Brij y Tergitol, tendrían una caída de IFT de un orden de magnitud en una prueba de tensión interfacial estándar como en el Ejemplo 5 de la presente descripción. Estos surfactantes, típicamente, se considerarían buenos solubilizantes del petróleo para liberarlo. La N-lauroil-alanina a una concentración de 0,1 % tuvo una disminución de IFT 5 veces menor que el control con medio únicamente, que es una caída de IFT mucho menor que la considerada característica de los surfactantes buenos para solubilizar petróleo.

Adicionalmente, un buen surfactante típico tendría una concentración micelar crítica (CMC) en el intervalo de μM . La CMC puede determinarse mediante la concentración cuando la medición de la caída de la tensión superficial se nivela. Esta es la concentración por encima de la cual se forman micelas espontáneamente. Se midieron las CMC de N-lauroil-L-alanina, N-lauroil-L-valina y N-lauroil-L-fenilalanina, con un resultado entre aproximadamente 0,1 mM y 1 mM, en una prueba de tensión superficial en el Ejemplo 5 en la presente descripción.

Así, aunque los compuestos representativos de la estructura general (I) no tienen propiedades surfactantes fuertes que podrían proporcionar actividad solubilizante del petróleo, se comprobó en la presente descripción que estos compuestos tienen actividad de liberación de petróleo. Las

propiedades de estos compuestos son más similares a las propiedades de los agentes de humedecimiento que, típicamente no se considerarían útiles para la liberación del petróleo. Sin embargo, se demostró que alterar la humectabilidad de una superficie cubierta de petróleo con el uso de los presentes compuestos, según la prueba de LOOS descrita en la presente invención, proporciona actividad de liberación de petróleo. La liberación de petróleo obtenido por medio del uso de estos compuestos puede ser al menos aproximadamente 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 % o mayor de la cubierta de petróleo sobre una superficie.

En condiciones ambientales diferentes, es posible que se prefiera el uso de compuestos específicos de la estructura (I). Por ejemplo, se comprobó que las actividades de los diferentes compuestos de la estructura (I) varían en soluciones con alto contenido de sales. En soluciones con alto contenido de NaCl, MgCl₂, o una combinación de NaCl, MgCl₂ y CaCl₂, con una concentración de sales de aproximadamente 5 % a 6 %, N-lauroil-L-alanina (NLA) y N-lauroil-L-valina (NLV) fueron activos en la liberación de petróleo, en tanto que N-lauroil-L-fenilalanina (NLP) no lo fue. Las personas con experiencia en la técnica podrán determinar fácilmente los compuestos de la estructura (I) que son más eficaces a una concentración de sal y temperatura para un ambiente específico. La temperatura del agua de producción y la temperatura en un reservorio de

petróleo proporcionan información sobre las condiciones en un sitio ambiental. Una persona con experiencia en la técnica pueden evaluar fácilmente la actividad de liberación de petróleo de los diferentes compuestos de la estructura (I) en

5 condiciones ambientales específicas, por ejemplo, mediante la prueba descrita en Métodos generales, en la presente descripción, de manera tal que puedan elegirse los compuestos eficaces para un ambiente objetivo. Específicamente, se lleva a cabo una prueba LOOS o una prueba alternativa bajo las

10 condiciones ambientales objetivo, que pueden incluir una salinidad específica, la inclusión de sales específicas, el uso de temperaturas específicas u otros factores que caracterizan un ambiente objetivo.

Se contempla que los compuestos que tienen estructuras

15 similares a la estructura (I), pero con cadenas de carbono más cortas o más largas que reemplazan $(CH_2)_{10}$, serían eficaces para la liberación de petróleo bajo las condiciones en las cuales estos compuestos son solubles. Estas condiciones pueden incluir, por ejemplo, condiciones de

20 menos sal y/o temperaturas más altas que la temperatura ambiente. Adicionalmente, pueden usarse otros surfactantes para solubilizar los compuestos con cadenas de carbono más cortas o más largas, que tengan la estructura (I) en otro respecto, en un sistema a base de agua de manera tal que

25 resulten eficaces para la liberación de petróleo.

Se contempla que los compuestos de la estructura (I) son biodegradables y son menos tóxicos que los surfactantes químicos típicos. Adicionalmente, los compuestos de la estructura (I) pueden liberar petróleo de las superficies sin que disminuya demasiado la tensión interfacial entre los hidrocarburos y el agua, de manera tal de evitar que se generen emulsiones que pueden resultar difíciles de descomponer. Estas características de compuestos de la estructura (I) proporcionan beneficios para usar en el ambiente en relación con otros surfactantes químicos.

Composición para la liberación de petróleo

La presente composición contiene uno o más compuestos de la estructura (I). En una modalidad, el compuesto añadido en la composición puede ser la forma de ácido carboxílico de la estructura (I), en donde R_5 es H. En esta modalidad, la forma de sal del compuesto se forma en la composición bajo condiciones en donde se puede formar la sal de carboxilato, tal como en la presencia de carbonatos, como el carbonato cálcico. Esto puede ocurrir en la composición en sí misma si el fluido contiene compuestos formadores de sal o en la ubicación del contacto con las superficies, como se describe más abajo.

Un compuesto de la estructura (I) puede sintetizarse químicamente. La síntesis química de los compuestos representativos de la estructura (I) se describe en la sección de Ejemplos en la presente descripción mediante

101
103

métodos conocidos para una persona con experiencia en la técnica. Adicionalmente, se contempla que un compuesto de la estructura (I) puede sintetizarse mediante un microorganismo que usa una ruta enzimática que sea nativa del microorganismo
5 o desarrollado mediante ingeniería genética en el microorganismo. Puede usarse cualquiera de estas fuentes de compuestos de la estructura (I) en la presente composición.

La composición puede encontrarse en cualquier forma adecuada para introducirla en una ubicación de subsuperficie
10 o superficie que contiene superficies cubiertas de petróleo. Típicamente, la composición es un fluido a base de agua preparado con una fuente de agua, tal como agua de inyección. La concentración del compuesto de la estructura (I) en la composición acuosa se determina mediante la
15 actividad de liberación de petróleo del compuesto específico en uso. Por ejemplo, N-lauroilo-L-fenilglicina es eficaz a 1 mM y puede usarse en esa concentración, en tanto que NLA se usa a una concentración de 10 mM. Las personas con experiencia en la técnica pueden determinar fácilmente la
20 concentración eficaz para el compuesto específico en uso.

La composición puede contener componentes adicionales, tales como otros componentes que contribuyen a la recuperación de petróleo.

Superficies cubiertas de petróleo

El presente método permite la liberación de petróleo de superficies cubiertas de petróleo. Las superficies cubiertas de petróleo pueden ser cualquier superficie dura (que incluye una o más partículas) cubierta o contaminada con hidrocarburos de petróleo, con al menos 10 % del área cubierta por esos hidrocarburos. Los hidrocarburos pueden estar adheridos a esas superficies. Las superficies cubiertas de hidrocarburos pueden encontrarse en formaciones de subsuperficie, por ejemplo, en reservorios de petróleo, y pueden incluir roca, suelo, arena, arcillas, esquisto y mezclas de estos. Adicionalmente, las superficies cubiertas de hidrocarburos pueden incluir materiales que no están en la subsuperficie, que incluyen roca, arcilla, suelo, sedimentos, arena, barro, residuos de dragado de puertos, residuos de refinería y mezclas de estos. Adicionalmente, las superficies cubiertas de hidrocarburos pueden incluir ductos, tanques de petróleo y buques tanque, equipos de manejo de petróleo y cualquier otra maquinaria que pueda contaminarse con hidrocarburos.

Tratamiento de formaciones de superficie y de subsuperficie

En los métodos presentes, las superficies cubiertas de petróleo en una formación de superficie o subsuperficie están en contacto con una composición que comprende al menos un compuesto de la estructura (I). Típicamente, la formación de subsuperficie estará contenida dentro de un reservorio de

petróleo en un sitio de un pozo petrolero, que comprende, frecuentemente, un pozo de inyección y un pozo de producción.

Las superficies cubiertas de petróleo pueden contactarse mediante cualquier método de introducción conocido para una
5 persona con experiencia en la técnica. Para contactar superficies cubiertas de petróleo en un reservorio de petróleo, típicamente, se inyecta o bombea un fluido de la presente composición en un pozo. Los métodos de inyección y bombeo son comunes y conocidos en la técnica, y puede usarse
10 cualquier método adecuado (ver, por ejemplo, Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production, 2.º edición. N. J. Hyne, PennWell Corp. Tulsa, OK, Estados Unidos, Freethey, G.W., Naftz, D.L., Rowland, R.C., & Davis, J.A. (2002); y Deep aquifer remediation tools: Theory, design, and performance modeling, In: D.L. Naftz, S.J. Morrison, J.A. Davis, & C.C. Fuller (Eds.) (2002); y Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers, D. Naftz, S. Morrison, C. Fuller, & J. Davis (Eds.)
15 págs. 133-161, Amsterdam: Academic Press (2002)).

20 La inyección puede hacerse a través de uno o más pozos de inyección, que están en comunicación subterránea con uno o más pozos de producción de los cuales se recupera petróleo. La composición inyectada fluirá a un área que comprende superficies cubiertas de petróleo, y el fluido que contiene
25 petróleo liberado se recupera en el pozo de producción.

Alternativamente, la presente composición puede bombearse hacia un pozo de producción y dentro de la formación que contiene las superficies cubiertas de petróleo, seguido del flujo de retorno del fluido que contiene el petróleo liberado
5 que sale del pozo de producción (inyección alterna).

El contacto de las superficies cubiertas de petróleo en una formación de superficie puede lograrse mediante el bombeo de la presente composición a un sitio ambiental y para luego recolectar el fluido que contiene el petróleo liberado.

10 Recuperación de petróleo mejorada

La recuperación de petróleo mejorada desde un reservorio de petróleo puede incluir recuperación secundaria o terciaria de petróleo de hidrocarburos de formaciones de subsuperficie. Específicamente, se recuperan hidrocarburos que no se
15 recuperan fácilmente desde un pozo de producción mediante inundación con agua u otras técnicas tradicionales de recuperación secundaria de petróleo. Los métodos de recuperación primaria de petróleo que usan solamente las fuerzas naturales presentes en un reservorio de petróleo,
20 típicamente, obtienen tan solo una porción menor del petróleo original presente en los estratos que contienen petróleo de un reservorio. Los métodos de recuperación secundaria de petróleo, tales como inundación con agua, pueden mejorarse por medio del uso del presente método al fomentar la
25 liberación de petróleo de superficies cubiertas de petróleo a

108
AD7

través del contacto con una composición que incluye al menos un compuesto de la estructura (I). El petróleo liberado de las superficies cubiertas de petróleo puede recuperarse en agua de producción, tal como es el caso del petróleo obtenido
5 de los procesos de recuperación primaria y secundaria. El petróleo puede procesarse más aún mediante métodos de procesamiento de petróleo estándar para uso comercial.

Adicionalmente, el presente método puede usarse para mejorar la recuperación de petróleo de sitios ambientales de
10 superficie o de equipos con contaminación por hidrocarburos. El petróleo que no es recuperable por los métodos estándar puede liberarse de superficies cubiertas de hidrocarburo para remediar sitios ambientales o equipos por medio del uso del presente método. El petróleo liberado se recupera y puede
15 reciclarse o prepararse para disponer de él como residuo.

EJEMPLOS

La presente invención se define más detalladamente a través de los siguientes ejemplos. Debe entenderse que si
20 bien estos ejemplos indican modalidades preferidas de la invención, estos se proporcionan con fines ilustrativos únicamente. A partir de la descripción anterior y de estos ejemplos, una persona con experiencia en la técnica puede determinar las características esenciales de esta invención
25 y, sin apartarse del espíritu ni del alcance de ella, puede

introducir varios cambios y modificaciones en la invención para adaptarla a los diversos usos y condiciones.

Abreviaturas adicionales que se usan en los Ejemplos

El significado de las abreviaturas es como sigue: "hr" significa hora(s); "ml" significa mililitro(s); "°C" significa grados Celsius; "mg" significa miligramo(s); "mm" significa milímetro(s); "g" significa gramo(s); "CG" significa cromatografía de gas; "g de petróleo/g de fluido total" significa gramo de petróleo por gramo de fluido total; "ppm" significa partes por millón; "mM" significa milimolar; "%" significa por ciento; "min" significa minuto(s); "ml/min" significa mililitro por minuto; "µg/l" significa microgramo por litro; "nM" significa nanomolar; "µM" significa micromolar, "Et₃N" significa trietilamina, "Et₂O" significa éter dietílico, "EtOAc" significa acetato de etilo, "NLA" significa N-lauroil-L-alanina, "SIB" significa salmuera simulada, "MHz" significa megahertz, "δ" significa partes por millón, "t" significa triplete, "H" significa protones, "m" significa multiplete, "J" significa constante de acoplamiento, "q" significa cuarteto, "mN/m" significa milinewtons por metro, "OD" significa diámetro externo.

Métodos Generales

A menos que se especifique de cualquier otra forma, los aminoácidos y otros reactivos se compraron en Sigma-Aldrich

(St. Louis, MO). Se compró K_2CO_3 en EMD Chemicals (Gibbstown, NJ). Se compraron L-metionina, L-tirosina, 2-metilalanina y 3-ácido aminobutanoico en Acros Organics (Morris Plains, NJ). Se compraron L-fenilglicina, L-ter-leucina, L-norvalina y L-2-ácido aminobutírico en Alfa Aesar (Ward Hill, MA). Se compró N-lauroil-L-serina en Wilshire Technologies (Princeton, NJ).

Síntesis de aminoácidos de N-lauroilo

Método general de acilación:

Se cargó un matraz de fondo redondeado con un aminoácido (1,0 equiv.) y K_2CO_3 (430 mg/mmol), y se disolvió en agua. La solución se enfrió a 0 °C. Se añadió por goteo una solución de cloruro de lauroilo (1,0 equiv.) en acetona a la solución enfriada. Después, de completar la adición, se dejó calentar la mezcla de reacción a temperatura ambiente en el transcurso de 3 horas. Después, se eliminó la mayor parte de la acetona bajo presión reducida, y la solución restante se acidificó con HCl concentrado a pH = 1. El precipitado blanco que se formó se recolectó por medio del uso de filtración de vacío con H_2O 3x, y se secó. Si no se observó precipitado, la capa acuosa acidificada se extrajo por medio del uso de EtOAc o Et_2O (3x), las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, y la muestra se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. El solvente se eliminó bajo presión reducida con el fin de proporcionar el producto crudo.

Método de purificación 1:

El residuo se purificó mediante cromatografía en columna rápida (4:1 EtOAc/hex → 10 % MeOH/CHCl₃; controlada mediante TLC por medio del uso de verde de bromocresol) para proporcionar el producto.

Método de purificación 2:

El producto crudo se recrystalizó dos veces a partir de tolueno caliente.

Síntesis de sales sódicas de aminoácidos de N-lauroilo

El aminoácido de N-lauroilo (1,0 equiv.) se disolvió en etanol. Se añadió hidróxido de sodio (1,0 equiv., disuelto en etanol) a la solución. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante al menos 30 minutos. Se eliminó el etanol bajo presión reducida, y el producto se lavó con hexano (3×) para eliminar cualquier rastro de residuos de etanol.

Sal sódica de N-lauroil-L-alanina (NLA): Se preparó el ácido como se describió en el Método general de acilación con L-alanina como aminoácido, y el producto resultante fue un sólido blanco (5,17 g, 85 %). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente y rindió 5,17 g (78 % en 2 etapas). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0,97 (t, J = 6,4 Hz, 3H), 1,35-1,44 (m, 19H), 1,69 (m, 2H), 2,35 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 2,24 (q, J = 7,2 & 14,4 Hz, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-L-leucina: Se preparó el ácido como se describió en el Método general de acilación con L-

leucina como aminoácido, y el producto resultante fue un sólido blanco (3,82 g, 80 %). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente y rindió 3,74 g (73 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,86 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H), 0,92 (d, $J = 5,8$ Hz, 3H), 0,95 (d, $J = 5,8$ Hz, 3H), 1,28 (br s, 16H), 1,65 (m, 5H), 2,30 (m, 2H), 4,23 (m, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-L-valina (NLV): Se preparó el ácido como se describió en el Método general de acilación con L-valina como aminoácido, y el producto resultante fue un sólido blanco (4,56 g, 89 %). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente y rindió 4,9 g (77 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,85-0,90 (m, 6H), 0,94 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H), 1,28 (br s, 16H), 1,63 (m, 2H), 2,19 (m, 1H), 2,26-2,40 (m, 2H), 4,16 (d, $J = 5,1$ Hz, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-L-fenilalanina (NLP): Se preparó el ácido como se describió en el Método general de acilación con L-fenilalanina como aminoácido, y el producto resultante fue un sólido blanco (3,76 g, 90 %). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente y rindió 4,0 g (83 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,82-1,51 (m, 21H), 2,04 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H), 2,81 (dd, $J = 9,5$ & 13,7 Hz, 1H), 3,19 (dd, $J = 3,2$ & 14,7 Hz, 1H), 4,45 (dd, $J = 4,1$ & 9,8 Hz, 1H), 7,01 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,10-7,17 (m, 4H).

Sal sódica de N-lauroil-N-metilo-L-alanina: Se cargó N-metil-L-alanina (1,0 g, 9,7 mmol) en un matraz con fondo

redondeado de 250 ml bajo N_2 y se disolvió en DMF anhidro (20 ml), seguido de la adición de Et_3N (1,48 ml, 10,7 mmol). La reacción se enfrió a 0 °C y se añadió cloruro de lauroilo (2,2 ml, 9,7 mmol) por goteo con una jeringa. Se dejó que la
5 reacción alcance temperatura ambiente y se agitó durante 5 horas. Al finalizar, la reacción se inactivó mediante la adición de H_2O (30 mL) y el pH se ajustó con HCl concentrado hasta alcanzar pH = 3. La capa acuosa se extrajo con Et_2O (5×). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera,
10 se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro y se concentraron a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna rápida (7:3 EtOAc/hex → 10 % MeOH/ CH_2Cl_2), seguido de recristalización a partir de hexano para proporcionar el ácido (0,25 g, 9 %). La sal sódica se preparó como se describió
15 anteriormente y rindió 0,25 g (9 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O ; mezcla de rotámetros) δ 0,97 (t, J = 6,0 Hz, 3H), 1,31-1,50 (m, 19H), 1,68 (br s, 2H), 2,39-2,61 (m, 2H), 2,86 y 3,04 (2s, 3H), 4,51 y 4,99 (2q, J = 8,0 & 14,0 Hz, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-L-serina: Se compró N-lauroil-
20 L-serina en Wilshire Technologies (Princeton, NJ). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente y rindió 0,47 g (93 % en etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,88 (br t, J = 6,6 Hz, 3H), 1,29 (br s, 16H), 1,61 (m, 2H), 2,31 (t, J = 8,1 Hz, 2H), 3,77- 3,88 (m, 2H), 4,26 (t, J = 4,4 Hz, 1H).

114
113

Sal sódica de N-lauroil-DL-alanina. Se preparó el ácido como se describió en el Método general de acilación con DL-alanina como aminoácido, y se purificó como se describió en el Método de purificación 1 para proporcionar el producto
5 como un sólido blanco (4,08 g, 67 %). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente y rindió 4,41 g (67 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,88 (t, J = 6,8 Hz, 3H), 1,23-1,36 (m, 19H), 1,62 (m, 2H), 2,27 (t, J = 8,0 Hz, 2H), 4,17 (q, J = 8,0 & 14,8 Hz, 1H).

10 **Sal sódica de N-lauroil-D-alanina:** Se preparó N-lauroil-D-alanina de acuerdo con el Método general de acilación con D-alanina como aminoácido y el Método de purificación 1 (sólido blanco, 1,42 g, 54 %). La sal se preparó según lo descrito (1,28 g, 44 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ
15 0,95 (t, J = 6,9 Hz, 3H), 1,30-1,44 (m, 19H), 1,68 (m, 2H), 2,30 (t, J = 8,1 Hz, 2H), 4,23 (q, J = 6,3 & 14,4 Hz, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-L-prolina: Se preparó N-lauroil-L-prolina de acuerdo con el Método general de acilación con L-prolina como aminoácido y el Método de purificación 1
20 (sólido blanco, 1,52 g, 59 %). La sal se preparó según lo descrito (1,50 g, 52 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O , mezcla de rotámeros) δ 0,93-1,00 (m, 3H), 1,37 (br s, 16H), 1,67 (m, 2H), 1,91-2,50 (m, 6H), 3,53 (m, 1H), 3,62 y 3,79 (2m, 1H), 4,33 y 4,36 (2dd, J = 3,4 & 8,4 Hz, 1H).

1CS
AAA

Sal sódica de N-lauroil-L-triptofano: Se preparó N-lauroil-L-triptofano de acuerdo con el Método general de acilación con L-triptofano como aminoácido y el Método de purificación 1 (sólido blanco-crema, 1,05 g, 56 %). La sal
5 se preparó según lo descrito (1,11 g, 56 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,60-1,45 (m, 21H), 1,59 (m, 1H), 1,68 (m 1H), 3,00 (br s, 2H), 4,40 (t, $J = 5,4$ Hz, 1H), 6,80 (m, 2H), 6,89-6,96 (m, 2H), 7,25 (d, $J = 6,9$ Hz, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-L-isoleucina: Se preparó N-lauroil-L-isoleucina de acuerdo con el Método general de
10 acilación con L-isoleucina como aminoácido y el Método de purificación 1 (sólido blanco, 1,40 g, 59 %). La sal se preparó como se describió anteriormente (blanca sólida, 1,50 g, 59 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,75-0,90 (m, 9H), 1,08 (m,
15 1H), 1,21 (br s, 16H), 1,38 (m, 1H) 1,47-1,65 (m, 2H), 1,86 (m, 1H), 2,18-2,34 (m, 2H), 4,12 (d, $J = 5,60$ Hz, 1H).

Sal sódica N-lauroil-L-metionina: Se preparó N-lauroil-L-metionina de acuerdo con el Método general de acilación con L-metionina como aminoácido y el Método de purificación
20 1 (sólido blanco, 1,19 g, 54 %). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente (blanca sólida, 0,65 g, 27 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,81 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 1,22 (br s, 16H), 1,56 (m, 2H), 1,90 (m, 1H), 2,02-2,12 (m, 4H), 2,21-2,31 (m, 2H), 2,40-2,54 (m, 2H), 4,25 (dd, $J =$
25 4,0 & 9,0 Hz, 1H).

116
HHS

Sal sódica de N-lauroil-L(4-dodecanoiloxi)-tirosina: Se preparó N-lauroil-L(4-dodecanoiloxi)-tirosina de acuerdo con el Método general de acilación con L-tirosina como aminoácido y el Método de purificación 1 (sólido blanco, 0,44 g, 15 %).

5 La sal se preparó como se describió anteriormente (blanca sólida, 0,23 g, 7,4 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 0,90 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H), 1,29 (m, 28H), 1,47-1,55 (m, 2H), 1,56-1,63 (m, 2H), 2,13 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 2,30 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 2,87 (dd, $J = 7,3$ & 13,8 Hz, 1H), 3,10 (dd, $J =$
10 4,9 & 13,9 Hz, 1H), 4,47 (q, $J = 4,8$ & 7,2 Hz, 1H), 6,64 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,91 (d, $J = 8,65$ Hz, 2H).

Sal sódica de N-lauroil-2-metilalanina: Se preparó N-lauroil-2-metilalanina de acuerdo con el Método general de acilación con 2-metilalanina como aminoácido y el Método de
15 purificación 2 (sólido blanco, 0,77 g, 28 %). La sal se preparó como se describió anteriormente (blanca sólida, 0,75 g, 28 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 0,93 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H), 1,25-1,40 (m, 16H), 1,53 (s, 6H), 1,62 (m, 2H), 2,19 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H).

20 **Sal sódica de N-lauroil-DL-3-aminobutanoato:** Se preparó N-lauroil-DL-3-aminobutanoato de acuerdo con el Método general de acilación con 3-ácido aminobutanoico como aminoácido y el Método de purificación 2 (sólido blanco, 1,81 g, 65 %). La sal se preparó como se describió anteriormente (blanca sólida,
25 1,94 g, 65 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,87 (t, J

117
116

= 6,9 Hz, 3H), 1,17 (d, $J = 6,5$ Hz, 3H), 1,24 (br s, 16H), 1,59 (m, 2H), 2,20 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 2,28 (dd, $J = 8,4$ & 14,1 Hz, 1H), 2,47 (dd, $J = 5,9$ & 14,1 Hz, 1H), 4,16 (m, 1H).

Sal sódica N-lauroil-L-norvalina: Se preparó N-lauroil-L-norvalina de acuerdo con el Método general de acilación con L-norvalina como aminoácido y el Método de purificación 2 (sólido blanco, 2,08 g, 81 %). La sal se preparó como se describió anteriormente (2,22 g, 81 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,87 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H), 0,92 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H), 1,21-1,44 (m, 18H), 1,52-1,71 (m, 3H), 1,78 (m, 1H), 2,23-2,37 (m, 2H), 4,19 (dd, $J = 4,2$ & 9,2 Hz, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-L-ter-leucina: Se preparó N-lauroil-L-ter-leucina de acuerdo con el Método general de acilación con L-ter-leucina como aminoácido y el Método de purificación 1 (sólido blanco, 1,39 g, 63 %). La sal se preparó como se describió anteriormente (1,47 g, 63 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 0,92 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H), 1,02 (s, 9H), 1,24-1,43 (m, 16H), 1,58-1,72 (m, 2H), 2,20-2,35 (m, 2H) 4,23 (s, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-L-fenilglicina: Se preparó N-lauroil-L-fenilglicina de acuerdo con el Método general de acilación con L-fenilglicina como aminoácido y el Método de purificación 1 (sólido blanco, 1,09 g, 50 %). La sal se preparó como se describió anteriormente (1,13 g, 50 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,67 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H),

0,97-1,18 (m, 16H), 1,32-1,45 (m, 2H), 2,03-2,21 (m, 2H),
5,11-5,14 (m, 1H), 7,12-7,19 (m, 1H), 7,22 (t, $J = 7,9$ Hz,
2H), 7,27 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H).

Sal sódica de N-lauroil-L2-aminobutirato: Se preparó N-
5 lauroil-L-2-ácido aminobutírico de acuerdo con el Método
general de acilación con 2-ácido aminobutírico usado como
aminoácido y el Método de purificación 2 (sólido blanco
0,45 g, 16 %). La sal se preparó como se describió
anteriormente (0,46 g, 16 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz,
10 D_2O) δ 0,96 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 1,00 (t, $J = 7,6$ Hz, 3H),
1,31-1,45 (m, 16H), 1,65-1,82 (m, 3H), 1,85-1,96 (m, 1H),
2,32-2,44 (m, 2H), 4,2 (dd, $J = 4,8$ & 8,0 Hz, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-4-metil-L-leucina: Se preparó el
ácido como se describió en el Método general de acilación con
15 L- β -t-butilalanina como aminoácido, y se purificó como se
describió en el Método de purificación 1 para proporcionar el
producto como un sólido blanco (1,07 g, 47 %). La sal sódica
se preparó como se describió anteriormente y rindió 1,15 g
(47 % en 2 etapas). ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 0,87 (t, $J =$
20 7,1 Hz, 3H), 0,97 (s, 9H), 1,26 (m, 16H), 1,50-1,70 (m, 3H),
1,78 (dd, $J = 2,1$ & 14,6 Hz, 1H), 2,20-2,36 (m, 2H), 4,24
(dd, $J = 2,2$ & 10,0 Hz, 1H).

Sal sódica de N-lauroil-DL-3,3-difenilalanina: Se
preparó el ácido como se describió en el Método general de
25 acilación con DL- β - β -difenilalanina como aminoácido, y se

purificó como se describió en el Método de purificación 2 para proporcionar el producto como un sólido blanco (0,66 g, 38 %). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente y rindió 0,42 g (23 % en 2 etapas). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0,81 (m, 2H), 0,89-1,08 (m, 7H), 1,09-1,39 (m, 12H), 1,97-2,13 (m, 2H), 4,54 (d, J = 8,9 Hz, 1H), 5,20 (d, J = 8,9 Hz, 1H), 7,00 (t, J = 7,3 Hz, 1H), 7,10 (t, J = 8,0 Hz, 2H), 7,15 (t, J = 7,01, 1H), 7,23 (t, J = 7,68 Hz, 2H), 7,27 (d, J = 7,68 Hz, 2H), 7,36 (d, J = 7,68 Hz, 2H).

10 **Sal sódica de N-lauroil-DL-3-aminoisobutirato:** Se preparó el ácido como se describió en el Método general de acilación con 3-ácido aminoisobutírico como aminoácido, y se purificó como se describió en el Método de purificación 2 para proporcionar el producto como un sólido blanco (2,33 g, 15 84 %). La sal sódica se preparó como se describió anteriormente y rindió 1,67 g (56 % en 2 etapas). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 0,87 (t, J = 7,0 Hz, 3H), 1,09 (d, J = 7,1 Hz, 3H), 1,22-1,33 (m, 16H), 1,59 (m, 2H), 2,23 (t, J = 7,9 Hz, 2H), 2,45-2,55 (m, 1H) 3,20 (dd, J = 7,9 & 13,4 Hz, 20 1H), 3,34 (dd, J = 6,4 & 13,4 Hz, 1H).

Métodos analíticos

Medir el potencial de compuestos para la liberación de petróleo de partículas de arena.

Con el fin de analizar compuestos de prueba para la 25 capacidad de liberar petróleo a partir de medio de sílice no

poroso, se desarrolló una prueba de placa de microtitulación. La prueba, denominada prueba LOOS (por sus siglas en inglés, Menos petróleo en la arena), mide la capacidad de un compuesto de prueba para liberar petróleo de arena saturada con petróleo mediante la medición de la arena liberada de la mezcla de petróleo/arena. Se secó arena esterilizada en autoclave, obtenida de la formación de Schrader Bluff en la Unidad de Milne Point de North Slope de Alaska, mediante vacío, a 160 °C, durante 48 h. Después, se secaron veinte gramos de arena seca con 5 ml de petróleo crudo desgasificado, esterilizado en autoclave, obtenido de un reservorio de petróleo de la Unidad de Milne Point de North Slope de Alaska o del yacimiento Wainwright de la Provincia de Alberta, Canadá. Después, se dejó envejecer la arena cubierta de petróleo anaeróbicamente a temperatura ambiente, en una cámara anaeróbica (Coy Laboratories Products, Inc., Grass Lake, MI; mezcla de gas: 5 % de hidrógeno, 10 % de dióxido de carbono y 85 % de nitrógeno), durante al menos una semana. Las pruebas de placa de microtitulación se configuraron y analizaron en una cámara anaeróbica. Específicamente, se añadieron 2 ml de muestra de prueba que contiene el compuesto en cada placa de microtitulación de 12 pocillos (placas de 12 pocillos Falcon Multiwell, núm. 353225, Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ). Los pocillos de control contenían 2 ml de medio de muestra solamente. Después, se añadieron aproximadamente 40 mg de

121
120

arena cubierta de petróleo en el centro de cada pocillo. Las muestras se controlaron a lo largo del tiempo para determinar la liberación y la acumulación de arena "libre" acumulada en el fondo de los pocillos. Se midió el diámetro aproximado (en milímetros) del total acumulado de arena liberada en cada muestra. Un puntaje de 3 mm y más indica el potencial del compuesto para liberar petróleo del medio de sílice no poroso.

Ejemplo 1

10 Medición del potencial para liberar petróleo de derivados de aminoácidos de N-lauroilo

Se comparó la capacidad para liberar petróleo de N-lauroil-L-alanina (NLA) y otros derivados de aminoácidos de lauroilo, que se sintetizaron como se describió anteriormente en Métodos generales. Se diluyeron compuestos a 1 mM y 10 mM en SIB (198 mM NaCl, 1 mM MgCl₂, 1,8 mM CaCl₂, 1,2 mM KCl, 16 mM NaHCO₃, 0,05 mM SrCl₂, 0,13 mM BaCl₂, 0,14 mM LiCl) y se analizaron mediante pruebas LOOS, como se describió en la sección Métodos generales. Los controles fueron con SIB solamente. La salinidad de SIB, medida por refractometría, fue de 1,3 %.

Las Figuras 1-4 muestran los resultados de los experimentos. Como se ilustra en la Figura 1, una solución de a 10 mM de NLA pudo liberar petróleo de la arena, con un diámetro de arena liberada de 8 mm después de 2 días. Otros derivados de

122

aminoácidos de lauroilo liberaron petróleo tan bien como NLA o aún mejor. Con N-lauroil-L-fenilalanina a 10 mM, el diámetro de la arena fue de 9 mm en 2 días. N-lauroil-L-valina también liberó petróleo a la concentración más baja de 1 mM. No se liberó arena (0 en un gráfico) en los controles.

En otro experimento mostrado en la Figura 2, NLA fue activo, con algo de actividad a 1 mM de concentración. N-lauroil-L-serina, N-lauroil-2-metilalanina y N-lauroil-DL-alanina también presentaron actividad de liberación de petróleo a 10 mM de concentración, con algo de actividad de N-lauroil-2-metilalanina a 1 mM.

En otro experimento mostrado en las Figuras 3A y B, se comprobó que los siguientes compuestos adicionales eran eficaces para liberar petróleo: N-lauroil-D-alanina, N-lauroil-DL-3-aminobutanoato, N-lauroil-L-metionina, N-lauroil-L-prolina, N-lauroil-L-triptófano y N-lauroil-L-(4-dodecanoiloxi)-tirosina. La repetición de pruebas de NLA y N-lauroil-2-metilalanina confirmaron su actividad.

En otro experimento mostrado en la Figura 4, se comprobó que los siguientes compuestos adicionales eran eficaces para liberar petróleo: N-lauroil-L-fenilglicina, N-lauroil-L-ter-leucina, N-lauroil-L-norvalina y N-lauroil-L-2-aminobutirato. Además, los cuatro compuestos liberaron petróleo a la concentración más baja de 1 mM. La actividad de NLA también se repitió en este experimento.

En todas las pruebas en donde se liberó petróleo, no se observó la presencia de mancha de petróleo sobre la solución. La arena se liberó y el petróleo formó bolas, lo que indica que la arena se volvió más humedecida con agua y menos humedecida con petróleo, sin la solubilización del petróleo.

Ejemplo 2

Medición de la actividad de liberación de petróleo de aminoácidos de N-lauroilo en concentraciones de sal más altas

Se probó la capacidad para liberar petróleo de NLA y algunos derivados de aminoácidos de lauroilo en la presencia de altas concentraciones de sal.

Las pruebas LOOS se llevaron a cabo como se describió en Métodos generales. Se diluyeron NLA, N-lauroil-L-valina y N-lauroil-L-fenilalanina a 10 mM en SIB. Se añadió una sal adicional a cada muestra de prueba diferente para llevar la concentración final a 924 mM para NaCl, 7,4 mM para MgCl₂ o 10,9 mM para CaCl₂. Una muestra identificada como "ninguna" no tenía ninguna sal extra añadida, pero contenía los niveles que ya estaban presentes en SIB. Una muestra de "Todas las sales" tenía las tres sales añadidas a las respectivas concentraciones aumentadas indicadas anteriormente.

Los resultados que aparecen en la Figura 5 muestran que NLA y N-lauroil-L-valina pudieron liberar petróleo en las

124
173

concentraciones más altas de sales de NaCl y $MgCl_2$, así como la mezcla de Todas las sales, en tanto que N-lauroil-L-fenilalanina no lo logró.

5 Ejemplo 3

Medición de la liberación de petróleo de sellos de arena

Prueba gravimétrica para medir la liberación de petróleo en una columna con sello de arena

Se evaluó la aplicación potencial de NLA para una
10 recuperación de petróleo mejorada mediante el empleo de la técnica de sello de arena. Esto se hizo con un aparato de sello de arena empaquetado al vacío de Teflon® desarrollado internamente. Con un tubo termoencogido de Teflon (McMaster-Carr, Dayton NJ), de 1,27 cm (0,5 pulg) de diámetro externo y
15 17,78 cm (7 pulg) de longitud, se unió un accesorio de entrada de aluminio con una junta tórica de Viton® a un extremo del tubo por calor con una pistola de calor. Se añadió arena estéril de Milne Point, Alaska, a la columna, que sometió a vibración con una grabadora para hacer bajar la
20 arena y que se libere el aire encerrado. Se unió un segundo accesorio de entrada de aluminio con una junta tórica de Viton® al otro extremo del tubo y se selló con una pistola de calor. Después, se colocó este sello de arena en un horno a 275 °C durante 7 min para que se caliente en forma pareja y
25 encoger el empaquetado. Se retiró el sello de arena y se dejó

125
24

enfriar a temperatura ambiente. Se instaló un segundo tubo termoencogido de Teflon® sobre el sello de arena original y se calentó en el horno como se describió anteriormente. Después de que se enfrió el sello de arena de capa doble, se
5 colocó una abrazadera para manguera al sello, en el empaquetado exterior, sobre la junta tórica y se ajustó.

Se montó el sello de arena verticalmente y se aseguró a una balanza. El peso del sello de arena se registró continuamente a lo largo del tiempo. El sello de arena se
10 inundó con cuatro volúmenes de poros (60 ml cada uno) de agua de inyección esterilizada del yacimiento de Wainwright (Alberta, Canadá) a 10 ml/h mediante una bomba de jeringa y una jeringa de polipropileno de plástico estéril de 60 ml (Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ). El sello de arena se inundó,
15 después, con dos volúmenes de poros de petróleo crudo esterilizado en autoclave anaeróbico del yacimiento, de Wainwright (Alberta, Canadá) a 10 ml/h para lograr una saturación de agua irreducible. Después, se envejeció el petróleo crudo en la arena durante tres semanas a temperatura
20 ambiente. Con el fin de determinar una curva de control de liberación del petróleo, se bombeó aproximadamente un volumen de poros (aproximadamente 60 ml de volumen de fluido por cada volumen de poro) de agua de inyección esterilizada con filtro, en el sello, a 10 ml/h, seguido de un período de encierro de 5
25 días; después, se cargó un segundo volumen de poros. Se

controló el cambio de peso del sello de arena saturado durante esta inundación con agua, y esto se muestra en la Figura 6 como inundación de control. Después, se volvió a cargar la columna de petróleo con un volumen de poro de petróleo crudo antes de

5 cargarla con aproximadamente un volumen de poro de 10 mL de NLA en SIB a 10 mL/h. El sello de arena se encerró durante cinco días. Después del encierro, se inundó la columna con un volumen de poro de agua de inyección estéril anaeróbica a 10 mL/h. Se controló el cambio de peso durante la carga de solución de NLA

10 y la inundación después del encierro. Como se graficó en la Figura 6, la muestra de NLA mostró una diferencia de peso, en comparación con el control, después de cargar aproximadamente 1,8 volúmenes de poro de aproximadamente 0,5 g. El cambio en la saturación del petróleo es una función de cambio en el peso del

15 sello de arena; cuanto mayor es el peso, menor es la presencia de petróleo residual en el sello de arena.

(cambio de peso del sello de arena/volumen de poro)/(densidad del petróleo-densidad del agua)

20

Así, un cambio en el peso de 0,5 g (volumen de poro = 60 mL, densidad del agua = 1,0 g/cm³, densidad del petróleo = 0,93 g/cm³) se traduce en una reducción de la saturación de petróleo residual de aproximadamente 10 %, lo que indica

126
175

que la presencia de NLA resultó en un liberación de petróleo adicional.

Ejemplo 4

5 Mediciones de tensión interfacial de NLA

Se midió la tensión interfacial (IFT) entre el hexadecano y SIB que contenía NLA, o SIB sola, por el método de gota pendiente invertida con un goniómetro Modelo 500 con el programa informático DROPimage Advanced (Rame-Hart
10 Instrument Co., Netcong, NJ), de acuerdo con el protocolo del proveedor. Se diluyó NLA a 0,1 % (3,4 mM) y 0,01 % (0,34 mM) en SIB. Se usó hexadecano como la fase de gota orgánica. Se midió la IFT cada 5 minutos durante 15 minutos.

La Figura 7 muestra la IFT medida después de 15 minutos
15 para las dos diluciones de NLA y SIB sola. A la concentración de 0,1 %, la IFT disminuyó menos de 5 veces en comparación con el medio de SIB sola, lo que indica que NLA tiene solamente un efecto mínimo en la disminución de la tensión interfacial entre las fases acuosa y de hidrocarburo.

20

Ejemplo 5

Mediciones de tensión superficial de aminoácidos de N-lauroilo

Se midieron las tensiones superficiales entre una placa de platino y las soluciones de NLA, N-lauroil -L-leucina, N-
25 lauroil-L-valina y N-lauroil-L-fenilalanina por el método de

128
127
126

placa de Wilhelmy con un tensiómetro Kruss K11, con una placa PL21 Pt (Kruss, Hamburgo, Alemania), de acuerdo con el protocolo del proveedor. Las muestras se diluyeron en SIB a 0,01 mM, 0,1 mM, 1,0 mM, 10,0 mM y 100,0 mM de concentración para las mediciones.

Los resultados se muestran en la Figura 8. Las tensiones superficiales disminuyeron a aproximadamente 30 mN/m para los cuatro compuestos probados, con una caída de NLA a la velocidad menor y de N-lauroil-L-fenilalanina a la velocidad mayor. Los resultados mostraron que la CMC de estos compuestos se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a 10 mM, con la CMC de N-lauroil-L-fenilalanina ligeramente más baja que la de NLA.

15 Ejemplo 6

Medición del potencial para liberar petróleo de derivados de aminoácidos de N-lauroilo adicionales

Se comparó la capacidad para liberar petróleo de derivados de aminoácidos de lauroilo adicionales, que se sintetizaron como se describió anteriormente en Métodos generales y como se describió en el Ejemplo 1.

Se comprobó que los siguientes compuestos adicionales eran eficaces para liberar petróleo a 10 mM de concentración: N-lauroil-4-metil -L-leucina y N-lauroil-Dl-3,3-difenilalanina, como se ilustra en la Figura 9.

129
#28

En otro experimento mostrado en la Figura 10, NLA fue activo y se comprobó además que un compuesto adicional, N-lauroil-DL-3-aminoisobutirato, fue eficaz para liberar petróleo a 10 mM de concentración.

- 5 Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

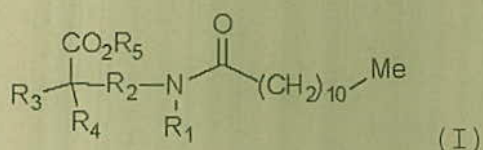
Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un método para mejorar la recuperación de petróleo de una superficie cubierta de petróleo; el método comprende:

- a) proporcionar una composición acuosa que comprende al menos un compuesto de la siguiente estructura:

10



en donde:

15

R_1 es H, CH_3 , o es parte de un anillo heterocíclico $(-\text{CH}_2-)_n$, en donde $n = 3, 4$ o 5 y el anillo está directamente conectado al resto de la estructura en R_4 ,

20

R_2 es un grupo alquilo $(-\text{CH}_2-)_n$, en donde $n = 0$ o 1 ; o $(-\text{CHCH}_3-)_n$, en donde $n = 1$;

R_3 y R_4 son, independientemente, H, un alquilo de cadena recta o un grupo alquilo de cadena ramificada con 1 a 5 átomos de carbono, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, un grupo cicloalquilo, un grupo

130
129

138

5

cicloalquilo sustituido, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilo sustituido, un grupo fenilo, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, en donde Ph es fenilo, $-\text{CH}(\text{Ph})\text{Ph}$; un heterociclo; un heterociclo sustituido; o es parte de un anillo heterocíclico $(-\text{CH}_2-)_n$, en donde $n = 3, 4$ o 5 y está directamente conectado al resto de la estructura en R_1 ; y

10

R_5 es un catión monovalente o H; y

b) contactar una superficie cubierta de petróleo con una composición de (a);

en donde el petróleo se libera de la superficie cubierta de petróleo y se recupera.

15

2. El método de la reivindicación 1, en donde R_3 es

H o CH_3 .

3. El método de la reivindicación 1, en donde R_3 y

R_4 están ambos sin cargar.

4. El método de la reivindicación 1, en donde R_5 es

un catión de metal alcalino.

20

5. El método de la reivindicación 4, en donde el

catión de metal alcalino es Na^+ o K^+ .

6. El método de la reivindicación 1, en donde la

composición acuosa comprende agua de inyección.

7. El método de la reivindicación 1, en donde la superficie cubierta de petróleo es una formación de superficie o subsuperficie.

8. El método de la reivindicación 7, en donde la
5 formación de subsuperficie es un reservorio de petróleo.

9. El método de la reivindicación 1, en donde la superficie cubierta de petróleo se selecciona del grupo que consiste en roca, suelo, arena, esquisto, arcilla, sedimento, barro, residuos de dragado de puertos, residuos
10 de refinería y mezclas de estos.

10. El método de la reivindicación 1, en donde la superficie cubierta de petróleo se selecciona del grupo que consiste en ductos, tanques de petróleo y buques tanque y equipos de manejo de petróleo.

15 11. Una composición acuosa que comprende al menos un compuesto de la estructura de la reivindicación 1 y agua de inyección.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se comprobó que compuestos químicos que son aminoácidos de N-lauroilo o sus derivados tienen actividad de liberación de petróleo. Las soluciones que contienen estos compuestos
5 pueden introducirse en reservorios de petróleo o sitios con superficies contaminadas con petróleo para liberar petróleo de superficies cubiertas de petróleo. El petróleo liberado puede recuperarse para procesamiento adicional o para disponer de él como residuo.

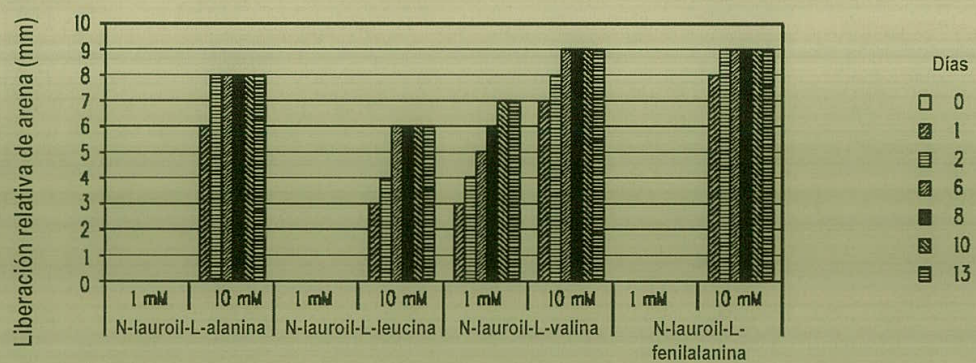


FIG. 1

13

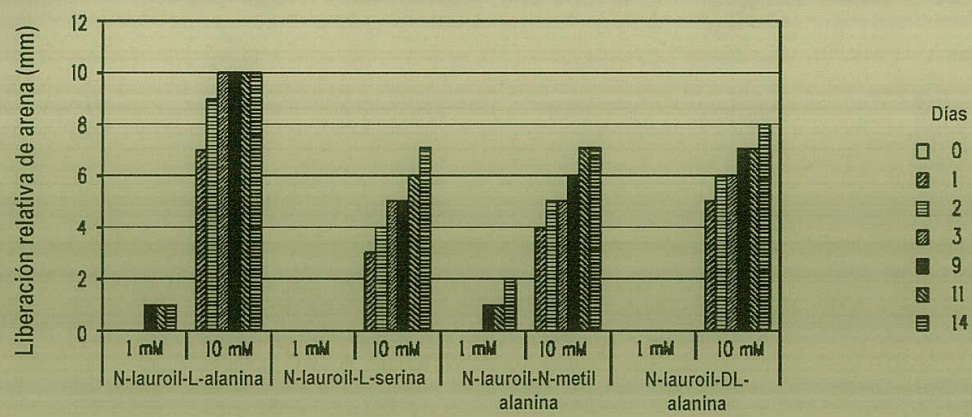


FIG. 2

13/2

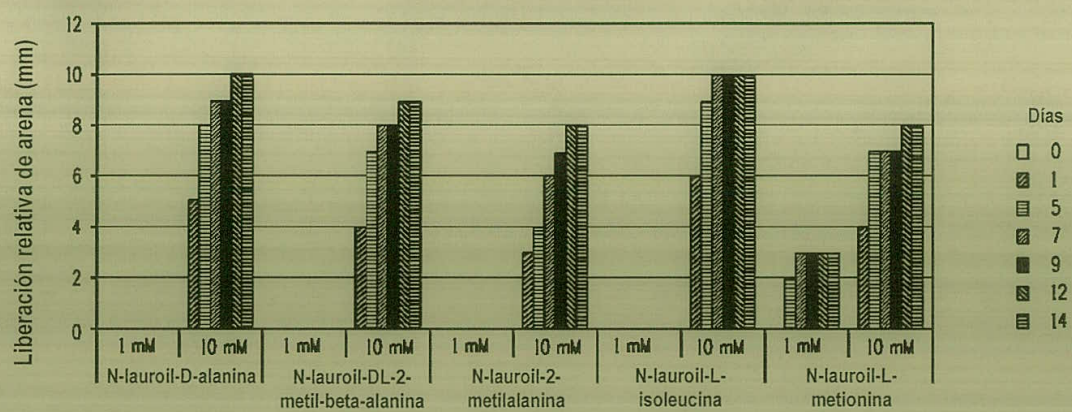


FIG. 3A

3/11

3/11

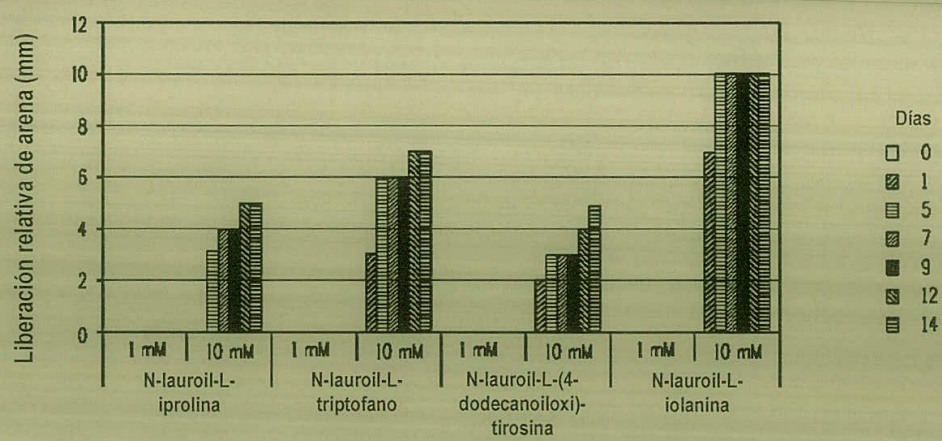


FIG. 3B

76/13

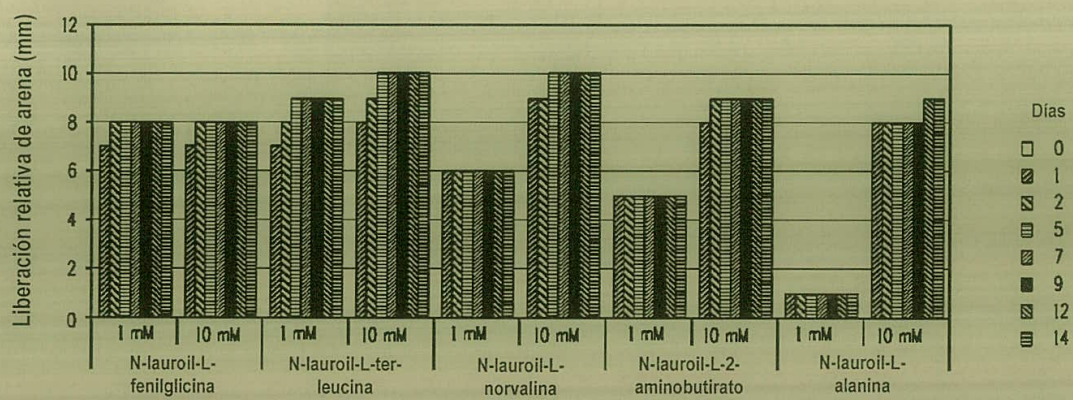


FIG. 4

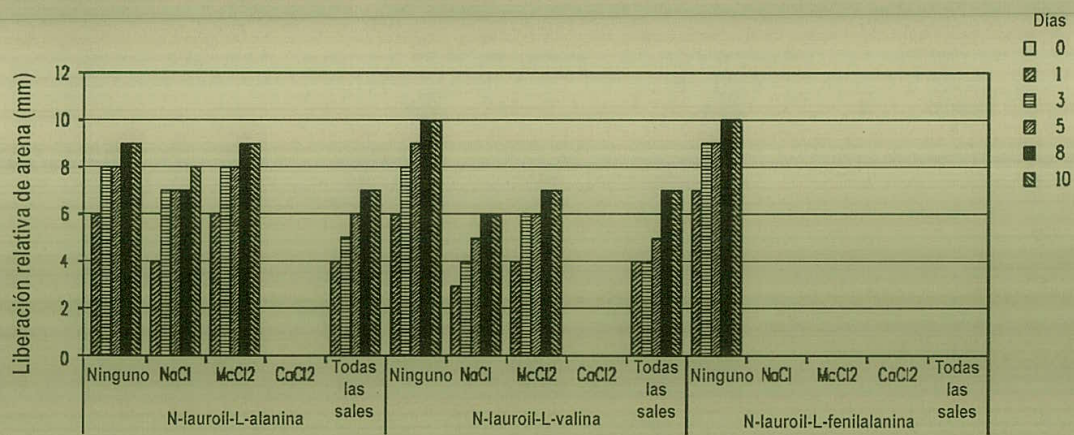


FIG. 5

136

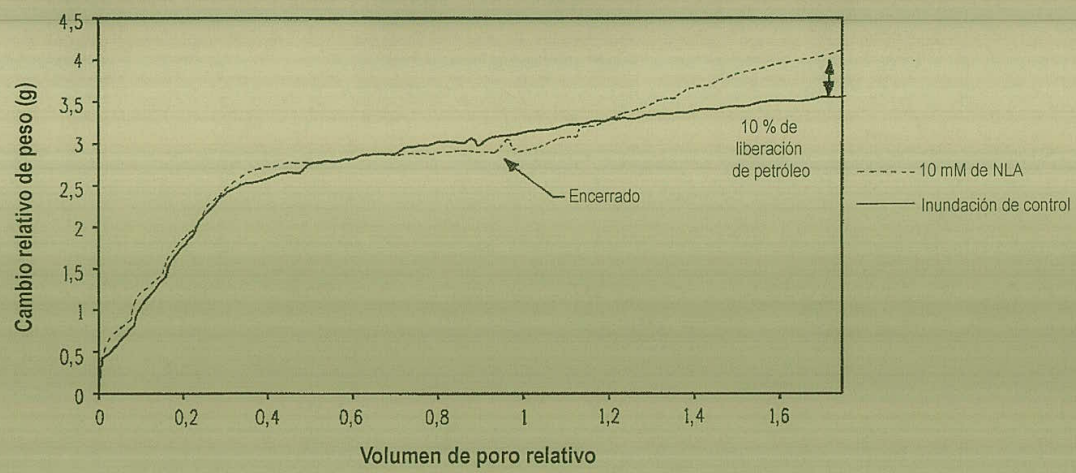


FIG. 6

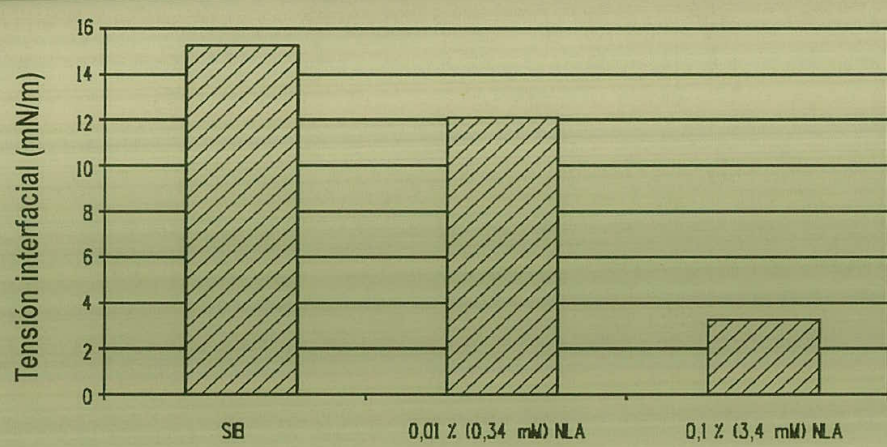


FIG. 7

47
AD

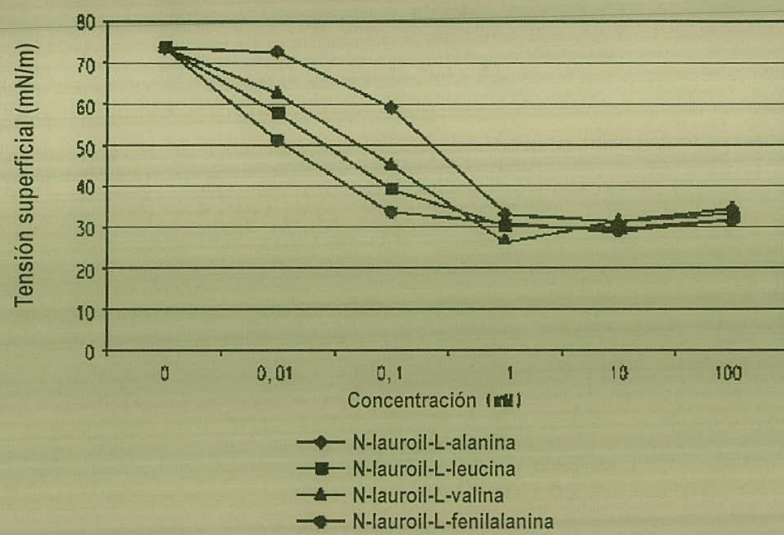


FIG. 8

142
1/11

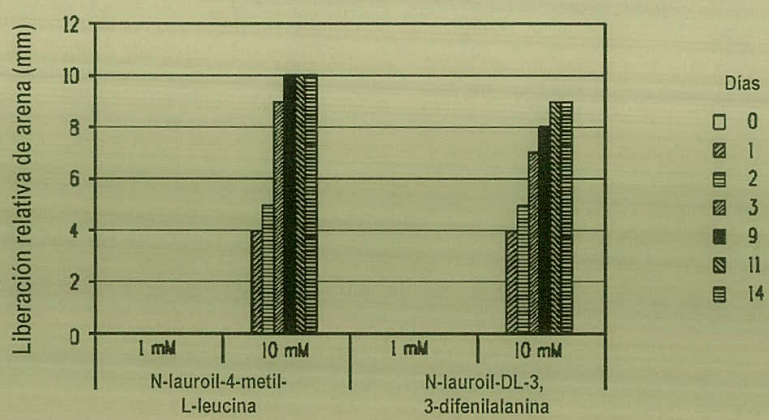


FIG. 9

10/11

10/11

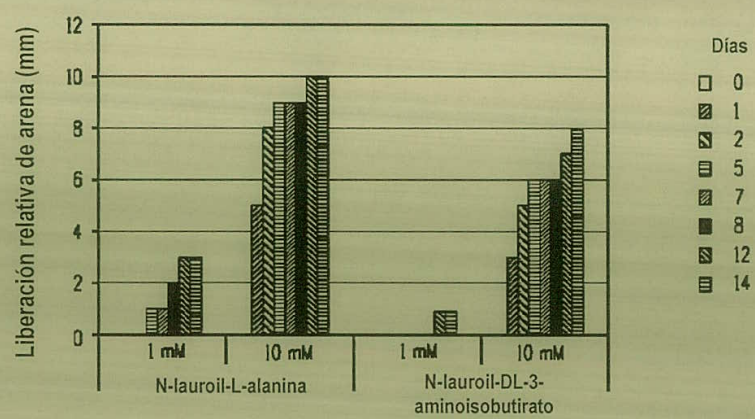


FIG. 10

1997

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐ Incompleta ☐	

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒ Incompleta ☐	

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐	

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐	

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-146834- -00000-0000

Fecha: 2013-06-20 12:10:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 143 144

PI02-F08 (2009-11-16)