

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 385**

51 Int. Cl.:

C09K 8/528 (2006.01)

C09K 8/584 (2006.01)

C09K 8/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09772487 .6**

96 Fecha de presentación: **01.07.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2303983**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Método de recuperación de petróleo secundario**

30 Prioridad:

01.07.2008 EP 08159427
21.11.2008 EP 08169650

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

10.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

10.12.2012

73 Titular/es:

DEQUEST AG (100.0%)
Bundesplatz 1
6300 Zug, CH

72 Inventor/es:

NOTTÉ, PATRICK y
DEVAUX, ALBERT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 392 385 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de recuperación de petróleo secundario.

Esta invención es pertinente a un método mejorado para la recuperación de petróleo secundario. En particular, se describe un método para una descarga mejorada del inhibidor de costras durante la recuperación de petróleo secundario. En detalle, se utiliza una sal de amina de un ácido aminoalquilén fosfónico para producir así un cubrimiento significativamente agrandado de área superficial de roca sobre la cual puede difundirse el inhibidor de fosfonato de aminoalquileno y depositarse antes de ser convertido, in situ, en un medio efectivo inhibidor de la costra insoluble tal como sales de metales alcalinotérreos de los fosfonatos de aminoalquileno. La sal de amina de un ácido aminoalquilén fosfónico tiene una compatibilidad significativamente mejorada con el medio de recuperación de petróleo secundario y así puede propagarse bastante más libremente en el medio para cubrir consecuentemente una superficie de roca grandemente extendida antes de ser sujeto de precipitación en la forma de una sal insoluble capaz de exhibir una capacidad inhibidora de costras deseable. La sal de adición de amina de ácido aminoalquilén fosfónico puede utilizarse de forma continua inyectando una solución acuosa de fosfonato de amina en el pozo de inyección de agua y/o en los alrededores del pozo de producción tales como la disposición de cabeza de pozo y el equipo bajo agua. El fosfonato de amina también puede ser inyectado, en una forma conocida, en el pozo de producción. Cualquiera que sea el método que se seleccione, los beneficios son sustanciales y económicamente importantes. Las sales de ácido aminoalquilén fosfónico se utilizan en el método seleccionado en niveles convencionales en el dominio de la tecnología.

La recuperación de petróleo secundario ha sido una actividad industrial principal durante largo tiempo, y como se podía esperar, se han invertido esfuerzos significativos con el objetivo de optimizar la recuperación de petróleo. La eficiencia de la recuperación de petróleo marino es conocida como objeto de un control insuficiente de las rocas, particularmente desde un punto de vista de adsorción/liberación del inhibidor de costras.

La EP 0 800 613 B1 describe un sistema para estimular la producción de petróleo en pozos de petróleo. Con ese efecto, se utiliza un sistema de fosfonato ácido para mejorar la penetración del sistema adyacente a la perforación del pozo. La EP 0 861 846 A2 describe una clase de derivados fosfínicos que son útiles para la inhibición de costras en pozos de petróleo y muestra alguna adsorción potenciada a las rocas. La EP 1 240 407 B1 describe un proceso para tratar pozos de petróleo subterráneos inyectando una mezcla de un agente químico de campo de petróleo y un surfactante soluble en petróleo. La US 4,602,683A es pertinente a un método para inhibir la formación de costras en pozos a través del uso de fosfonatos de amina tales como etilendiamina tetra(ácido metilén fosfónico) y hexametilén diamina tetra(ácido metilén fosfónico).

La US 4,602,683 describe un método para inhibir la formación de costras en pozos. En detalle, un inhibidor de costras que tenga una solubilidad que disminuya significativamente con el pH se inyecta en la formación subsuperficial adyacente al pozo seguido por disminución del pH para precipitar así el inhibidor. Los inhibidores de formación de costras preferidos incluyen aminofosfonatos de la serie DEQUEST. La EP 0 861 846 divulga telómeros que comprenden fosfonato y/o grupos fosfonato telómeros que son inhibidores efectivos de la formación de costras con buenas propiedades de adsorción. Los telómeros muestran una adsorción mejorada sobre superficies minerales, buena estabilidad térmica e inhibición de costras de bario. Las sales solubles en agua son sales de metales alcalinos o amonio. La EP 1 240 407 es pertinente a un método para tratar un pozo de petróleo subterráneo inyectando a lo largo de una perforación de pozo un inhibidor de costras tales como hidroxilos de ácidos aminofosfónicos o sulfónicos.

La US 4,602,683 concierne a un método para inhibir la formación de costras en pozos mediante el cual una solución inhibidora es inyectada a un primer pH más alto en una salmuera de subsuperficie produciendo la formación seguida por el sometimiento de la solución del inhibidor de costras a un segundo pH más bajo lo cual causa la precipitación del inhibidor de costras en la formación. La US 5,002,126 describe la inhibición de costras en un reservorio subterráneo sin carbonato inyectando en el reservorio una sal de metal surfactante soluble en agua y después de ello un inhibidor seleccionado de fosfonatos y carbonatos poliméricos. El inhibidor reacciona con el metal para así precipitarse y disolverse lentamente en el agua de producción para inhibir la formación de costras. La US 2002/0094299 es pertinente a un método para evitar la formación de costras que involucra una composición que contiene al menos un silicato de un metal polivalente y un carbonato un metal polivalente y al menos una proteína.

Las US 4,931,189; US 3,532,167; US 4,079, 006; GB-A 2 306 465; US 3,943,059 y EP-A 1 886 976 divulgan diversas composiciones que comprenden un ácido aminoalquilén fosfónico el cual es (parcialmente) neutralizado por aminas. Sin embargo, no se describe el uso de aminas específicas en la recuperación de petróleo secundario.

La US 5,112,496 divulga un método de recuperación de petróleo secundario que comprende un ácido aminoalquilén fosfónico neutralizado con una amina, por ejemplo, etanol amina.

Es un objeto principal de esta invención proveer un método mejorado de recuperación de petróleo secundario. Es otro método de esta invención generar, a partir de un punto de vista de recuperación efectiva de petróleo, estructuras de pozo de recuperación de mayor duración. Aún otro objetivo de esta invención busca inyectar en el sistema de reservorio, especialmente en el medio del pozo, inhibidores de costra compatibles/solubles para así

depositar, en proporciones incrementadas sobre las superficies de roca extendidas antes de ser convertidos en inhibidores de formación de costra insolubles capaces de proveer funcionalidad inhibidora extendida en el tiempo. Aún otro objeto de esta invención busca mitigar, desde un punto de vista ambiental, los inconvenientes de los inhibidores relacionados con operaciones de recuperación de petróleo secundario.

- 5 El término "sistema reservorio" tal como se utiliza aquí comprende el reservorio real de petróleo, el pozo de inyección de agua, el pozo de producción y cualquier parte del equipos de recuperación, tal como bombas, tuberías y líneas de transferencia para inyección de agua y recuperación del aceite.

10 El término "recuperación de petróleo secundario" tal como se utiliza aquí comprende los métodos de recuperación secundaria clásicos pero también métodos de recuperación de petróleo terciario y potenciados donde se agregan productos químicos para mejorar la eficiencia de la inundación con agua.

15 El término "por ciento " o "%" tal como se utiliza a lo largo de esta solicitud significa, a menos que se defina de manera diferente, "porcentaje en peso" o "% en peso". Los términos "ácido fosfónico" y "fosfonato" también se utilizan de manera intercambiable dependiendo, desde luego, de las condiciones prevalentes en el medio en cuanto a alcalinidad/ácidez. El término "ppm" indica "partes por millón". Aminoácidos adecuados pueden ser utilizados en sus formas D; D,L; y L; así como mezclas de las formas D y L.

Los anteriores y otros objetivos pueden satisfacerse ahora utilizando el método de acuerdo con la reivindicación 1.

En lo que sigue, el término "agente neutralizante de amina" en todos los casos abarca la combinación preferida de al menos dos especies de aminas estructuralmente diferentes de acuerdo con las condiciones.

20 Se provee adicionalmente el uso de la combinación anterior en recuperación de petróleo secundario, preferiblemente para inhibir la formación de costras, y en particular para depositar por lo tanto sobre una superficie de roca significativamente extendida sobre la cual el fosfonato de aminoalquilenos se difundirá antes de ser convertido, in situ, en el inhibidor de formación de costras insoluble en el medio correspondiente el cual por medio de una liberación gradual en el medio proveerá un suministro continuo del inhibidor de formación de costras en el sistema de explotación.

25 El ácido aminoalquilén fosfónico pueden contener niveles menores de iones alcalinos y/o alcalinotérreos con la condición de que el porcentaje de P-OH libre en el producto fosfonato que va a ser inyectado representa preferiblemente menos de 90%, más preferiblemente menos de 80%, en particular menos del 70%, del total de las funcionalidades P-OH (100%) en el ácido fosfónico no neutralizado.

30 El sistema HLB (Hidrófilo / Lipófilo / Balance) y el de cálculo de los valores HLB individuales de las especies neutralizadoras de de amina se basan en los criterios establecidos en:

"The HLB System", "Presentation to the Midwest Chapter of the Society of Cosmetic Chemists, March 9th 2004, UNIQUEMA".

La escala HLB va de 0 a 20. El valor HLB de un compuesto se deriva de la porción hidrofílica del compuesto, sobre su peso molecular y luego dividiendo ese número por 5.

35 El término "estructuralmente diferente" con respecto al agente neutralizador de aminas significa que la especie de amina individual tienen diferentes pesos moleculares.

40 El agente neutralizador de aminas se usa preferiblemente en niveles de neutralización, en relación con el componente de ácido fosfónico, considerando por lo tanto el pH requerido de la tecnología, incluyendo el tipo de fosfonato. No sobra decir que pueden utilizarse agentes con neutralizadores tales como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. El grado de actividad neutralizadora del componente de amina esencial, en relación con el grupo de ácido fosfónico, puede expresarse por medio del pH de una solución al 1% a 20°C del producto neutralizado. Para un ácido alquilén fosfónico este valor es al menos 1, preferiblemente de 1.5 a 8.5, en una ejecución particular de 2 a 8. El componente de fosfonato neutralizado con amina también puede prepararse individualmente como tal, esto es, como una solución o como un sólido agregado a la disposición reivindicada.

45 La primera y segunda especies de amina se usan preferiblemente en relaciones equivalentes (más hidrofoba: más hidrofílica)

desde:

10 : 1 a 2 : 5; particularmente desde

10 : 3 a 1 : 2.

El término "relación equivalente" representa el número de moles de la amina más hidrófoba multiplicado por el número de grupos amino presentes en esa molécula dividido por el número de moles de la amina más hidrofílica multiplicado por el número de grupos amino presentes en esa molécula.

- 5 Los términos "más hidrofílico" y "más hidrófobo" pueden, entre otros, ser definidos también por medio de las estructuras químicas. Las alquilén aminas, alquilaminas y arilaminas usadas en la combinación con la segunda especie, en las proporciones ponderales definidas arriba, son más hidrófobas, en el significado de la invención aquí, que las especies del grupo de alcoxiaminas y alcanolaminas.

Ejemplos de valores HLB de agentes neutralizadores de amina para uso aquí son como sigue:

-isopropilamina	5.41
-di-n-butilamina	2.47
-tri-n-butilamina	1.72
-butilohexilamina	3.22
-1,2-diaminobutilohexano	5.60
-estearilamina	1.18
-tridecaneoxietiletanolamina	7.24
-nonilfenildodeca(oxietil)etanolamina	14.47
-laurilamina	1.73

- 10 En una ejecución particular aquí, la primera especie más hidrófoba, neutralizadora de amina tiene un valor de HLB el cual es, al menos, 4 unidades más pequeño que el valor HLB de la segunda especie más hidrofílica. En un aspecto preferido aquí, el valor HLB de la primera especie (más hidrófoba) es menor de 6. Los valores HLB de mezclas de o bien una de las primera o segunda especies puede determinarse de acuerdo con el artículo de UNIQUEMA.

- 15 En una realización preferida adicional las especies de amina, expresadas en moles, se seleccionan de combinaciones como sigue:

isopropilamina/tri-n-butilamina	3/2;
1,2-diaminobutilohexano/estearilamina	0.95/1.10;
dietanolamina/dodecilamina	2/5.5;
butilohexilamina/tridecaneoxietiletanolamina	3/2.5;
etanolamina/laurilamina	2/4; y
trietanolamina/tri-n-butilamina	2/10.

Se establece que el amino (ácido metilén fosfónico) tiene, por inyección con agua marina, una compatibilidad inferior con carbonato de calcio lo cual puede limitar severamente el despliegue eficiente. El inhibidor de costras insoluble en el medio es representado frecuentemente por la sal de calcio.

- 20 El componente de amina esencial necesario para neutralizar los ácidos fosfónicos puede ser representado por una amplia variedad de especies conocidas. Ejemplos de aminas preferidas incluyen: alquil aminas; alquilén aminas; alcoxi aminas; alquil aminas sustituidas con halógeno; aril aminas; y alcanolaminas. Se entiende que se abarcan las poliespecies. Como ejemplo, el término "alquil aminas" también incluye polialquil aminas, alquil poliaminas y polialquil poliaminas.

- 25 Especies individuales de aminas de interés incluyen: etilen diamina; dietilen triamina; trietilen tetramina; tetraetilen pentamina; hexametilen diamina; dihexametilen triamina; 1,3-propano diamina N,N'-bis (2-amino etil); poliéter amina; poliéter poliaminas; amina y poli amina alcoxilatos o polialcoxilatos como cocodiamina etoxilato; 2-cloroetil amina; 3-cloropropil amina; 4-clorobutil amina; poli-aminas con C1-C50 radicales hidrocarburo butílicos lineales o ramificados, en particular morfolina, n-butilamina; isopropil amina; diisopropil amina; di-nbutilamina; tri-n-butilamina; tri-isobutil amina; butilohexil amina; butiloheptilamina; butilododecilamina; 4-metilbutilohexilamina, N,N-dimetilbutilohexilamina;
- 30 1,2-butilohexano diamina y isofofon diamina; laurilamina; estearil amina y oleil amina; polivinil aminas; polietilen iminas, mezclas de polietilen iminas ramificadas y/o lineales; etanolamina; dietanolamina; propanolamina; y dipropanol amina. Las aminas aromáticas pueden ser representadas por la anilina; diaminotoluneos; difenilalanina;

N-fenilbenzamina. Aminas grasas comercialmente disponibles con una longitud de cadena de C₆-C₂₂ tales como alquil amina de sebo hidrogenado; la cocoalquilamina y la sojaalquilamina también son ejemplos de especies preferidas.

Los ácidos aminoalquilén fosfónicos se seleccionan de: etilen diamina tetra(ácido metilen fosfónico); dietilnetriamina penta(ácido metilen fosfónico); 1,3-propano diamina-N,N'-bis(2-aminoetil)hexa(ácido metilen fosfónico); L-lisina N,N,N',N'-tetra(ácido metilen fosfónico); L-alanina-N,N-di(ácido metilen fosfónico); propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico) polietilenimina sustituida; glicina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); alanina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); β-alanina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido glutámico N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 4-aminometil 1,8-octano diamino hexa(ácido metilen fosfónico); ácido 6-amino hexanoico N,Nbis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 9-amino nonanoico N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 11-amino undecanoico N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 12-amino dodecanoico N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); y poli(vinilamino bis(ácido metilen fosfónico)); y poli(vinilamino N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico))), ácido 4-amino butanoico N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); metionina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); L-lisina N,N,N',N'-tetra(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido aspártico N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); fenilalanina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); treonina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 2-etanol amina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 6-hexanol amina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 4-butanol amina N,N-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); di(2-etanol) amina(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); dipropanol amina (propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 2-(2-aminoeto)etanol bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 3-propanol amina bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); tolueno diamina tetra(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,6-hexametilen diamina tetra(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,4-butano diamina tetra(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,2-etilen diamina tetra(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); polietilen imina lineal o ramificada poli(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); metil o etil o propil o butil o hexil o heptil o octil o nonil o decil o dodecil amina bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); anilina bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); C₁₂₋₂₂ fatty amina bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido tioglicólico S-(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); cisteína S,N,N-tri(etil o propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); metil(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)) tioéter; etil o propil o pentil o hexil o octil o fenil o naftil o decil o dodecil(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)) tioéter; ácido propanoico 3-oxi(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido butanoico 4-oxi(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido pentanoico 5-oxi(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido acético 2-oxi(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido tartárico O,O'-bis(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido hidroxisuccínico O-(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido butírico α-oxi-(propil o etil imino bis(ácido metilen fosfónico)).

La formación de costras, tal como costras de carbonato y sulfato, puede ser un problema mayor en las instalaciones de producción de petróleo en campo que puede dar como resultado una declinación en la productividad del pozo. Esto desde luego puede aplicarse cuando se inyecta agua de mar en la formación que porta el petróleo para compensar, por ejemplo, una pérdida en presión de gas. Como resultado de la presencia de cantidades importantes de iones bario, estroncio y calcio en el agua de la formación perforación abajo principalmente el sulfato de bario y el sulfato de estroncio y en un menor grado el sulfato de calcio pueden convertirse en un problema mayor en la operación del pozo, entre otras cosas debido a la formación de costras. Mientras que las costras de sulfato prevalecen a la inyección de agua de mar durante el tratamiento de recuperación de aceite potenciado, condiciones más suaves de pH, prevalentes más cerca a la superficie, diferencias de presión y temperaturas altas en la formación agujero abajo usualmente llevan a la formación de mezclas de costras de carbonato y sulfato. Los inhibidores de costras por lo tanto exhibirán un rendimiento en un amplio rango de condiciones tales como puede ocurrir en los pozos de petróleo y en las instalaciones de producción. El inhibidor puede ser introducido en la formación portadora petrolífera por cualquier tratamiento adecuado incluyendo un tratamiento de "compresión". En general tal método para la recuperación de petróleo requiere inyectar en un pozo de petróleo marino una solución acuosa del inhibidor de costras de ácido fosfónico de esta invención en un nivel usual de 0.1 a 100000 ppm. Frecuentemente, la actividad de producción del pozo de petróleo se detiene y la solución inhibidora se inyecta en la formación del pozo de petróleo. Se establece que los inhibidores de costras de acuerdo con esta invención pueden ser utilizados de manera efectiva y sencilla. El tratamiento de compresión generalmente consiste en inyectar una solución del inhibidor de costras en la perforación del pozo en producción para colocar el inhibidor en la formación. El inhibidor de costras liberado de la formación está presente, en el agua de retorno, en una concentración de, al menos, 0.1, usualmente al menos 0.5, frecuentemente de 10 a 100 ppm para exhibir así un control efectivo de las costras y consecuentemente asegurar una continuidad en la producción del pozo de petróleo.

En más detalle, un método benéfico para la recuperación de petróleo puede hacerse inyectando en pozos petrolíferos marinos una solución acuosa del compuesto de ácido fosfónico de la invención en un nivel que va de 0.1 a 100000 ppm. El método puede ser conducido inyectando continuamente en el pozo una solución acuosa de 0.1 a 800 ppm del compuesto de ácido fosfónico. La inyección continua significa frecuentemente que la solución de inhibidor de costras se inyecta en el pozo de producción de agua. Sin embargo, se entiende que la inyección continua, también puede aplicarse a los alrededores del pozo de producción tal como los dispositivos de cabeza de

pozo de un equipo bajo el agua por ejemplo, bombas y tuberías. Los inhibidores de costras de la invención también pueden ser utilizados en métodos de recuperación de petróleo por compresión. Tales métodos de compresión comprenden, en secuencia: detener la actividad de producción de la perforación en el pozo; introducir a través de la perforación en el pozo la solución acuosa de tratamiento que contiene el inhibidor de costras de ácido fosfónico en un nivel de 100 a 100000 ppm; inyectar agua de mar a través de la perforación del pozo de producción para colocar el inhibidor de costras dentro del área objetivo de la formación; reiniciar la actividad de extracción de petróleo; y producir fluidos de retorno, que contienen petróleo y agua de retorno, a través de la perforación del pozo.

Se encontró que el uso de la tecnología de acuerdo con la invención presente exhibe beneficios económicamente significativos que incluyen una compresión más uniforme, períodos de producción extendidos entre compresiones sucesivas así como una distribución más uniforme y eficiente del inhibidor de costras inyectado. La tecnología puede ser utilizada ventajosamente por ejemplo en formaciones de rocas subterráneas carbonatadas y no carbonatadas. El tratamiento de las formaciones de roca no carbonatadas puede requerir la presencia de una sal metálica surfactante soluble en agua, que contiene preferiblemente un ion metálico terminal el cual es adsorbido sobre la superficie del reservorio seguido por la inyección del inhibidor de fosfonato de amina de esta invención. El pozo también puede ser sometido a diversos otros tratamientos de activación conocidos. En aún otra metodología el pozo puede ser tratado por lo que se conoce como una compresión de adsorción mediante la cual el inhibidor de costras es depositado sobre la superficie del pozo.

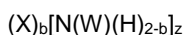
Independientemente de la tecnología que se use, el método presente produce una distribución de superficie significativamente potenciada para el inhibidor de costras. Las sales de fosfonato de amina de esta invención demostraron una partición mejorada en favor de la fase oleosa en el sistema petróleo-agua, en comparación con la parte de los inhibidores de costra del estado de la técnica por uso en un sistema similar. En el evento último, los inhibidores de costra de la técnica mostraron una partición principalmente en favor de la fase acuosa. Las sales de fosfonato de amina presentes pueden por lo tanto ser distribuidas de manera más homogénea en un área de roca de reservorio más grande, esto es, un área de superficie de roca significativamente extendida, proveyendo beneficios deseables tanto en el evento de inyección de agua de mar como en la aplicación por compresión. El inhibidor puede cubrir consecuentemente una superficie significativamente más grande antes de ser adsorbido sobre las rocas y convertido en un inhibidor insoluble en agua el cual puede ser liberado lentamente en el agua durante la operación de bombeo. Procediendo de esta manera se pueden lograr ventajas de producción significativas incluyendo períodos de producción extendidos entre compresiones sucesivas y un uso más eficiente del inhibidor de costras.

El inhibidor de costras neutralizado de amina utilizado aquí también sirve, debido a su partición más favorable en la fase oleosa, para controlar la formación de costras nafténicas que se originan en la fase oleosa. La tecnología de la invención también puede ser utilizada beneficiosamente para mitigar y evitar la precipitación de hidratos de hidrocarburo a temperaturas más bajas. Tal precipitación de hidratos de hidrocarburo adversa puede presentarse en diversas partes alrededor del pozo de petróleo, en particular en tuberías y líneas de transferencia. Actualmente se utilizan grandes cantidades de aditivos tales como monoetilenglicol para evitar e inhibir la cristalización no deseada de hidratos de hidrocarburo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperación de petróleo secundario que comprende la etapa de inyectar en el sistema de reservorio desde 0.1 ppm hasta 100000 ppm de un ácido aminoalquilén fosfónico seleccionado del grupo de:

- 5 etilen diamina tetra(ácido metilen fosfónico); dietilenetriamina penta(ácido metilen fosfónico); 1,3-propano diamina-N,N'-bis(2-aminoetil)hexa(ácido metilen fosfónico); L-lisina-N,N,N',N'-tetra(ácido metilen fosfónico); L-alanina-N,N-di(ácido metilen fosfónico); propil imino bis(ácido metilen fosfónico) polietilenimina sustituida; etil imino bis(ácido metilen fosfónico) polietilenimina sustituida; glicina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); glicina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); alanina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); alanina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); β-alanina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); β-alanina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido glutámico N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido glutámico N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 4-aminometil 1,8-octano diamino hexa(ácido metilen fosfónico); ácido 6-amino hexanoico N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 6-amino hexanoico N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 9-amino nonanoico N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 11-amino undecanoico N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 11-amino undecanoico N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); poli(vinilamino N,N-bis(propilimino bis(ácido metilen fosfónico))); poli(vinilamino N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico))); ácido 12-amino dodecanoico N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 12-amino dodecanoico N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); poli(vinilamino bis(ácido metilen fosfónico)), ácido 4-amino butanoico N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido 4-amino butanoico N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); metionina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); metionina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); L-lisina N,N,N',N'-tetra-(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); L-lisina N,N,N',N'-tetra-(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido aspártico N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico));
- 25 ácido aspártico N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); fenilalanina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); fenilalanina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); treonina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); treonina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 2-etanol amina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 2-etanol amina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 6-hexanol amina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 6-hexanol amina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 4-butanol amina N,N-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 4-butanol amina N,N-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); di(2-etanol)amina(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); di(2-etanol)amina(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); dipropanol amina(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); dipropanol amina(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 2-(2-aminoetoxi)etanol bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 2-(2-aminoetoxi)etanol bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 3-propanol amina bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 3-propanol amina bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); tolueno diamina tetra(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); tolueno diamina tetra(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,6-hexametilen diamina tetra(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,6-hexametilen diamina tetra(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,4-butano diamina tetra(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,4-butano diamina tetra(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,2-etilen diamina tetra(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); 1,2-etilen diamina tetra(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); polietilen imina lineal o ramificada poli(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); polietilen imina lineal o ramificada poli(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); metil o etil o propil o butil o hexil o heptil o octil o nonil o decil o dodecil amina bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); metil o etil o propil o butil o hexil o heptil o octil o nonil o decil o dodecil amina bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); anilina bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); anilina bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); amina grasa C₁₂₋₂₂ bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); amina grasa C₁₂₋₂₂ bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido tioglicólico S-(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido tioglicólico S-(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); cisteína S,N,N-tri(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); cisteína S,N,N-tri(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); metil(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)) tioéter; metil(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)) tioéter; etil o propil o pentil o hexil o octil o fenil o naftil o decil o dodecil(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)) tioéter; etil o propil o pentil o hexil o octil o fenil o naftil o decil o dodecil(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)) tioéter; ácido propanoico 3-oxi(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido propanoico 3-oxi(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido butanoico 4-oxi(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido butanoico 4-oxi(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido pentanoico 5-oxi(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido pentanoico 5-oxi(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido acético 2-oxi(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido acético 2-oxi(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido tartárico O,O'-bis(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido tartárico O,O'-bis(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido hidroxisuccínico O-(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido hidroxisuccínico O-(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)); ácido butírico α-oxi-(propil imino bis(ácido metilen fosfónico)) y ácido butírico α-oxi-(etil imino bis(ácido metilen fosfónico)) en combinación con un agente neutralizador de aminas que tiene la fórmula:



5 en donde X es seleccionado de radicales hidrocarburo lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos C₁-C₂₀₀₀₀₀, opcionalmente sustituidos por uno o más grupos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos C₁-C₁₂, (lo que puede ser radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos por unidades estructurales OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG, SO₃H, SO₃G y SG, H; [V-N(H)]_x-H o [V-N(Y)]_n-V o [V-O]_x-V; en donde V se selecciona de: un radical hidrocarburo lineal, ramificado, cíclico o aromático C₂₋₅₀, sustituido opcionalmente por uno o más grupos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos C₁₋₁₂ (sean radicales y/o grupos) sustituidos opcionalmente por unidades estructurales OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR', SO₃H, SO₃R' o SR' en donde R' es un radical hidrocarburo lineal, ramificado, cíclico o aromático C₁₋₁₂; en donde G se selecciona de radicales hidrocarburo lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos C₁-C₂₀₀₀₀₀, sustituidos opcionalmente por uno o más grupos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos C₁-C₁₂ (pudiendo ser radicales y/o grupos) sustituidos opcionalmente por unidades estructurales OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R' y SR'; H; [V-N(H)]_n-H; [V-N(Y)]_n-V o [V-O]_x-V; en donde Y es H, [V-N(H)]_n-H o [V-N(H)]_n-V y x es un entero de 1-50000, n es un entero de 0 a 50000; z es de 0-200000 con lo cual z es igual o más pequeño que el número de átomos de carbono en X, y b es 0, 1 o 2; z=1 cuando b=0; y X es [V-N(H)]_x-H o [V-N(Y)]_n-V cuando z=0 y b=1; siendo W diferente de H cuando X=H:

15 W se selecciona de H y X;

con la condición de que el agente neutralizador de amina comprende al menos un grupo amino;

con lo cual la relación molar del ácido aminoalquilén fosfónico multiplicada por el número de unidades estructurales de ácido fosfónico en el ácido fosfónico frente a la relación molar de amina multiplicado por el número de N en la amina es de:

20 1:0.25 a 1:1,

con la condición de que el agente neutralizador de amina es representado por una combinación de, al menos, dos especies de amina estructuralmente diferentes, siendo la primera más hidrófoba teniendo un valor de HLB que es al menos 2 unidades más pequeño que el valor de HLB de la segunda, y siendo la segunda más hidrofílica que la primera, utilizándose dichas primera y segunda especies de amina en proporciones equivalentes de primera (más hidrófoba): segunda (más hidrofílica) en el rango de 10:1 a 2:5

25 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la primera especie del agente neutralizador de amina tiene un valor de HLB el cual es al menos 4 unidades más pequeño que el valor HLB de la segunda especie.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2 en donde la relación equivalente de primera (más hidrófoba) a segunda (más hidrofílica) especies de amina está en el rango de 10:3 a 1:2.

30 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde las aminas neutralizadoras se seleccionan de etilen diamina; dietilen triamina; trietilen tetramina; tetraetilen pentamina; hexametilen diamina; dihexametilen triamina; 1,3-propano diamina N,N'-bis (2-amino etil); poliéter amina; poliéter poliaminas; amina y poli amina alcoxilatos o polialcoxilatos; cocodiamina etoxilato; 2-cloroetil amina; 3-cloropropil amina; 4-clorobutil amina; poli-aminas con Cadenas hidrocarburo C₁-C₅₀ lineales o ramificadas o butílicas; morfolina; n-butilamina; isopropil amina; diisopropil amina; di-n-butilamina; tri-n-butilamina; tri-isobutil amina; butilohexil amina; butiloheptilamina; 35 butilododecilamina; 4-metilbutilohexilamina; N,N-dimetilbutilohexilamina; 1,2-butilohexano diamina; isoforon diamina; laurilamina; estearil amina; oleil amina; polivinil aminas; polietilen iminas, y mixtures of linear and/or branched polietileneiminas; etanolamina; dietanolamina; propanolamina; dipropanol amina; anilina; diaminotoluenos; difenilalanina; N-fenilbenzamina; alquil amina de sebo C₆-C₂₂ hidrogenado, alquil amina y soyaalquilamina.

40 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 donde las especies de aminas, expresadas en moles, se seleccionan de combinaciones como sigue:

isopropilamina/tri-n-butilamina	3/2;
1,2-diaminobutilohexanolestearilamina	0.95/1.10;
dietanolamina/dodecilamina	2/5.5;
butilohexilamina/tridecaneoxietilanolamina	3/2.5;
etanolamina/laurilamina	2/4; y
trietanolamina/tri-n-butilamina	2/10.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el porcentaje del P-OH libre en el fosfonato que se va a inyectar representa menos del 90% de las funcionalidades P-OH totales en el ácido fosfónico no neutralizado (100%).

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 mediante el cual la relación molar del ácido aminoalquilén fosfónico multiplicada por el número de unidades estructurales de ácido fosfónico en el ácido fosfónico y la relación molar de amina multiplicada por el número de N en la amina es de 1:0.5 a 1:0.8.
- 5 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el porcentaje de P-OH libres en el fosfonato inyectado representa menos del 70% de las funcionalidades P-OH totales en el ácido fosfónico no neutralizado.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde una solución acuosa de 0.1 a 800 ppm del fosfonato de amina se inyecta de manera continua en el pozo de inyección de agua.
- 10 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde una solución acuosa que contiene de 100 a 100000 ppm de fosfonato de amina se inyecta a través de la perforación del pozo.
11. El uso de una combinación de un ácido aminoalquilén fosfónico y un agente neutralizador de aminas tal como se divulga en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en recuperación de petróleo secundario.
12. El uso tal como se reivindica en la reivindicación 11 para inhibir la formación de costras.
- 15 13. El uso como se reivindica en la reivindicación 11 o 12, para depositar de esta manera sobre un área de superficie de roca sobre la cual el fosfonato de aminoalquileno se difunde antes de ser convertido, in situ, en el correspondiente inhibidor de formación de costras insoluble en el medio correspondiente el cual por medio de una liberación gradual en el medio proveerá un suministro continuo del inhibidor de costras en el sistema de explotación.