

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 953**

51 Int. Cl.:

C09K 8/584 (2006.01)

C11D 1/06 (2006.01)

C11D 1/29 (2006.01)

C11D 1/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2012 E 12778324 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2771428**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de petróleo usando tensioactivos basados en una mezcla de alcoxilatos de hidrocarburos que contienen Guerbet C24, Guerbet C26, Guerbet C28**

30 Prioridad:

24.10.2011 EP 11186285

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

28.12.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BITTNER, CHRISTIAN;
OETTER, GÜNTER;
TINSLEY, JACK;
SPINDLER, CHRISTIAN;
ALVAREZ JÜRGENSON, GABRIELA y
MAITROVOGEL, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 554 953 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

Procedimiento para la recuperación de petróleo usando tensioactivos basados en una mezcla de alcoxilatos de hidrocarburos que contienen Guerbet C24, Guerbet C26, Guerbet C28

5 La presente invención se refiere a una mezcla de tensioactivos, a su uso y preparación así como a formulaciones de tensioactivo acuosas que contienen mezclas y a procedimientos para la recuperación de petróleo mediante inundación con microemulsión de Winsor tipo III, en los que la formulación de tensioactivo acuosa se inyecta por pozos de inyección en un yacimiento de petróleo y se extrae crudo del yacimiento por pozos de producción.

10 En la prospección natural de petróleo se encuentra el petróleo en las cavidades de rocas de almacenamiento porosas, que se encuentran encerradas respecto a la superficie terrestre por capas impermeables. Las cavidades puede tratarse de cavidades, capilares, poros o similares muy finos. Cuellos de poros finos pueden presentar por ejemplo un diámetro de solo aproximadamente 1 μm . Un yacimiento contiene además de petróleo, inclusive proporciones de gas natural, agua más o menos de gran salinidad.

15 En la recuperación de petróleo se diferencia en general entre recuperación primaria, secundaria y terciaria. En la recuperación primaria fluye el petróleo por el pozo del yacimiento debido a la presión propia del yacimiento por sí mismo desde el pozo hasta la superficie.

20 Tras la recuperación primaria se considera el uso de la recuperación secundaria. En la recuperación secundaria se sondea adicionalmente a los pozos que sirven para la recuperación del petróleo, los denominados pozos de producción, otros pozos en la formación que contiene el petróleo. Por estos denominados pozos de inyección se inyecta agua en el yacimiento para mantener la presión o en su caso aumentarla. Mediante la inyección del agua se presiona el petróleo por las cavidades en la formación lentamente desde el pozo de inyección partiendo en la dirección del pozo de producción. Esto funciona solo mientras que las cavidades se encuentren completamente rellenas con petróleo y se desplace el petróleo más viscoso por el agua. Tan pronto como el agua fluida penetre por las cavidades, esta fluye desde este momento por el trayecto de menor resistencia, por tanto por el canal formado, y ya no desplaza el petróleo.

25 Mediante la explotación primaria y secundaria se explota en general solo aproximadamente de 30 a 35 % de la cantidad de petróleo disponible en los yacimientos.

30 Se conoce aumentar adicionalmente el rendimiento de petróleo mediante medidas de recuperación terciaria de petróleo. Se encuentra una revisión de la recuperación terciaria, por ejemplo, en "Journal of Petroleum Science of Engineering 19 (1998)", páginas 265 a 280. A la recuperación terciaria de petróleo pertenecen procedimientos térmicos, en los que se inyecta agua caliente o vapor caliente al yacimiento. De este modo se reduce la viscosidad del petróleo. Como medio de inundación pueden encontrarse igualmente gases como CO_2 o nitrógeno.

35 A la recuperación terciaria de petróleo pertenecen adicionalmente procedimientos en los que se usa productos químicos adecuados como coadyuvantes para la recuperación de petróleo. Con estos se puede influir en la situación al final de la inundación con agua y de este modo se recupera también petróleo retenido hasta ese momento en la formación de rocas.

40 Sobre el petróleo, que está cautivo al final de la recuperación secundaria en los poros de la roca del yacimiento, actúan fuerzas viscosas y capilares, determinado la relación de estas dos fuerzas entre sí la separación de petróleo microscópica. Mediante un parámetro adimensional, el denominado índice de capilaridad, se describe el efecto de estas fuerzas. Este es la relación de fuerzas de viscosidad (velocidad x viscosidad de la fase presionada) respecto a las fuerzas capilares (tensión superficial entre petróleo y agua x humectación de la roca):

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma \cos \theta} .$$

45 A este respecto μ significa la viscosidad del fluido que moviliza el petróleo, v la velocidad de Darcy (flujo por unidad de superficie), σ la tensión superficial entre líquido que moviliza petróleo y petróleo y θ el ángulo de contacto entre petróleo y la roca (C. Melrose, C.F. Brandner, J. Canadian Petr. Techn. 58, Oct. - Dic., 1974). Cuanto mayor es el índice de capilaridad tanto mayor la movilización del petróleo y por tanto también el grado de extracción.

Se conoce que el índice de capilaridad hacia el final de la recuperación secundaria de petróleo se encuentra en el intervalo de aproximadamente 10^{-6} y que es necesario que el índice de capilaridad aumente hasta aproximadamente 10^{-3} a 10^{-2} para poder movilizar más petróleo.

50 Para ello se puede llevar a cabo una forma especial del procedimiento de inundación – el denominado inundación con microemulsión de Winsor de tipo III -. En la inundación con microemulsión de Winsor de tipo III los tensioactivos inyectados deben formar con el agua presente en el yacimiento – y la fase de petróleo una microemulsión Winsor

tipo III. Una microemulsión Winsor tipo III no se trata de una emulsión con gotas especialmente pequeñas, sino de una mezcla líquida termodinámicamente estable de agua, petróleo y tensioactivos. Sus tres ventajas son que

- se consigue una tensión superficial muy baja σ entre petróleo y fase acuosa,
- por lo general presenta una viscosidad muy baja y con ello no se retiene en una matriz porosa,
- se genera ya con aportes de energía ínfimos y puede permanecer estable durante un periodo de tiempo ilimitado (las emulsiones clásicas necesitan por el contrario mayores esfuerzos de cizalla, que no se manifiestan sobre todo en el depósito, y se estabilizan solo cinéticamente).

La microemulsión Winsor de tipo III se encuentra con agua en exceso y petróleo en exceso en equilibrio. En estas condiciones la formación de microemulsión los tensioactivos recubren la superficie petróleo-agua y reducen la tensión superficial σ con especial preferencia a valores de $< 10^{-2}$ mN/m (ultralow interfacial tension). Para conseguir un resultado óptimo, la proporción de microemulsión en el sistema agua-microemulsión-petróleo debería ser con cantidad definida de tensioactivo evidentemente lo más grande posible, ya que de este modo se pueden conseguir tensiones superficiales tanto más bajas.

De este modo y forma se pueden modificar las gotas de petróleo en cuanto a su forma (entretanto la tensión superficial entre petróleo y agua se reduce de modo que ya no se favorece el estado de la menor superficie y ya no se prefiere la forma de esfera) y pasan a través del agua de inundación por las aberturas capilares.

Si se cubren todas las superficies petróleo-agua con tensioactivo, se forma en presencia de cantidad de tensioactivo en exceso la microemulsión Winsor de tipo III. Esto representa por tanto un depósito para tensioactivo que garantiza una tensión superficial mu baja entre fase de petróleo y de agua. Debido a que la microemulsión Winsor de tipo II es de baja viscosidad, en el proceso de inundación esta cambia con las rocas del yacimiento porosas (las emulsiones pueden quedar colgadas en la matriz porosa y obstruir el yacimiento). La superficie petróleo-agua entonces puede reducir claramente en el tensioactivo de la microemulsión la tensión superficial de esta nueva superficie y conducir a una movilización del petróleo (por ejemplo, por deformación de las gotas de petróleo).

Las gotas de petróleo pueden reunirse a continuación hasta un banco de petróleo continuo. Esto tiene una doble ventaja:

Por un lado pueden fundirse con el banco en el avance del banco de petróleo continuo a través de nueva roca porosa las gotas de petróleo que ahí se encuentren.

Adicionalmente se reduce claramente mediante la reunión de las gotas de petróleo en un banco de petróleo la superficie petróleo-agua y con ello ya no se libera más tensioactivo necesario. El tensioactivo liberado puede movilizar luego gotas de petróleo que queden como se describió anteriormente en la formación.

La inundación con microemulsión de Winsor tipo III se trata por lo tanto de un procedimiento extraordinariamente eficiente y a diferencia de un procedimiento de inundación con emulsión necesita claramente menos tensioactivo. En la inundación con microemulsión se inyectan normalmente los tensioactivos a elección junto con codisolventes y/o sales básicas (opcionalmente en presencia de quelantes). A continuación se inyecta una solución de polímero espesante para el control de la movilidad. Una variante adicional es la inyección de una mezcla de polímero espesante así como tensioactivos, codisolventes y/o sales básicas (opcionalmente con quelantes) y a continuación una solución de polímero espesante para el control de la movilidad. Estas soluciones deben ser por lo general transparentes para evitar obstrucciones del depósito.

Los requerimientos en tensioactivos para la explotación terciaria de petróleo se diferencian claramente de requerimientos en tensioactivos para otras aplicaciones: tensioactivos adecuados para la explotación terciaria de petróleo deben reducir la tensión superficial entre agua y petróleo (normalmente aprox. 20 mN/m) hasta valores especialmente bajos de menos de 10^{-2} mN/m, para hacer posible una movilización suficiente del petróleo. Esto debe realizarse a las temperaturas del yacimiento habituales de aproximadamente 15 °C a 130 °C y en presencia de agua de fuerte contenido en sal, de forma particular también en presencia de altas proporciones de iones de calcio y/o magnesio; los tensioactivos deben ser solubles también en agua de yacimiento con fuerte contenido en sal.

Para cumplir estos requerimientos se han propuesto ya frecuentemente mezclas de tensioactivos, de forma particular mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos.

El documento US 7.119.125 B1 describe una mezcla de alcoholalcoxilato de Guerbet sulfatado y de alquilalcoxilato sulfatado de bajo peso molecular en la recuperación de petróleo. A la distribución bimodal se asignan especialmente buenas propiedades emulsionantes. Sin embargo estas propiedades emulsionantes no juegan papel alguno en la inundación con microemulsión según Winsor tipo III. Se necesitaría demasiado tensioactivo para el emulsionado de petróleo y las fuerzas de cizalla necesarias a penas se presentarían en el proceso de inundación (a parte de la zona en torno al inyector).

El documento US-A 2008/217064 describe una solución de lavado de pozo que contiene un tensioactivo no iónico – constituido por al menos un etoxilato de alquilo y un etoxilato de alquilo rematado con grupos terminales – así como un reforzador de detergente y un espesante. El tensioactivo no iónico puede ser a este respecto un alcoholetoxilato de Guerbet C10.

- 5 El documento US-A 2009/270281 describe el uso de una mezcla de tensioactivos para la recuperación de petróleo, que contiene al menos un tensioactivo con un resto alquilo de 12 a 30 átomos de carbono y un cotensioactivo ramificado con un resto alquilo de 6 a 11 átomos de carbono. El grado de ramificación del resto alquilo en el cotensioactivo alcanza de 1 a 2,5 y puede comprender por tanto alcoholes de Guerbet de tipo 2-etilhexilo o bien 2-propilheptilo. Los cotensioactivos pueden ser alcoholetoxilatos o alcoholetoxilatos modificados aniónicos (por ejemplo, alquiletersulfato).

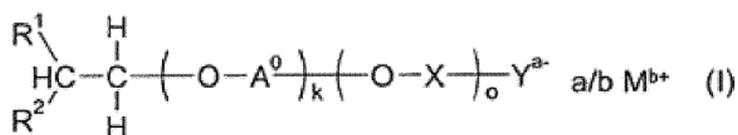
Se describen otras mezclas de tensioactivos en los documentos WO 2011/037975 A2, WO2011/110501 A1, WO 2011/110502 A1, WO2011/110503 A1 y en las solicitudes internacionales con los números de solicitud PCT/EP2011/055884 así como PCT/EP2011/056325.

- 15 Los parámetros de uso como, por ejemplo, tipo, concentración y la relación de mezcla de tensioactivos usados entre sí se ajusta por tanto por el especialista en la técnica en las condiciones que imperan en una formación de petróleo dada (por ejemplo, temperatura y contenido en sal).

- 20 Como se describió previamente la recuperación de petróleo es proporcional al número de capilares. Esto es tanto mayor cuanto menor sea la tensión superficial entre el petróleo y el agua. Tensiones superficiales menores son tanto más difíciles de conseguir cuanto mayor es el número medio de átomos de carbono en el crudo. Para tensiones superficiales bajas son adecuados tensioactivos que disponen de un resto alquilo largo. Cuanto mayor es el resto alquilo tanto mejor se pueden reducir las tensiones de superficie. Sin embargo la disponibilidad de tales compuestos es muy limitada.

- 25 Un objetivo de la presente invención es por tanto proporcionar un tensioactivo especialmente eficiente o bien una mezcla de tensioactivo eficiente para el uso de fluidos tensioactivos, así como un procedimiento mejorado para la extracción de petróleo terciaria. Además es objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la preparación de estos tensioactivos o bien mezcla de tensioactivos.

El objetivo se consigue mediante una mezcla de tensioactivo que contiene al menos tres tensioactivos iónicos que difieren en lo relativo a la parte de hidrocarburo (R¹)(R²)-CH-CH₂-, de fórmula general (I)



- 30 en la que

R¹ representa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal, con 10 a 12 átomos de carbono;

- 35 R² representa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal, con 12 a 14 átomos de carbono; en donde los restos R¹ y R² se seleccionan de modo que al menos 3 tensioactivos iónicos de fórmula general (I) den un resto hidrocarburo (R¹)(R²)-CH-CH₂- con 24 átomos de carbono, 26 átomos de carbono y 28 átomos de carbono, presentándose el tensioactivo C₂₄ de fórmula general (I) en un intervalo de 40 % a 60 %, el tensioactivo C₂₆ de fórmula general (I) en un intervalo de 30 % a 50 % y el tensioactivo C₂₈ de fórmula general (I) en un intervalo de 1 % a 20 %, referido a la suma molar de los tres tensioactivos;

cada A⁰ representa independiente etileno, propileno (preferiblemente 1,2-propileno) o butileno (preferiblemente 1,2-butileno);

- 40 k representa un número entero de 1 a 99,

X representa un grupo alquileo ramificado o no ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido con un grupo OH;

O representa 0 ó 1;

M^{b+} representa un catión;

- 45 Y^{a-} representa un grupo sulfato, grupo sulfonato, grupo carboxilato o un grupo fosfato (preferiblemente un grupo sulfato o carboxilato, más preferiblemente un grupo sulfato);

b representa 1, 2 ó 3 (preferiblemente 1) y

a representa 1 ó 2 (preferiblemente 1).

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una formulación de tensioactivo acuosa que contiene una mezcla de tensioactivo de acuerdo con la invención, en donde preferiblemente la formulación de tensioactivo presenta una proporción de tensioactivo total de 0,05 a 5 % en peso en relación a la cantidad total de la formulación de tensioactivo acuosa.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de una mezcla de tensioactivos de acuerdo con la invención o una formulación de tensioactivos de acuerdo con la invención en la extracción de petróleo, mediante inundación con microemulsión de Winsor tipo III.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a procedimientos para la extracción de petróleo, mediante inundación con microemulsión de Winsor tipo III, en el que se inyecta una formulación de tensioactivo acuosa de acuerdo con la invención mediante reducción de la tensión superficial entre el petróleo y el agua a $< 0,1$ mN/m, por al menos un orificio de inyección en un yacimiento de petróleo y se extrae crudo del yacimiento mediante por al menos un pozo de producción.

En correspondencia se proporciona una mezcla de al menos 3 tensioactivos iónicos distintos en relación a la parte de hidrocarburo $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-$, así como un procedimiento para la recuperación terciaria de petróleo mediante inundación con microemulsión de Winsor tipo III, en el que se inyecta una formulación de tensioactivo acuosa que comprende en lo que respecta a la parte de hidrocarburo $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-$ al menos tres tensioactivos iónicos distintos por al menos un pozo de inyección en un yacimiento de petróleo, reduciendo la tensión superficial entre petróleo y agua a valores $< 0,1$ mN/m, preferiblemente a valores $< 0,05$ mN/m, con especial preferencia a valores $< 0,01$ mN/m, y se extrae crudo del yacimiento por al menos un pozo de producción.

R^1 representa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado (preferiblemente saturado), lineal, con 10 o 12 átomos de carbono y R^2 representa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado (preferiblemente saturado), lineal, con 12 o 14 átomos de carbono, y que presenta al menos 3 tensioactivos iónicos de fórmula general (I) con un resto hidrocarburo con 24 átomos de carbono, 26 átomos de carbono y 28 átomos de carbono. La suma molar de estos tres tensioactivos se forma de modo que con especial preferencia el tensioactivo C_{24} de fórmula general (I) se encuentre en un intervalo de 40 % a 60 % y el tensioactivo C_{26} de fórmula general (I) en un intervalo de 30 % a 50 % y el tensioactivo C_{28} de fórmula general (I) en un intervalo de 1 % a 20 % referido a la suma. Adicionalmente se prefiere que la proporción en peso de los 3 tensioactivos iónicos referido al peso total de la mezcla de tensioactivos de acuerdo con la invención sea mayor del 50 % en peso, más preferiblemente mayor del 60 % en peso, más preferiblemente mayor del 70 % en peso, más preferiblemente mayor del 80 % en peso, aún más preferiblemente mayor de 90 % en peso.

Preferiblemente k es un número entero en el intervalo de 4 a 50.

Preferiblemente representa en la fórmula (I) el resto $(OX)_0Y^{a-}$, $OS(O)_2O^-$, $OCH_2CH_2S(O)_2O^-$, $OCH_2CH(OH)CH_2S(O)_2O^-$, $O(CH_2)_3S(O)_2O^-$, $S(O)_2O^-$, $CH_2C(O)O^-$ o $CH_2CH(R')C(O)O^-$, en donde R' es hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C (por ejemplo, metilo).

Los grupos alquilenoxi (AO) OA^0 en la fórmula (I), que aparecen k veces, pueden ser iguales o distintos. En tanto estos sean distintos estos pueden distribuirse aleatoriamente, de forma alternante o en bloques, es decir, en dos, tres, cuatro o más bloques.

En correspondencia en la fórmula (I) $(OA)_k$ pueden representar n grupos butileno (BuO)-, m grupo propileno (PO)- y l grupos etilenoxi (EO), en donde n, m, l son números naturales incluyendo el 0 y es válido que: $n+m+l=k$.

Preferiblemente se disponen en bloques los n grupos butileno, m grupos propileno y l grupos etilenoxi al menos parcialmente (preferiblemente cuantitativamente en al menos 50 %, más preferiblemente en al menos 60 %, aún más preferiblemente en al menos 70 %, más preferiblemente en al menos 80 %, más preferiblemente en al menos 90 %, de forma particular completamente).

Dispuesto en bloques significa en el marco de la presente invención que al menos un AO presenta un grupo adyacente AO, que sea químicamente idéntico de modo que formen al menos dos AO un bloque.

Preferiblemente aparece a continuación del resto $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-$ en la fórmula (I) para $(OA)_k$ un bloque de butilenoxi con n grupos butilenoxi, seguido de un bloque de propilenoxi con m grupos propilenoxi y a continuación un bloque etilenoxi con l grupos etilenoxi.

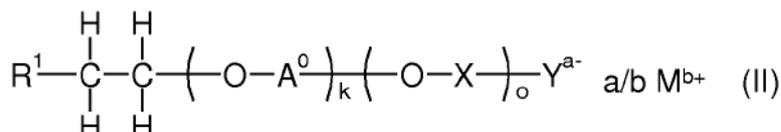
Preferiblemente m representa un número entero de 4 a 15 (más preferiblemente de 5 a 9) y/o l representa un número entero de 0 a 25 (más preferiblemente de 4 a 15) y/o n representa un número entero de 2 a 15 (más preferiblemente de 5 a 9).

Según una forma de realización preferida adicional la invención se refiere a una mezcla de tres tensioactivos iónicos que difieren en relación a la parte de hidrocarburo $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-$ así como a su uso, representando m un número

de 4 a 15, n un número de 0 a 15 y Y^{a-} se selecciona del grupo de grupos sulfato, grupos sulfonato y grupos carboxilato, presentándose los grupos BuO, PO y EO en más del 80 % en forma de bloques en la secuencia de BuO, PO, EO partiendo de $(R^1)(R^2)-CH-CH_2$, y la suma $l + m + n$ se encuentra en el intervalo de 5 a 49.

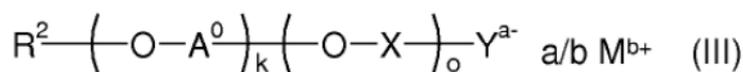
- 5 Una realización especialmente preferida es a este respecto cuando n representa un número de 2 a 15, m representa un número de 5 a 9, y Y^{a-} se selecciona del grupo de grupos sulfato, grupos sulfonato y grupos carboxilato, presentándose los grupos A y B más del 80 % en forma de bloques en la secuencia BuO, PO y EO partiendo de $(R^1)(R^2)-CH-CH_2$, encontrándose la suma $l + m + n$ en el intervalo de 4 a 50 y el bloque BuO se compone en más del 80 % de óxido de 1,2-butileno.

Una mezcla de tensioactivos de acuerdo con la invención preferida contiene adicionalmente tensioactivos de fórmula



10

y de fórmula



en las que R^1 , R^2 , A^0 , X, Y^{a-} , M^{b+} , k, o, a y b poseen el significado dado para la fórmula (I).

- 15 Preferiblemente la proporción en tensioactivos de fórmula (I) en relación a la suma de cantidades de tensioactivos de fórmulas (I), (II) y (III) se encuentra en el intervalo de 80 % en peso a 99 % en peso.

Según una forma de realización especialmente preferida de la invención en la fórmula general (II) R^1 significa un resto hidrocarburo alifático, saturado, lineal con 10 ó 12 átomos de carbono y en la fórmula general (III) R^2 significa un resto hidrocarburo alifático, saturado, lineal con 12 ó 14 átomos de carbono.

- 20 En el procedimiento de acuerdo con la invención descrito previamente para la extracción de petróleo mediante inundación con microemulsión de Winsor tipo II se usa una formulación de tensioactivo acuosa, que contiene en relación a la parte hidrocarburo $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-$ al menos tres tensioactivos de fórmula general (I). Esta puede comprender adicionalmente otros tensioactivos y/o otros componentes adicionales.

- 25 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención para la recuperación terciaria de petróleo mediante inundación con microemulsión de Winsor tipo III, se reduce mediante el uso de la mezcla de tensioactivos de acuerdo con la invención la tensión superficial entre petróleo y agua a valores $< 0,1$ mN/m, preferiblemente $< 0,05$ mN/m, con especial preferencia $< 0,01$ mN/m. Por tanto se reduce la tensión superficial entre petróleo y agua a valores en el intervalo de $0,1$ mN/m a $0,0001$ mN/m, preferiblemente a valores en el intervalo de $0,05$ mN/m a $0,0001$ mN/m, con especial preferencia a valores en el intervalo de $0,01$ mN/m a $0,0001$ mN/m.

- 30 En relación a la parte hidrocarburo $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-$ pueden subsumarse tres tensioactivos con la fórmula general (I). La diferencia puede venir del número de átomos de carbono, del número de enlaces insaturados, de la frecuencia de ramificación y/o del grado de ramificación. De forma particular se diferencia los tensioactivos en la longitud de cadena, que se da para R^1 y R^2 . A modo de ejemplo son de citar cadenas de hidrocarburo R^1/R^2 con 10/12, 10/13, 10/14, 11/12, 1 1/13, 1 1/14, 12/12, 12/13, 12/14, preferiblemente 10/12, 10/14, 12/12, 12/14 átomos de carbono. Pueden estar disponibles en la formulación de tensioactivo – condicionado por la preparación – también
- 35 más de tres tensioactivos diferentes de fórmula general. Preferiblemente los tres tensioactivos forman en relación a la parte hidrocarburo $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-$ con 24, 26 y 28 átomos de carbono los componentes principales de la mezcla de tensioactivos de acuerdo con la invención. Su proporción se encuentra a este respecto preferiblemente en al menos 25 % en peso referido al peso total de la mezcla de tensioactivo, más preferiblemente en al menos 30 % en peso, más preferiblemente en al menos 40 % en peso, más preferiblemente en al menos 50 % en peso.

- 40 El resto R^1 se trata de un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 10 a 12 átomos de carbono. El resto R^2 se trata de un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 12 a 14 átomos de carbono. R^1 o bien es idéntico a R^2 o bien presenta preferiblemente como máximo dos átomos de C (más preferiblemente exactamente dos átomos de C) menos que R^2 .

- 45 El término "grado de reticulación" se define a este respecto en la forma y modo principalmente conocido como el número de grupos metilo en una molécula del alcohol menos 1. El grado de reticulación medio es el valor medio estadístico del grado de reticulación de todas las moléculas en una muestra.

Una realización es el uso de restos saturados o insaturados lineales R^1 con 10 o 12 átomos de carbono o bien R^2 con 12 ó 14 átomos de carbono. Se prefiere especialmente el uso de restos saturados lineales R^1 o bien R^2 . De este modo resulta para el resto hidrocarburo alifático $(R^1)(R^2)-CHCH_2$ un grado de reticulación de 1.

5 En la fórmula general definida anteriormente representan l, m y n números naturales incluyendo el 0, por ejemplo 0, 1, 2 y similares. Para el especialista en el campo de polialcoxilatos está sin embargo claro que esta definición se trata de la definición respectivamente de un tensioactivo individual. En caso de presencia de mezclas de tensioactivos o bien de formulaciones de tensioactivo que comprenden los varios tensioactivos de fórmula general, los números l y m se trata de valores medios en toda la molécula del tensioactivo, ya que en la alcoxilación de alcohol con óxido de etileno o bien óxido de propileno o bien óxido de butileno se obtiene respectivamente una determinada distribución de longitudes de cadena. Esta distribución se puede describir de forma y modo principalmente conocido con la denominada polidispersidad D. Con $D = M_w/M_n$ se trata del cociente de la media ponderada de la masa molar y de la media numérica de la masa molar. La polidispersidad se puede determinar mediante los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo mediante cromatografía de exclusión molecular.

15 Preferiblemente l representa un número de 0 a 99, preferiblemente de 1 a 40, con especial preferencia de 1 a 20.

Preferiblemente m representa un número de 0 a 99, preferiblemente de 1 a 20, con especial preferencia de 4 a 15.

Preferiblemente n representa un número de 0 a 99, preferiblemente de 1 a 20, con especial preferencia de 2 a 15.

Según la invención la suma $l + m + n (=k)$ es un número que se encuentra en el intervalo de 1 a 99, preferiblemente en el intervalo de 5 a 50, con especial preferencia en el intervalo de 8 a 39.

20 En la fórmula (I) X representa un grupo alquileo ramificado o no ramificado con 1 a 10, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono, que puede estar sustituido con un grupo OH. Se trata preferiblemente el grupo alquileo de un grupo metileno, etileno o propileno. De forma particular X es preferiblemente CH_2CH_2 , $CH_2CH(OH)CH_2$, $(CH_2)_3$, CH_2 o $CH_2CH(R')$, en las que R' es hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C (por ejemplo, metilo). X puede estar presente ($o = 1$) o ausente ($o = 0$).

25 En la fórmula general anterior Y^{a-} representa un grupo sulfonato, sulfato, carboxilato o fosfato (preferiblemente un grupo sulfonato, sulfato o carboxilato, de forma particular sulfato y carboxilato). Por tanto a puede representar valores 1 ó 2.

En la fórmula anterior M^+ representa un catión, preferiblemente un catión seleccionado del grupo Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , H^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} (preferiblemente Na^+ , K^+ o NH_4^+). En total b puede representar valores 1, 2 ó 3.

30 Los alcoholes $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-OH$, que pueden servir como compuesto de partida para la preparación de tensioactivos de acuerdo con la invención, se pueden obtener por ejemplo mediante la dimerización de alcoholes del tipo $R^1CH_2CH_2OH$ y R^2OH con escisión de agua.

En consecuencia un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para la recuperación de una mezcla de tensioactivos según la presente invención que contiene las etapas de:

35 (a) producción de alcoholes de Guerbet de fórmula general (IV) $(R^1)(R^2)-CH-CH_2OH$ (IV), en la que R^1 y R^2 presentan el significado dado anteriormente, mediante condensación de una mezcla de al menos dos alcoholes primarios de fórmula $R-CH_2-CH_2-OH$, en donde R representa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado con 10 a 12 átomos de carbono,

(b) alcoxilación de alcoholes obtenidos en la etapa de procedimiento (a),

40 (c) reacción de los alcoxilatos de alcohol obtenidos en la etapa (b) con un grupo Y^{a-} , dado el caso con formación de un grupo espaciador OX.

La preparación del alcohol de Guerbet de fórmula general (IV) $(R^1)(R^2)-CH-CH_2OH$ en la etapa de procedimiento (a) es conocida por el especialista en la técnica.

45 A continuación de la reacción de Guerbet se dimerizan finalmente alcoholes primarios dando alcoholes primarios ramificados en β en presencia de catalizadores adecuados. A este respecto se forman primeramente a partir del alcohol aldehídos, que se dimerizan a continuación mediante condensación aldólica con eliminación de agua y subsiguiente hidrogenación dando alcoholes saturados. Además del producto principal, el alcohol de Guerbet, pueden generarse también distintos productos secundarios, por ejemplo alcoholes primarios ramificados en β en caso de que tenga lugar hidrogenación no completa de enlace doble, aldehídos saturados ramificados en α , en caso de hidrogenación no completa en el alcohol de Guerbet, o de forma particular alcoholes primarios ramificados en β , que presentan ramificaciones adicionales en la cadena lateral o cadena principal.

En la dimerización de alcoholes según la fórmula $R-CH_2CH_2-OH$ puede tratarse de una mezcla de alcoholes. Esto puede ser, entre otros, una mezcla de alcohol graso $C_{12}C_{14}$ (lineal, saturado), una mezcla $C_{12}C_{14}$ de alcoholes de Ziegler con 12 o bien 14 átomos de carbono, una mezcla de alcohol graso $C_{12}C_{14}$ (lineal y saturado parcialmente) o una mezcla de oxoalcohol $C_{12}C_{14}$.

- 5 La dimerización de alcoholes según la fórmula $R-CH_2CH_2-OH$, en donde R representa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 10 ó 12 átomos de carbono, da según una forma de realización preferida de la invención alcoholes de Guerbet con 24, 26 y 28 átomos de carbono.

En una realización especialmente preferida R se trata de un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado (preferiblemente saturado), lineal con 10 ó 12 átomos de carbono.

- 10 Para la preparación de alcoholes de Guerbet en la etapa de procedimiento (a) se condensan mezclas de alcoholes (II). Preferiblemente la proporción de alcoholes con $R = 10$ se encuentra entre 60 y 80 % en moles, la proporción de alcoholes con $R = 12$ entre 20 y 40 % en moles. A este respecto se hacen reaccionar con especial preferencia aproximadamente 70 % en moles de alcoholes con $R = 10$ y 30 % en moles de alcoholes con $R = 12$.

- 15 La condensación de alcoholes (II) dando alcoholes de Guerbet se lleva a cabo preferiblemente en presencia de 0,5 a 10 % en peso referido al alcohol, hidróxido alcalino o hidróxido alcalinotérreo como, por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de cesio o hidróxido de potasio, preferiblemente hidróxido de potasio. En lo que respecta a una alta velocidad de reacción una proporción baja de componentes secundarios se tiene que usar el hidróxido alcalino o hidróxido alcalinotérreo en una concentración de 3 a 6 % en peso referido al alcohol. El hidróxido alcalino o hidróxido alcalinotérreo se puede usar en forma sólida (escamas, polvo) o en forma de una solución acuosa al 30 a 70 %, preferiblemente al 50 %.

- 20 Según una forma de realización preferida se condensan los alcoholes de fórmula (II) en presencia de NaOH y/o KOH.

- 25 En el catalizador o catalizadores son adecuados los catalizadores conocidos del estado de la técnica como, por ejemplo, en el documento US3119880 (níquel, sales de plomo), en US35558716 (cobre, plomo, cinc, cromo, molibdeno, tungsteno y óxidos de manganeso), en US 3979466 (complejos de paladio) o también en US 3864407 (complejos de plata). Se prefiere usar ZnO como catalizador para la dimerización.

El catalizador o catalizadores se tratan preferiblemente de catalizadores de ZnO, que se añaden en general a la mezcla de la que se preparan los alcoholes de Guerbet.

- 30 La mezcla de alcoholes de Guerbet se puede preparar según el procedimiento conocido del documento DE 3901095 A1.

Según una forma de realización preferida de la invención se sintetizan los alcoholes de Guerbet en la etapa de procedimiento (a) a una temperatura en el intervalo de 150 a 320° C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 180 a 280 °C dado el caso en presencia de un catalizador o bien catalizadores.

- 35 Los tensioactivos según la fórmula general se pueden preparar de forma y modo principalmente conocida mediante alcoxilación de alcoholes correspondientes $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-OH$ en la etapa de procedimiento (b). La realización de tales alcoxilaciones es principalmente conocida por el especialista en la técnica. Es igualmente conocido por el especialista en la técnica que se pueda influir con las condiciones de reacción, de forma particular la elección del catalizador, la distribución del peso molecular de alcoxilatos.

- 40 Los tensioactivos según la fórmula general se pueden preparar en la etapa de procedimiento (b) preferiblemente mediante alcoxilación catalizada con bases. A este respecto se puede añadir al alcohol $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-OH$ en un reactor a presión hidróxidos de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de potasio, o alcoholatos alcalinos como, por ejemplo, metilato de sodio. Mediante presión reducida (por ejemplo, < 10 kPa (< 100 mbar)) y/o aumento de la temperatura (de 30 a 150 °C) se puede reducir en la mezcla el agua presente. El alcohol se encuentra luego como el alcoholato correspondiente. A continuación se inertiza con gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) y se añade en etapas el o los óxido(s) de alquileo a temperaturas de 60 a 180 °C hasta una presión como máximo de 1000 kPa (10 bar). Según una realización preferida se dosifica el óxido de alquileo al comienzo a 130 °C. En el transcurso de la reacción aumenta mediante el calor de reacción que se libera la temperatura hasta 170 °C. Según una forma de realización preferida adicional de la invención se añade a este respecto en primer lugar el óxido de butileno a una temperatura en el intervalo de 125 a 145 °C, después de esto el óxido de propileno a una temperatura en el intervalo de 130 a 145 °C y a continuación el óxido de etileno a una temperatura en el intervalo de 125 a 155 °C. Al final de la reacción se puede neutralizar el catalizador por ejemplo mediante adición de ácido (por ejemplo, ácido acético o ácido fosfórico) y se filtra según necesidad.

- 55 La alcoxilación de alcoholes $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-OH$ puede llevarse a cabo también con otros procedimientos, por ejemplo mediante alcoxilación catalizada por ácido. Adicionalmente se pueden usar por ejemplo arcillas de hidróxido doble, como se describen en el documento DE 4325237 A1, se pueden usar catalizadores de cianuro bimetálico (catalizadores DMC). Catalizadores de DMC adecuados se dan a conocer, por ejemplo, en el documento DE

10243361 A1, de forma particular en los párrafos [0029] a [0041] así como en la bibliografía ahí citada. A modo de ejemplo se pueden usar catalizadores del tipo Zn-Co. Para la realización de la reacción se puede añadir al alcohol $(R^1)(R^2)-CH-CH_2-OH$ el catalizador, deshidratando la mezcla como se describió anteriormente y reaccionando con los óxidos de alquileo como se describió. Se usan normalmente no más de 1000 ppm de catalizador en relación a la mezcla y el catalizador puede permanecer en base a esta pequeña cantidad en el producto. La cantidad de catalizador puede ser por lo general menor de 1000 ppm, por ejemplo 250 ppm o inferior.

La etapa de procedimiento (c) se refiere a la reacción de alcoxilatos de alcohol obtenidos en la etapa (b) con un grupo Y^a , dado el caso con formación de un grupo espaciador OX.

De este modo se pueden incorporar, por ejemplo, grupos sulfato y grupos fosfato, de modo que estos reaccionen directamente (dado el caso tras activación) con el alcohol. Los grupos sulfonato se pueden incorporar mediante adición de vinilo, reacción de sustitución o reacción aldólica, dado el caso con hidrogenación subsiguiente, generándose el espaciador OX correspondiente. De forma alternativa se puede transformar el alcohol también previamente en un cloruro, que se puede obtener a continuación de una sulfonación directa. Se pueden obtener carboxilatos por ejemplo mediante reacción con cloroacetato, acrilato o acrilatos sustituidos $H_2C=(R')C(O)O-$, en donde R' es H o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Fundamentalmente se usa el grupo aniónico Y^a del grupo funcional Y^a , que es un grupo sulfato, sulfonato, carboxilato o fosfato, así como el espaciador OX conjuntamente, que puede ser en el caso más sencillo un enlace simple o = O. En el caso de un grupo sulfato puede recurrirse por ejemplo a la reacción con ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico o trióxido de azufre en el reactor de película delgada con neutralización subsiguiente. En el caso de un grupo sulfonato puede recurrirse por ejemplo a la reacción con propanosulfona y neutralización subsiguiente, con butanosulfona y neutralización subsiguiente, con sal sódica de ácido vinilsulfónico o con sal sódica de ácido 3-cloro-2-hidroxi-propanosulfónico. Para la preparación de sulfonatos se puede transformar también el grupo OH en un cloruro, por ejemplo, con fosgeno o cloruro de tionilo y a continuación hacerse reaccionar, por ejemplo, con sulfito. En el caso de un grupo carboxilato puede recurrirse por ejemplo a la oxidación del alcohol con oxígeno y subsiguiente neutralización o bien a la reacción con sal de sodio de ácido cloroacético. También se pueden obtener carboxilatos, por ejemplo, mediante adición de Michael de ácido o éster de ácido (met)acrílico. Se pueden obtener fosfatos por ejemplo mediante reacción de esterificación con ácido fosfórico o pentacloruro de fósforo.

Además de los tensioactivos según la fórmula general (I), (II) y (III) la formulación puede comprender adicionalmente opcionalmente otros tensioactivos. Estos son, por ejemplo, tensioactivos aniónicos del tipo sulfonato de alquilarilo, sulfonato de petróleo o sulfonato de olefina (sulfonato de alfa-olefina o sulfonato de olefina interna) y/o tensioactivos no iónicos del tipo etoxilato de alquilo o poliglucósido de alquilo. Se pueden usar también tensioactivos betaínicos. Estos tensioactivos adicionales pueden tratarse de forma particular también de tensioactivos oligoméricos o poliméricos. Con co-tensioactivos poliméricos de este tipo se puede reducir de forma ventajosa la cantidad necesaria en tensioactivos para la formación de una microemulsión. Tales co-tensioactivos poliméricos se designan por tanto también como "reforzadores de microemulsión". Ejemplos de tales tensioactivos poliméricos comprenden copolímeros de bloques anfífilos, que comprenden al menos un bloque hidrófilo y al menos uno hidrófobo. Ejemplos comprenden copolímeros de bloques de poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), copolímeros de bloques de poliisobuteno-polietileno así como polímeros peine con cadenas laterales de poli(óxido de etileno) y una cadena principal hidrófoba, comprendiendo la cadena principal preferiblemente esencialmente olefinas o (met)acrilatos como componentes estructurales. El término "poli(óxido de etileno)" debe incluir en esto respectivamente bloques de poli(óxido de etileno) que comprenden unidades de óxido de propileno según la definición anterior. Se dan a conocer otras particularidades de tales tensioactivos en el documento WO 2006/131541 A1.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la recuperación de petróleo se inyecta una formulación acuosa adecuada de tensioactivo según la fórmula general por al menos un pozo de inyección en el yacimiento de petróleo y se extrae crudo del yacimiento por al menos un pozo de producción. Con el término "crudo" no se entiende a este respecto evidentemente petróleo en fase pura, sino que se entiende las emulsiones de crudo-agua habituales. En general se prevé un yacimiento con varios pozos de inyección y con varios pozos de producción.

El efecto principal del tensioactivo se encuentra en la reducción de la tensión superficial entre el agua y el petróleo – de forma deseable a valores claramente $< 0,1$ mN/m. A continuación de la inyección de la formulación de tensioactivo, la denominada "inundación con tensioactivo" o bien preferiblemente "inundación con microemulsión" de Winsor tipo III, se puede inyectar agua a la formación para el mantenimiento de la presión ("flujo de agua") o preferiblemente una solución acuosa de alta viscosidad de un polímero de efecto fuertemente espesante ("flujos poliméricos"). Se conoce también por tanto técnicas según las cuales se deja actuar los tensioactivos en primer lugar una vez sobre la formación. Una técnica conocida adicional es la inyección de una solución de tensioactivos y polímeros de efecto espesante seguida de una solución de polímero de efecto espesante. El especialista en la técnica conoce particularidades para la realización técnica del "flujo de tensioactivo", "flujo de agua" y del "flujo de polímero" y usa en función de cada tipo de yacimiento una técnica correspondiente.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una formulación acuosa que contiene tensioactivos de fórmula general (I). Además de agua las formulaciones pueden contener opcionalmente también otros agentes orgánicos miscibles con agua o al menos dispersables en agua o agentes similares. Tales aditivos sirven de forma

particular para la estabilización de la solución de tensioactivo durante el almacenamiento o bien del transporte hasta el campo petrolífero. La cantidad de tales disolventes adicionales no debería superar por regla general 50 % en peso, preferiblemente 20 % en peso. En una forma de realización especialmente ventajosa de la invención se usa exclusivamente agua para la formulación. Ejemplos de disolventes miscibles con agua comprenden de forma particular alcoholes como metanol, etanol, y propanol, butanol, sec-butanol, pentanol, butiltilenglicol, butildietilenglicol o butiltrietilenglicol.

En una realización preferida de la invención debe cumplirse que el componente principal en todos los tensioactivos sea distinta en lo referente a la parte de hidrocarburo (R^1)(R^2)-CH-CH₂- de tres tensioactivos de fórmula general (I) en la formulación que se inyecta finalmente al yacimiento. Estos son preferiblemente al menos del 25 % en peso, con especial preferencia al menos 30 % en peso, con muy especial preferencia al menos 40 % en peso y con muy especial preferencia al menos 50 % en peso de todos los tensioactivos usados.

La mezcla usada de acuerdo con la invención se puede usar preferiblemente para los flujos de tensioactivo de yacimientos. Esta es adecuada de forma particular para los flujos de microemulsión de Winsor tipo III (flujos en el intervalo de Winsor III o bien en la zona de existencias de la fase de microemulsión bicontinua). La técnica de inundación con microemulsión se describió de forma expresa al comienzo.

Además de los tensioactivos las formulaciones pueden contener también otros componentes adicionales como, por ejemplo, alcoholes C₄ a C₈ y/o sales básicas (las denominadas "alkali Surfactant flooding"). Con tales aditivos se puede reducir, por ejemplo, la retención en la formación. La relación de cantidad de alcoholes en relación a la cantidad de tensioactivo total usada es por lo general de al menos 1:1 – se puede usar sin embargo también un claro exceso de alcohol. La cantidad en sales básicas puede alcanzar de forma típica de 0,1 % en peso a 5 % en peso. A las sales básicas pueden añadirse opcionalmente quelantes (como, por ejemplo, EDTA) – de forma típica de 0,03 % en peso a 5 % en peso.

Los yacimientos en los que se aplica el procedimiento presentan por lo general una temperatura de al menos 10 °C, por ejemplo de 10 a 150 °C, preferiblemente una temperatura de al menos 15 °C a 120 °C. La concentración total de todos los tensioactivos juntos es de 0,05 a 5 % en peso en relación a la cantidad total de la formulación de tensioactivo acuosa, preferiblemente de 0,1 a 2,5 % en peso. El especialista en la técnica toma según las propiedades deseadas, de forma particular según las relaciones en la formación de petróleo, una elección adecuada. Para el especialista en la técnica es evidente que la concentración de tensioactivos tras la inyección en la formación puede cambiar, ya que la formulación puede mezclarse con agua de la formación o los tensioactivos se pueden absorber también en superficies sólidas de la formación. Es la gran ventaja de la mezcla usada de acuerdo con la invención que los tensioactivos conduzcan a una reducción de la tensión superficial especialmente buena.

Es evidentemente posible y también recomendable, producir en primer lugar un concentrado que se diluya ya antes a la concentración deseada para la inyección en la formación. En general la concentración total del tensioactivo en una concentración como esta es de 10 a 45 % en peso.

Ejemplos

Parte I: síntesis de tensioactivos

Procedimiento general 1: preparación del alcohol de Guerbet

En un matraz de 1 l se dispone o disponen los alcoholes (1 eq.) y dado el caso se funde a 50 °C. Se añaden con agitación polvo de KOH (0,24 eq.) y óxido de cinc (5 % en peso o bien del alcohol iniciador). La mezcla de reacción se calienta lo más rápidamente hasta 180-230 °C y se destila el agua de reacción que se genera mediante un equipo de destilación. Para una separación lo más rápida posible del agua de reacción se aísla el matraz de vidrio opcionalmente con lámina de aluminio. La mezcla de reacción se agita durante 6 a 30 horas a la temperatura dada. La mezcla de alcohol que se genera se analiza por cromatografía de gases y se usa sin otro procesamiento para la subsiguiente alcoxilación.

Procedimiento general 2: alcoxilación mediante catálisis con KOH (válido para uso de EO, PO y/o 1,2-BuO)

En un autoclave de 2 l se añade al alcohol que se va a alcoxilar (1,0 eq) opcionalmente una solución de KOH acuosa, que contiene KOH al 50 % en peso. A este respecto la cantidad de KOH es de 0,2 % en peso del producto que se va a producir. Con agitación se deshidrata la mezcla a 100 °C y 2 kPa (20 mbar) durante 2 h. A continuación se lava tres veces con N₂, se ajusta a una presión previa de aprox. 130 kPa (1,3 bar) de N₂ y se aumenta la temperatura de 120 a 130 °C. Se dosifica el óxido de alquileo de modo que la temperatura permanezca entre 125 °C y 155 °C (con óxido de etileno) o de 130 a 145 °C (con óxido de propileno) o de 125 a 145 °C (con óxido de 1,2-butileno). A continuación se agita durante 5 h de 125 a 145 °C, se lava con N₂, se enfría hasta 70 °C y se vacía el reactor. El producto bruto básico se neutraliza con ayuda de ácido acético. De forma alternativa puede realizarse la neutralización también con silicatos de Mg comerciales, que se separan por filtración a continuación. El producto claro se caracteriza con ayuda de un espectro de RMN ¹H en CDCl₃, una cromatografía de exclusión molecular así como una determinación de índice de OH y se determina el rendimiento.

Procedimiento general 3: alcoxilación mediante catálisis por DMC

En un autoclave de 2 l se mezcla el alcohol que se va a alcoxilar (1,0 eq) con un catalizador de cianuro bimetálico (por ejemplo, catalizador de DMC de la compañía BASF tipo Zn-Co) a 80 °C. Para la activación del catalizador se expone a 80 °C durante 1 h a aprox. 2 kPa (20 mbar). A este respecto la cantidad de DMC es de 0,1 % en peso e inferior del producto que se va a generar. A continuación se lava tres veces con N₂, se ajusta a una presión previa de aprox. 130 kPa (1,3 bar) de N₂ y se aumenta la temperatura de 120 a 130 °C. Se dosifica el óxido de alquileo de modo que la temperatura permanezca entre 125 °C y 135 °C (con óxido de etileno) o de 130 a 140 °C (con óxido de propileno) o de 135 a 145 °C (con óxido de 1,2-butileno). A continuación se agita durante 5 h de 125 a 145 °C, se lava con N₂, se enfría hasta 70 °C y se vacía el reactor. El producto claro se caracteriza con ayuda de un espectro de RMN ¹H en CDCl₃, una cromatografía de exclusión molecular así como una determinación del índice de OH y se determina el rendimiento.

Procedimiento general 4: sulfatación mediante ácido clorosulfónico

En un matraz de cuello redondo de 1 l se disuelve el alcoxilato de alquilo que se va a sulfatar (1,0 eq) en 1,5 veces la cantidad de diclorometano (basado en el porcentaje en peso) y se enfría de 5 a 10 °C. Luego se gotea ácido clorofórmico (1,1 eq) de modo que la temperatura no supere 10 °C. Se deja calentar hasta temperatura ambiente y se agita durante 4 h a esta temperatura en corriente de N₂, antes de que se gotee la mezcla de reacción anterior a una solución de NaOH acuosa con medio volumen a 15 °C como máximo. La cantidad de NaOH se calcula de modo que resulte un ligero exceso en relación al ácido clorosulfónico usado. El valor de pH resultante se encuentra en aproximadamente pH 9 a 10. El diclorometano se separa con ligero vacío en el evaporador rotativo como máximo a 50 °C.

El producto se caracteriza por RMN ¹H y se determina el contenido en agua de la solución (aprox. 70 %).

Para la síntesis se usaron los siguientes alcoholes.

Alcohol	Descripción
C ₁₂ C ₁₄	Mezcla de alcohol graso que se adquiere comercialmente de C ₁₂ H ₂₅ -OH y C ₁₄ H ₂₉ -OH lineales
Guerbet C ₂₄	Alcohol de Guerbet C ₂₄ que se adquiere comercialmente (2-deciltetradecan-1-ol), pureza > 98 %
Guerbet C ₂₆	Alcohol de Guerbet C ₂₈ que se adquiere comercialmente (2-dodecilhexadecan-1-ol), pureza > 98 %

Ensayos de aplicación industrial

Con los tensioactivos obtenidos se llevaron a cabo los siguientes ensayos para valorar su idoneidad para la recuperación terciaria de petróleo.

Descripción y procedimientos de medida

Determinación de SP*

a) Principio de medida:

La tensión superficial entre el agua y petróleo se determinó de forma y modo conocidos mediante la medida del parámetro de solubilización SP*. La determinación de la tensión superficial mediante la determinación del parámetro de solubilización SP* es un procedimiento aceptado en la técnica para la determinación aproximada de la tensión superficial. El parámetro de solubilización SP* indica cuantos ml de petróleo por ml de tensioactivo usado se disuelven en una microemulsión (tipo III Windsor). La tensión superficial σ (tensión interfacial; IFT) se puede calcular adicionalmente mediante la fórmula aproximada $IFT \sim 0,3/(SP^*)^2$, en caso de que se usen los mismos volúmenes de agua y petróleo (C. Huh, J. Coli. Interf. Sc, vol. 71, nº 2 (1979)).

b) Protocolo de trabajo

Para la determinación del SP* se rellena una probeta de 100 ml con agitador magnético con 20 ml de petróleo y 20 ml de agua. A esto se añaden las concentraciones del tensioactivo respectivo. A continuación se aumenta la temperatura de 20 a 90 °C en etapas, y se observa en qué tramo de temperatura se forma una microemulsión.

La formación de la microemulsión se puede observar visualmente o también con ayuda de medidas de conductividad. Se forma un sistema en tres fases (fase superior de petróleo, fase media de microemulsión, fase inferior de agua). Las fases superior e inferior son iguales de tamaño y tampoco cambian durante un periodo de

tiempo de 24 h de modo que se encuentran a la temperatura óptima (T_{opt}) de la microemulsión. Se determina el volumen de la fase media. De este volumen se retira el volumen en tensioactivo que se va a añadir. El valor obtenido se divide luego por dos. Este volumen se divide finalmente con el volumen en tensioactivo que se va a añadir. El resultado se anota como SP*.

- 5 El tipo de petróleo y agua usados para la determinación de SP* se determina según el sistema que se va a investigar. Se puede usar por una parte petróleo propiamente o también un petróleo modelo como, por ejemplo, decano. Como agua se puede usar tanto agua pura como también agua salina para modelizar mejor las relaciones en la formación de petróleo. La composición de la fase acuosa se puede ajustar, por ejemplo, en correspondencia a la composición de un agua de yacimiento determinado.
- 10 Se encuentran datos de la fase acuosa que se va a usar y de la fase de petróleo debajo en la descripción concreta del ensayo.

Resultados del ensayo

- 15 Se adicionó a una mezcla 1:1 de decano y de una solución de NaCl butildietilenglicol (BDG). El butildietilenglicol (BDG) funciona como codisolvente y no se implica en el cálculo de SP*. Para ello se añadió una mezcla de tensioactivo de 3 partes de sulfato de alquilalcoxi y 1 parte de sulfonato de petróleo. La concentración de tensioactivo total se da en porcentaje en peso de la fase acuosa.

Los resultados se representan en la tabla 1.

Tabla 1 ensayos con decano

Ej.	Alquil AO – SO ₄ Na : sulfonato de petróleo = 3:1	Tensioactivo [%]	BDG [%]	NaCl [%]	T _{opt} [° C]	SP*	IFT [mN/m]
C1	Guerbet C24C28 (mezcla de Guerbet C24:Guerbet C28 = 70:30) – 7 BuO – 7PO – 10 EO- sulfato	0,4	2	4	77	18,25	0,0009
2	Guerbet C24C26C28 – 7 BuO – 7 PO – 10 EO - sulfato	0,4	2	4	57	55,75	0,0001
3	Guerbet C24C26C28 – 7 BuO – 7 PO – 6 EO - sulfato	0,4	2	3	68	38,6	0,0002

- 20 Como se observa en la tabla 1 un cuadro comparativo no reivindicado (dos tensioactivos producidos a partir de una mezcla de alcoholes de Guerbet adquiridos comercialmente) C1 da en decano buenos valores de tensión superficial. Estos pueden interrumpirse sin embargo adicionalmente de forma sorprendente como se observa en el ejemplo 2 y 3. Aquí se consiguen tensiones superficiales ultrabajas. Esto es importante con crudos especialmente pesados (calidad API por debajo de 20°). En tales sistemas se pueden conseguir solo tensiones superficiales muy bajas.
- 25 Por tanto se debería en estos petróleos procesar solo con tensioactivos que se hayan probado en otros petróleos más ligeros, que pueden conseguir valores de tensión superficial ultrabajos.

Adicionalmente se llevaron a cabo los siguientes estudios en el ejemplo de un yacimiento con petróleo pesado.

- el crudo presenta aproximadamente 16° API
- la temperatura del yacimiento se encuentra en aprox. 20 °C
- 30 - y el agua del depósito presenta aprox. 16100 ppm TDA (sal total disuelta).

- 35 A una solución que contiene 12000 ppm de NaCl y 4100 ppm de NaHCO₃ se añadieron 0,25 % de Na₂CO₃, 0,08 % de Guerbet C24C26C28-7BuO-7PO-10EO-sulfato, 0,02 % de Petrostep S3B (sulfonato de olefina interno de la compañía Stepan), 0,05 % de butildietilenglicol y 0,07 % de Sokalan® PA 20 (sal sódica de poliacrilato) o bien 0,25 % de Na₂CO₃, 0,07 % de Guerbet C24C26C28-7BuO-7PO-10EO-sulfato, 0,03 % de Petrostep S3B (sulfonato de olefina interno de la compañía Stepan), 0,05 % de butildietilenglicol y 0,07 % de Sokalan® PA 20 (sal sódica de poliacrilato). Toda la concentración de tensioactivo así como la cantidad de Na₂CO₃ se refieren a la sustancia activa y se añaden en el porcentaje en peso de la fase acuosa.

- 40 Se determinan tensiones superficiales de crudo en presencia de solución de tensioactivo a 20 °C por el procedimiento de gota giratorio (spinning-drop) en un SVT20 de la compañía DataPhysics. A esto se inyecta una gota de petróleo en un capilar relleno con solución de tensioactivo salina a 20 °C y se observa el alargamiento de la gota a aproximadamente 4500 revoluciones por minuto observando hasta ajustarse a un valor constante. Este es el caso normalmente después de 2 h.

La tensión superficial IFT (σ_{II}) se calcula a este respecto – como describe Hans-Dieter Dörfler en “Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme” editorial Springer Berlín Heidelberg 2002 – según la siguiente fórmula a partir del diámetro del cilindro d_z , el número de revoluciones ω , y la diferencia de densidad (d_1-d_2):

$$\sigma_{II} = 0,25 \cdot d_z^3 \cdot \omega^2 \cdot (d_1-d_2)$$

5 Los resultados del ensayo se representan en la tabla 2.

Tabla 2 Ensayo con crudo

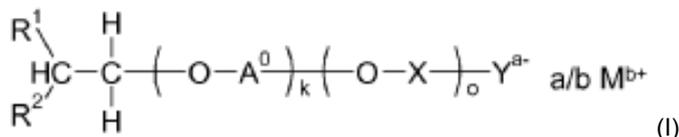
Ejemplo	Formulación de tensioactivo	Na ₂ CO ₃	NaCl + NaHCO ₃	IFT	Solubilidad en el sistema binario a 20 °C
4	0,08 % de Guerbet C24C26C28-7BuO-7PO-10EO-sulfato, 0,02 % de Petrostep S3B, 0,05 % de butildietilenglicol, 0,07 % de Sokalan PA 20	0,25 %	1,2 % + 0,41 %	0,0026 mN/m	Transparente
5	0,07 % de Guerbet C24C26C28-7BuO-7PO-10EO-sulfato, 0,03 % de Petrostep S3B, 0,05 % de butildietilenglicol, 0,07 % de Sokalan PA 20	0,25 %	1,2 % + 0,41 %	0,0024 mN/m	Transparente
6	0,06 % de Guerbet C24C26C28-7BuO-7PO-10EO-sulfato, 0,04 % de Petrostep S3B, 0,05 % de butildietilenglicol, 0,07 % de Sokalan PA 20	0,25 %	1,2 % + 0,41 %	0,0028 mN/m	Transparente
C7	0,08 % de Guerbet C24-7BuO-7PO-10EO-sulfato, 0,02 % de Petrostep S3B, 0,05 % de butildietilenglicol, 0,07 % de Sokalan PA 20	0,25 %	1,2 % + 0,41 %	0,0603 mN/m	Ligeramente turbio
C8	0,08 % de Guerbet C28-7BuO-7PO-10EO-sulfato, 0,02 % de Petrostep S3B, 0,05 % de butildietilenglicol, 0,07 % de Sokalan PA 20	0,25 %	1,2 % + 0,41 %	0,0564 mN/m	Ligeramente turbio

10 Como se puede reconocer en los ejemplos 4, 5 y 6 se puede conseguir también en un crudo duro (grado API por debajo de 20°) con ayuda del tensioactivo reivindicado respectivamente una tensión superficial muy baja. La solución de tensioactivo es respectivamente transparente y permite una inyección sin problemas en una roca porosa de permeabilidad adecuada.

15 Los ejemplos comparativos C7 y C8 se basan en formulaciones de tensioactivo, que contienen tensioactivos basados solo en un resto alquilo de Guerbet (Guerbet C24 o bien Guerbet C28). Estos tensioactivos liberan en condiciones idénticas claramente mayores tensiones de superficie que los tensioactivos de acuerdo con la invención como se reconoce de una comparación del ejemplo 4 (Guerbet C24C26C28) con ejemplo comparativo C7 (Guerbet C24) y C8 (Guerbet C28).

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de tensioactivo que contiene al menos tres tensioactivos iónicos distintos en lo relativo a la parte de hidrocarburo (R¹)(R²)-CH-CH₂- de fórmula general (I)



5 en la que

R¹ representa un resto hidrocarburo alifático saturado o insaturado, lineal, con 10 a 12 átomos de carbono;

R² representa un resto hidrocarburo alifático saturado o insaturado, lineal, con 12 a 14 átomos de carbono;

10 en donde los restos R¹ y R² se seleccionan de modo que al menos 3 tensioactivos iónicos de fórmula general (I) den un resto hidrocarburo (R¹)(R²)-CH-CH₂- con 24 átomos de carbono, 26 átomos de carbono y 28 átomos de carbono, presentándose el tensioactivo C₂₄ de fórmula general (I) en un intervalo del 40 % al 60 %, el tensioactivo C₂₆ de fórmula general (I) en un intervalo del 30 % al 50 % y el tensioactivo C₂₈ de fórmula general (I) en un intervalo del 1 % al 20 %, referido a la suma molar de los tres tensioactivos;

cada A⁰ representa independientemente etileno, propileno o butileno;

k representa un número entero de 1 a 99,

15 X representa un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido con un grupo OH;

o representa 0 o 1;

M^{b+} representa un catión;

Y^{a-} representa un grupo sulfato, un grupo sulfonato, un grupo carboxilato o un grupo fosfato;

20 b representa 1, 2 o 3 y

a representa 1 o 2.

2. Mezcla de tensioactivos según la reivindicación 1, caracterizada porque k es un número entero en el intervalo de 4 a 50.

25 3. Mezcla de tensioactivos según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque en la fórmula (I) el resto (OX)_oY^{a-} representa OS(O)₂O⁻, OCH₂CH₂S(O)₂O⁻, OCH₂CH(OH)CH₂S(O)₂O⁻, O(CH₂)₃S(O)₂O, S(O)₂O⁻, CH₂C(O)O⁻ o CH₂CH(R')C(O)O⁻, en la que R' representa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

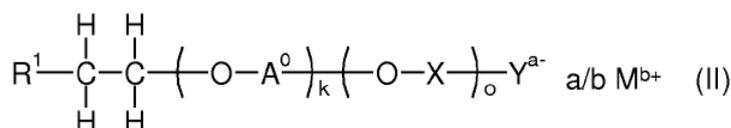
4. Mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque en la fórmula (I) (OA)_k representa n grupos butileno, m grupos propileno y l grupos etileno, siendo n+m+l=k.

30 5. Mezcla de tensioactivos según la reivindicación 4, caracterizada porque los n grupos butileno, m grupos propileno y l grupos etileno se disponen en forma de bloques.

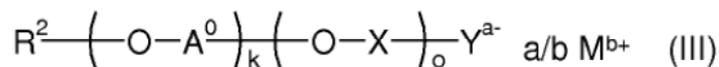
6. Mezcla de tensioactivos según la reivindicación 5, caracterizada porque el resto (R¹)(R²)-CH-CH₂- en la fórmula (I) es seguido, representado por (OA)_k, de un bloque de butileno con n grupos butileno, seguido de un bloque propileno con m grupos propileno y finalmente un bloque etileno con l grupos etileno.

35 7. Mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada porque m representa un número entero de 4 a 15 y/o l representa un número entero de 0 a 25 y/o n representa un número entero de 2 a 15.

8. Mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque contiene adicionalmente tensioactivos de fórmula



y de fórmula



en las que R^1 , R^2 , A^0 , X , Y^{a-} , M^{b+} , k , o , a y b poseen el significado dado para la fórmula (I).

- 5 9. Mezcla de tensioactivos según la reivindicación 8, caracterizada porque la proporción en tensioactivos de fórmula (I) en relación a la suma de las cantidades de tensioactivos de fórmulas (I), (II) y (III) se encuentra en el intervalo de 80 % en peso a 99 % en peso.
10. Formulación acuosa de tensioactivos que contienen una mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la formulación de tensioactivo presenta preferiblemente una proporción de tensioactivo total de 0,05 a 5 % en peso, en relación a la cantidad total de formulación acuosa de tensioactivo.
- 10 11. Procedimiento para la recuperación de petróleo mediante inundación con microemulsión de Winsor tipo III, en el que se inyecta a presión una formulación acuosa de tensioactivo según la reivindicación 10 para reducir la tensión superficial entre petróleo y agua hasta $< 0,1$ mN/m, por al menos un pozo de inyección en un yacimiento de petróleo y se extrae crudo del yacimiento por al menos un pozo de producción.
12. Procedimiento para la producción de una mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas de:
- 15 (a) producción de alcoholes de Guerbet de fórmula general (IV) $(R^1)(R^2)-CH-CH_2OH$ (IV), en la que R^1 y R^2 presentan el significado dado en las reivindicaciones 1 a 9, mediante condensación de una mezcla de al menos dos alcoholes primarios de fórmula $R-CH_2-CH_2-OH$, en la que R representa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado con 10 a 12 átomos de carbono,
- (b) alcoxilación de alcoholes obtenidos en la etapa de procedimiento (a),
- 20 (c) reacción de los alcoxilatos de alcohol obtenidos en la etapa (b) con un grupo Y^{a-} , dado el caso con formación de un grupo espaciador OX .
13. Uso de una mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 9 o de una formulación de tensioactivo según la reivindicación 10 en la recuperación de petróleo mediante inundación con microemulsión de Winsor tipo III.
- 25