

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 579**

51 Int. Cl.:

C09K 8/584 (2006.01)

B01F 17/02 (2006.01)

B01F 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2009** **E 09729890 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016** **EP 2274398**

54 Título: **Tensioactivos novedosos para la extracción de petróleo terciaria a base de alcoholes ramificados**

30 Prioridad:

10.04.2008 EP 08154303

04.06.2008 US 58743

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

23.03.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)

Carl-Bosch-Strasse 38

67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

BITTNER, CHRISTIAN;

OETTER, GÜNTER;

STEINBRENNER, ULRICH;

GUZMANN, MARCUS;

HAUNERT, ANDREA;

PAPP, RAINER y

RUDOLPH, JENS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 564 579 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

Tensioactivos novedosos para la extracción de petróleo terciaria a base de alcoholes ramificados

La invención se refiere a tensioactivos de fórmula general R^1-X , en la que en el caso de R^1 se trata de un resto alquilo alifático $C_{17}H_{35}$ y en el caso de X se trata de un grupo hidrófilo, y el grado de ramificación promedio del resto R^1 asciende a de 2,8 a 3,7. Ésta se refiere además a mezclas que contienen tensioactivos de este tipo, así como al uso de tensioactivos de este tipo o sus mezclas para la extracción de petróleo terciaria.

En yacimientos petrolíferos naturales se encuentra el petróleo en las cavidades de rocas de almacenamiento porosas, que están aisladas hacia la superficie terrestre por capas de cubierta impermeables. En el caso de las cavidades puede tratarse de cavidades muy finas, capilares, poros o similares. Los finos cuellos de poros pueden presentar por ejemplo un diámetro de sólo aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. Además de petróleo, inclusive proporciones de gas natural, un yacimiento contiene agua con un contenido en sal más o menos grande. El contenido en sal del agua de yacimiento asciende no raras veces a del 5 % al 20 % en peso; sin embargo existen también yacimientos con un contenido en sal de hasta el 27 % en peso. En el caso de las sales disueltas puede tratarse por ejemplo de sales de metal alcalino, sin embargo en algunos yacimientos contiene el agua de yacimiento también proporciones relativamente altas de iones de metal alcalinotérreo, por ejemplo de hasta el 5 % en peso de iones calcio y/o iones magnesio.

En la extracción de petróleo se diferencia entre la extracción primaria, secundaria y terciaria.

En la extracción primaria, tras la perforación del yacimiento fluye el petróleo debido a la presión propia del yacimiento por sí mismo a través del agujero de perforación en la superficie. La presión propia puede generarse mediante gases existentes en el yacimiento tales como metano, etano o propano. Sin embargo, por medio de la extracción primaria pueden extraerse dependiendo del tipo de yacimiento en la mayoría de los casos sólo aproximadamente del 5 % al 10 % de la cantidad de petróleo existente en el yacimiento, a consecuencia de ello ya no es suficiente la presión propia para la extracción.

Tras la extracción primaria se usa, por tanto, la extracción secundaria. En la extracción secundaria, adicionalmente a los agujeros de perforación que sirven para la extracción del petróleo, las denominadas perforaciones de producción, se perforan otros agujeros de perforación en la formación que conduce petróleo. A través de estas denominadas perforaciones de inyección se introduce a presión agua en el yacimiento para mantener la presión o aumentarla de nuevo. Mediante la introducción a presión del agua se presiona el petróleo por las cavidades en la formación lentamente partiendo de la perforación de inyección hacia la perforación de producción. Sin embargo, esto funciona sólo tanto tiempo como estén las cavidades completamente llenas con petróleo y el petróleo más viscoso se desplaza continuamente por el agua (véase la figura 1). Tan pronto como el agua muy fluida salga por las cavidades, ésta fluye a partir de este momento de camino a la resistencia más baja, o sea mediante el canal formado y ya no desplaza continuamente el petróleo. Esta situación está representada en la figura 2: debido a la distinta polaridad del petróleo y el agua resulta entre los dos componentes una alta energía de superficie límite o tensión de superficie límite. Por tanto adoptan ambos uno con respecto a otro la superficie más pequeña, lo que da como resultado una gota de petróleo en forma de esfera que ya no pasa a través de los finos capilares. Al final del empuje por agua está capturado el petróleo por tanto en forma discontinua (gotas esféricas aisladas) en los capilares.

Por medio de la extracción primaria y secundaria puede extraerse en el caso normal sólo aproximadamente del 30 % al 35 % de la cantidad de petróleo existente en el yacimiento.

Se conoce aumentar posteriormente el rendimiento de petróleo mediante medidas de la extracción terciaria. Un resumen con respecto a la extracción de petróleo terciaria se encuentra por ejemplo en Journal of Petroleum Science and Engineering 19 (1998) 265-280. A la extracción de petróleo terciaria pertenecen procedimientos térmicos en los que se introduce a presión agua caliente o vapor caliente en el yacimiento. Mediante esto se reduce la viscosidad del petróleo. Como medio de inyección pueden usarse también gases como CO_2 o nitrógeno.

A la extracción de petróleo terciaria pertenecen además procedimientos en los que se usan productos químicos adecuados como coadyuvantes para la extracción de petróleo. Con éstos puede influirse la situación a finales del empuje por agua y debido a ello puede extraerse también el petróleo retenido hasta entonces en la formación de roca.

Sobre el petróleo que está capturado a finales de la extracción secundaria en los poros de la roca del yacimiento actúan fuerzas viscosas y capilares, determinando la proporción de estas dos fuerzas una con respecto a otra la separación microscópica del petróleo. Por medio de un parámetro adimensional, el denominado número capilar, se describe la acción de estas fuerzas. Éste es la proporción de las fuerzas de viscosidad (velocidad x viscosidad de la fase que presiona) con respecto a las fuerzas capilares (tensión de superficie límite entre petróleo y agua x humectación de la roca):

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

A este respecto significa μ la viscosidad del fluido que moviliza el petróleo, v la velocidad de Darcy (velocidad de flujo por unidad de superficie), σ la tensión de superficie límite entre el líquido que moviliza el petróleo y el petróleo y θ el ángulo de contacto entre el petróleo y la roca (C. Melrose, C.F. Brandner, J. Canadian Petr. Techn. 58, Oct.-Dic., 1974). Cuanto más alto sea el número capilar mayor es la movilización del petróleo y por consiguiente también el grado de retirada de petróleo.

Se sabe que el número de capilaridad a finales de la extracción de petróleo secundaria se encuentra en el intervalo de aproximadamente 10^{-6} y que es necesario elevar el número de capilaridad hasta aproximadamente de 10^{-3} a 10^{-2} para poder movilizar petróleo adicional.

Para ello puede reducirse por ejemplo la tensión de superficie límite σ entre el petróleo y la fase acuosa mediante la adición de tensioactivos adecuados. Esta técnica se conoce también como "empuje por tensioactivos". Para ello son adecuados en particular tensioactivos que pueden reducir σ hasta valores de $< 10^{-2}$ mN/m (tensión interfacial ultrabaja, *ultralow interfacial tension*). De esta manera puede modificarse la forma de las gotas de petróleo y éstas pueden atravesar mediante compresión por el agua de inyección las aberturas de capilares.

Es deseable que las gotas de petróleo se reúnan a continuación para dar un banco de petróleo continuo. Esto se muestra de manera esquemática en la figura 3. Esto tiene dos ventajas: por un lado durante el avance del banco de petróleo continuo por una nueva roca porosa pueden fundirse con el banco las gotas de petróleo que allí se encuentran. Además mediante la agrupación de las gotas de petróleo para dar un banco de petróleo se reduce claramente la superficie límite de petróleo-agua y por consiguiente ya no se libera el tensioactivo necesario. El tensioactivo liberado puede movilizar después gotas de aceite que quedan en la formación. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 4. También para la agrupación de las gotas de petróleo para dar un banco de petróleo así como para la absorción de nuevas gotas de petróleo en el banco de petróleo es necesaria una tensión de superficie límite ultrabaja entre la fase acuosa y la fase de petróleo. En caso contrario quedan atrás gotas de petróleo individuales o no se absorben conjuntamente en el banco de petróleo. Esto reduce la eficacia del empuje por tensioactivo.

En general, tras el empuje por tensioactivo para el mantenimiento de la presión no se inyecta agua en la formación, sino una solución acuosa de viscosidad superior de un polímero de acción muy espesante. Esta técnica se conoce como "empuje por polímero".

Durante el empuje por tensioactivo deben formar los tensioactivos con la fase acuosa y la fase de petróleo una microemulsión (Winsor tipo III). En el caso de una microemulsión (Winsor tipo III) se trata no de una emulsión con gotas especialmente pequeñas, sino de una mezcla líquida termodinámicamente estable de agua, petróleo y tensioactivos, que presenta una tensión de superficie límite muy baja y dispone en la mayoría de los casos de una viscosidad baja. Ésta se encuentra en el equilibrio con exceso de agua y exceso de petróleo. Una viscosidad baja es deseable para el transporte de la emulsión en la formación de petróleo. Con una viscosidad demasiado alta de la fase que va a transportarse debía emplearse una presión muy alta como consecuencia del empuje por polímero. Esto es por una parte caro, sin embargo sobre todo existe también el riesgo de que mediante la presión se hagan estallar de manera indeseada nuevas cavidades en la formación de petróleo. Además se impide una agrupación de las gotas de petróleo movilizadas para dar un banco de petróleo continuo en el caso de viscosidades demasiado altas.

Los requerimientos de tensioactivos para la extracción de petróleo terciaria se diferencian claramente de los requerimientos de tensioactivos para otras aplicaciones.

Los tensioactivos deben reducir la tensión de superficie límite entre agua y petróleo (habitualmente de aproximadamente 20 mN/m) hasta valores especialmente bajos inferiores a 10^{-2} mN/m para posibilitar una movilización suficiente del petróleo. Esto debe realizarse a las temperaturas habituales de yacimientos de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 130 °C y en presencia de agua con gran contenido en sal, en particular también en presencia de altas proporciones de iones calcio y/o magnesio; por tanto los tensioactivos deben ser solubles también en agua de yacimiento con gran contenido en sal. El intervalo de temperatura dentro del cual se forma una microemulsión, debía ser a este respecto lo más ancho posible. Para evitar pérdidas de tensioactivo en la formación, los tensioactivos debían tener una baja tendencia a la formación de superestructuras de tensioactivo viscosas o grandes así como debían presentar un bajo comportamiento de adsorción. Además, los tensioactivos debían presentar una alta estabilidad química en las condiciones que imperan en la formación. A esto pertenece sobre todo una alta estabilidad a largo plazo: la velocidad de migración del empuje por tensioactivo en la formación asciende con frecuencia a menos de 1 m/día. Dependiendo de la distancia entre el orificio de inyección y de extracción pueden ascender por tanto los tiempos de permanencia del tensioactivo en el yacimiento de petróleo a varios meses.

Para su uso en la extracción de petróleo terciaria se han propuesto ya distintos tensioactivos o mezclas de tensioactivos.

El documento US 3.811.505 da a conocer una mezcla de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico para su uso en yacimientos, cuya agua de yacimiento contiene del 0,5 % al 0,9 % en peso de iones polivalentes. En el caso

de los tensioactivos aniónicos se trata de alquilsulfonatos o alquilfosfatos con respectivamente 5 a 25 átomos de C, alquilarilsulfonatos o alquilarilsulfonatos, cuyo resto alquilo presenta respectivamente de 5 a 25 átomos de C. En el caso de los tensioactivos no iónicos se trata de alquilfenoles polietoxilados que presentan de 6 a 20 grupos etoxilo y cuyo resto alquilo presenta de 5 a 20 átomos de C o de alcoholes alifáticos polietoxilados con 6 a 20 átomos de C y de 6 a 20 grupos etoxilo.

El documento US 3.811.504 da a conocer una mezcla de 2 tensioactivos aniónicos distintos y un tensioactivo no iónico para su uso en yacimientos, cuya agua de yacimiento contiene del 0,15 % al 1,2 % de iones calcio y magnesio. En el caso del primer tensioactivo aniónico se trata de alquilsulfonatos o alquilarilsulfonatos, en el caso del segundo se trata de alquilpolietoxisulfatos y en el caso del tensioactivo no iónico se trata de alcoholes alifáticos o aromáticos polietoxilados. Mezclas de tensioactivos de igual composición se dan a conocer por ejemplo por el documento US 3.508.621, US 3.811.507 o 3.890.239.

El documento US 4.077.471 da a conocer una mezcla de tensioactivos para su uso en una formación, cuya agua de yacimiento presenta un contenido en sal del 7 % al 22 %. La mezcla comprende un alquilpolialcoxilalquilsulfonato o alquilarilpolialcoxilalquilsulfonato soluble en agua así como un tensioactivo no iónico insoluble en agua de un alcohol etoxilado alifático o un alcohol etoxilado, alquilsustituido aromático.

El documento EP 003 183 B1 da a conocer tensioactivos de fórmula general R-O-polipropoxi-polietoxi-X, en la que X es un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o ácido carboxílico. En el caso de R puede tratarse en una forma de realización preferente de la invención de un resto alquilo ramificado con 10 a 16 átomos de C, por ejemplo de un resto isotridecilo.

El documento US 3.675.716 da a conocer una mezcla de un tensioactivo aniónico y un alcohol sulfato alcoxilado ramificado, no estando separado ya el sitio de ramificación como un átomo de C del átomo de C en el que se ha unido el grupo sulfato.

El documento US 5.849.960 da a conocer alcoholes ramificados con 8 a 36 átomos de C. El grado de ramificación asciende a al menos 0,7 y preferentemente a de 1,5 a 2,3, estando presente menos del 0,5 % de átomos de C cuaternarios, y las ramificaciones comprenden grupos metilo y etilo. Se describe además el procesamiento posterior de los alcoholes para dar los correspondientes tensioactivos, y concretamente alcoxilatos, sulfatos o alcoxisulfatos así como su uso para la preparación de agentes de lavado biodegradables.

El documento EP 958 267 B1 da a conocer alcoholes ramificados con 11 a 36 átomos de C. El grado de ramificación asciende a al menos de 0,7 a 3,0, preferentemente de 1,5 a 2,3, estando presente menos del 0,5 % de átomos de C cuaternarios, y las ramificaciones comprenden grupos metilo y etilo. Se describe además el procesamiento posterior de los alcoholes para dar los correspondientes tensioactivos, y concretamente alcoxilatos, sulfatos o alcoxisulfatos así como su uso para la preparación de agentes de lavado biodegradables.

El documento US 6.222.077 da a conocer un procedimiento para la preparación de tensioactivos, en el que se dimerizan olefinas C₆ a C₁₀ lineales para dar olefinas C₁₂ a C₂₀, se hacen reaccionar las olefinas obtenidas para dar alcoholes C₁₃ a C₂₁ y se hacen reaccionar los alcoholes para dar los correspondientes tensioactivos ramificados. El grado de ramificación promedio de los alcoholes asciende a de 0,9 a 2,0, estando dispuesto menos del 25 % de las ramificaciones en posición C₂ o C₃ con respecto al grupo OH.

El documento US 2006/0185845 A1 da a conocer el uso de una mezcla de al menos un tensioactivo aniónico alifático y un tensioactivo no iónico alifático ramificado para la extracción de petróleo. El resto alifático ramificado presenta preferentemente de 10 a 24 átomos de C y el grado de ramificación asciende a de 0,7 a 2,5.

El documento US 2006/018486 da a conocer el uso de una mezcla de al menos un tensioactivo aniónico alifático ramificado y un tensioactivo no iónico alifático para la extracción de petróleo. El resto alifático ramificado presenta preferentemente de 10 a 24 átomos de C y el grado de ramificación asciende a de 0,7 a 2,5.

El objetivo de la invención era facilitar tensioactivos mejorados para la extracción de petróleo terciaria.

De manera correspondiente a esto se encontraron tensioactivos de fórmula general R¹-X, en la que en el caso de R¹ se trata de un resto alquilo alifático C₁₇H₃₅- y en el caso de X se trata de un grupo hidrófilo y el grado de ramificación promedio del resto R¹ asciende a de 2,8 a 3,7, preferentemente de 2,9 a 3,6.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de X se trata de un grupo seleccionado del grupo de grupos sulfonato, grupos polioxialquilenos, grupos polioxialquilenos modificados de manera aniónica, grupos glucósido o grupos óxido de amina.

En otra forma de realización preferente de la invención se trata de mezclas de tensioactivos de al menos dos tensioactivos distintos, tratándose en el caso de al menos uno de los mismos de un tensioactivo R¹-X.

Además se encontró el uso de tensioactivos R¹-X o mezclas de los mismos para la extracción terciaria de petróleo.

Figuras adjuntas:

- Figura 1 situación al inicio de la extracción de petróleo secundaria: poros de roca completamente llenos con petróleo.
- Figura 2 situación a finales de la extracción de petróleo secundaria: el agua de inyección ha formado un canal y fluye a través del canal, sin arrastrar petróleo adicional.
- 5 Figura 3 representación esquemática del empuje por tensioactivo en una formación de petróleo: gotas de petróleo liberadas de los poros de roca antes (A) y tras (B) la agrupación para dar un banco de petróleo continuo.
- Figura 4 representación esquemática del avance del banco de petróleo continuo en la formación de petróleo. El banco de petróleo absorbe nuevas gotas de petróleo en dirección de flujo. En contra de la dirección de flujo se libera tensioactivo.
- 10

Con respecto a la invención puede exponerse en detalle lo siguiente:

en el caso de los tensioactivos de acuerdo con la invención se trata de tensioactivos de fórmula general R^1-X , en la que en el caso de R^1 se trata de un resto alquilo alifático ramificado $C_{17}H_{35}-$, cuyo grado de ramificación promedio asciende a de 2,8 a 3,7. Preferentemente, el grado de ramificación asciende a de 2,9 a 3,6, de manera especialmente preferente a de 3,01 a 3,5, de manera muy especialmente preferente a de 3,05 a 3,4 y por ejemplo a aproximadamente 3,1.

15

En el caso de X se trata de un grupo hidrófilo que confiere a la molécula propiedades anfifílicas. Puede tratarse en principio de grupos hidrófilos discretos que son adecuados para su uso como grupos de cabeza en tensioactivos. El experto conoce los correspondientes grupos hidrófilos.

Los tensioactivos pueden prepararse partiendo de un alcohol alifático ramificado R^1-OH con un grado de ramificación de 2,8 a 3,7, preferentemente de 2,9 a 3,6, de manera especialmente preferente de 3,01 a 3,5 de manera muy especialmente preferente de 3,05 a 3,4 y por ejemplo de aproximadamente 3,1.

20

El término "grado de ramificación" se define según esto de manera en principio conocida como el número de grupos metilo en una molécula del alcohol menos 1. El grado de ramificación promedio es el valor promedio estadístico de los grados de ramificación de todas las moléculas de una muestra. Dicho con otras palabras, en el caso del alcohol R^1-OH usado puede tratarse de una mezcla de distintos alcoholes y de manera correspondiente a esto también en el caso de los tensioactivos de acuerdo con la invención puede tratarse de una mezcla de distintos tensioactivos, que presentan respectivamente distintos restos alquilo alifáticos $C_{17}H_{35}-$.

25

El grado de ramificación promedio puede determinarse mediante espectroscopía de RMN- 1H tal como sigue: para ello se somete una muestra del alcohol en primer lugar a una derivatización con tricloroacetilisocianato (TAI). A este respecto se transforman los alcoholes en los ésteres de ácido carbámico. Las señales de los alcoholes primarios esterificados se encuentran en $\delta = 4,7$ a $4,0$ ppm, las de los alcoholes secundarios esterificados (en tanto que estén presentes) en aproximadamente 5 ppm y el agua existente en la muestra reacciona con TAI para dar ácido carbámico. Todos los protones de metilo, de metileno y de metino se encuentran en el intervalo de $2,4$ a $0,4$ ppm. Las señales < 1 ppm se asignan a este respecto a los grupos metilo. A partir del espectro así obtenido puede calcularse el grado de ramificación promedio (índice Iso) tal como sigue:

30

35

$$\text{Iso-Index} = ((F(\text{CH}_3) / 3) / (F(\text{CH}_2\text{-OH}) / 2)) - 1$$

representando $F(\text{CH}_3)$ el área de señales que corresponde a los protones metilo y $F(\text{CH}_2\text{-OH})$ el área de señales de los protones metileno en el grupo $\text{CH}_2\text{-OH}$.

40 Facilitación de los alcoholes R^1-OH usados

Los alcoholes R^1-OH pueden sintetizarse básicamente según cualquier procedimiento discrecional, siempre que presenten respectivamente el grado de ramificación descrito.

Los alcoholes R^1-OH pueden obtenerse por ejemplo a partir de una olefina C_{16} ramificada mediante hidroformilación seguida de hidrogenación del aldehído obtenido para dar el alcohol. La realización de una hidroformilación así como de la hidrogenación posterior la conoce en principio el experto. Las olefinas C_{16} usadas para ello pueden prepararse mediante tetramerización de buteno.

45

Preferentemente puede prepararse la mezcla de alcoholes C_{17}

a) proporcionándose una materia prima de hidrocarburo, que contenga al menos una olefina con 2 a 6 átomos de carbono,

b) sometiendo la materia prima de hidrocarburo a una oligomerización en un catalizador que contiene metal de transición,

50

c) sometiendo el producto de oligomerización obtenido en la etapa b) a una separación destilativa con obtención de un flujo de olefina enriquecido en olefinas C₁₆,

d) sometiendo el flujo de olefina enriquecido en olefinas C₁₆ obtenido en la etapa c) a una hidroformilación mediante reacción con monóxido de carbono e hidrogeno en presencia de un catalizador de hidroformilación de cobalto y a continuación a una hidrogenación.

Etapa a) Facilitación de una mezcla de hidrocarburos

Las materias primas de olefina adecuadas para la etapa a) son en principio todos los compuestos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace etilénicamente insaturado. Preferentemente se usa en la etapa a) una mezcla de hidrocarburos que contiene olefinas que está a disposición técnicamente.

Las mezclas de olefinas que están a disposición a escala técnica preferentes resultan de la disociación de hidrocarburos durante el procesamiento del petróleo, por ejemplo mediante craqueo catalítico, tal como *fluid catalytic cracking* (FCC), craqueo térmico o hidro craqueo con deshidrogenación posterior. Una mezcla de olefinas técnica preferente es la fracción C₄. Las fracciones C₄ pueden obtenerse por ejemplo mediante *fluid catalytic cracking* o craqueo a vapor de gasoil o mediante craqueo a vapor de nafta. Dependiendo de la fracción C₄ se distingue la fracción C₄ total (fracción C₄ bruta), el denominado refinado I obtenido tras la separación de 1,3-butadieno así como el refinado II obtenido tras la separación de isobuteno. Otra mezcla de olefinas técnica adecuada es la fracción C₅ que puede obtenerse en la disociación de nafta. Las mezclas de hidrocarburos que contienen olefina adecuadas para su uso en la etapa a) con 4 a 6 átomos de carbono pueden obtenerse adicionalmente mediante deshidrogenación catalítica de mezclas de parafinas adecuadas que están a disposición a escala técnica. Así da buen resultado, por ejemplo, la preparación de mezclas de olefinas C₄ a partir de gases líquidos (*liquified petroleum gas*, LPG) y gases naturales fluidificables (*liquified natural gas*, LNG). Éstas últimas comprenden además de la fracción de LPG también adicionalmente cantidades mayores de hidrocarburos de peso molecular superior (nafta ligera) y por consiguiente son adecuadas también para la preparación de mezclas de olefinas C₅ y C₆. La preparación de mezclas de hidrocarburos que contienen olefinas, que contienen monoolefinas con 4 a 6 átomos de carbono, a partir de flujos de LPG o LNG se logra según procedimientos habituales conocidos por el experto, que además de la deshidrogenación comprenden por regla general aún una o varias etapas de procesamiento. A esto pertenece por ejemplo la separación al menos de una parte de los hidrocarburos saturados contenidos en las mezclas iniciales de olefinas mencionadas anteriormente. Éstos pueden usarse por ejemplo de nuevo para la preparación de materias primas de olefina mediante craqueo y/o deshidrogenación. Las olefinas usadas en la etapa a) pueden contener sin embargo también una proporción de hidrocarburos saturados que se comportan de manera inerte con respecto a las condiciones de oligomerización. La proporción de estos componentes saturados asciende por regla general a como máximo el 60 % en peso, preferentemente a como máximo el 40 % en peso, de manera especialmente preferente a como máximo el 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de los hidrocarburos saturados y las olefinas contenidos en la materia prima de hidrocarburos.

Preferentemente se facilita en la etapa a) una mezcla de hidrocarburos que contiene del 20 % al 100 % en peso de olefinas C₄, del 0 % al 80 % en peso de olefinas C₅, del 0 % al 60 % en peso de olefinas C₆ y del 0 % al 10 % en peso de olefinas distintas de las olefinas mencionadas anteriormente, respectivamente con respecto al contenido total de olefinas.

Preferentemente se facilita en la etapa a) una mezcla de hidrocarburos que presenta un contenido en monoolefinas lineales de al menos el 80 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 90 % en peso y en particular al menos el 95 % en peso, con respecto al contenido total de olefinas. A este respecto, las monoolefinas lineales se seleccionan entre 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno y mezclas de las mismas. Para el ajuste del grado de ramificación deseado de la mezcla de isoalcanos puede ser ventajoso cuando la mezcla de hidrocarburos usada en la etapa a) contiene hasta un 20 % en peso, preferentemente hasta un 5 % en peso, en particular hasta un 3 % en peso de olefinas ramificadas, con respecto al contenido total de olefinas.

De manera especialmente preferente se proporciona en la etapa a) una mezcla de hidrocarburos C₄.

El contenido en buteno, con respecto a 1-buteno, 2-buteno e isobuteno, de la mezcla de hidrocarburos C₄ facilitada en la etapa a) asciende preferentemente a del 10 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % al 99 % en peso, y en particular del 70 % al 95 % en peso, con respecto al contenido total de olefinas. Preferentemente, la proporción de 1-buteno con respecto a 2-buteno se encuentra en un intervalo de 20 : 1 a 1 : 2, en particular en aproximadamente de 10 : 1 a 1 : 1. Preferentemente, la mezcla de hidrocarburos C₄ usada en la etapa a) contiene menos del 5 % en peso, en particular menos del 3 % en peso de isobuteno.

La facilitación de los hidrocarburos que contienen olefina en la etapa a) puede comprender una separación de olefinas ramificadas. Son adecuados los procedimientos de separación habituales, conocidos por el estado de la técnica, que se basan en distintas propiedades físicas de olefinas lineales y ramificadas o se basan en distintas reactividades que permiten las reacciones selectivas. Así puede separarse por ejemplo isobuteno de mezclas de olefinas C₄, como refinado I, mediante uno de los siguientes procedimientos: separación por tamiz molecular, destilación fraccionada, hidratación reversible para dar terc-butanol, adición de alcohol catalizada con ácido a un éter

terciario, por ejemplo adición de metanol para dar metil-terc-butiléter (MTBE), oligomerización catalizada irreversible para dar di- y tri-isobuteno o polimerización reversible para dar poliisobuteno. Los procedimientos de este tipo se describen en K. Weissmerl, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 4ª edición, pág. 76 - 81, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1994, a lo que se hace referencia en su totalidad por el presente documento.

- 5 Preferentemente se facilita en la etapa a) un refinado II.

Un refinado II adecuado para su uso en el procedimiento tiene por ejemplo la siguiente composición: del 0,5 % al 5 % en peso de isobutano, del 5 % al 20 % en peso de n-butano, del 20 % al 40 % en peso de trans-2-buteno, del 10 % al 20 % en peso de cis-2-buteno, del 25 % al 55 % en peso de 1-buteno, del 0,5 % al 5 % en peso de isobuteno así como gases traza, como por ejemplo 1,3-butadieno, propeno, propano, ciclopropano, propadieno, metilciclopropano, vinilacetileno, pentenos, pentanos en el intervalo de respectivamente como máximo el 1 % en peso.

- 10

Un refinado II especialmente adecuado presente la siguiente composición típica: i-butano: 3 % en peso, n-butano: 15 % en peso, i-buteno: 2 % en peso, buteno-1: 30 % en peso, buteno-2-trans: 32 % en peso, buteno-2-cis: 18 % en peso.

- 15 Si están presentes diolefinas o alquinos en la mezcla de hidrocarburos rica en olefinas, entonces pueden separarse de la misma éstos antes de la oligomerización hasta obtener preferentemente menos de 100 ppm. Éstos se separan preferentemente mediante hidrogenación selectiva, por ejemplo de acuerdo con los documentos EP-81 041 y DE-15 68 542, de manera especialmente preferente mediante una hidrogenación selectiva hasta obtener un contenido residual inferior a 50 ppm.

- 20 De la mezcla de hidrocarburos rica en olefinas se separan en gran parte de manera conveniente además los compuestos que contienen oxígeno, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas o éteres. Para ello puede conducirse la mezcla de hidrocarburos rica en olefinas ventajosamente a través de un medio de adsorción, como por ejemplo un tamiz molecular, en particular uno con un diámetro de poro de $> 4 \text{ \AA}$ a $5 \text{ \AA}$. La concentración de compuestos que contienen oxígeno, que contienen azufre, que contienen nitrógeno y que contienen halógeno en la mezcla de hidrocarburos rica en olefinas asciende preferentemente a menos de 1 ppm en peso, en particular a menos de 0,5 ppm en peso.

- 25

Etapa b) Oligomerización

En el contexto del procedimiento de preparación descrito para alcoholes C_{17} comprende el término "oligómeros" dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros y productos superiores de la reacción de construcción de las olefinas usadas. Los oligómeros están por su parte olefinicamente insaturados. Mediante elección adecuada de la materia prima de hidrocarburos usada para la oligomerización y del catalizador de oligomerización, tal como se describe a continuación, puede obtenerse un producto de oligomerización que contiene olefinas C_{16} que pueden procesarse posteriormente de manera ventajosa para dar la mezcla de alcoholes C_{17} usada de acuerdo con la invención.

- 30

Para la oligomerización en la etapa b) puede usarse un sistema de reacción que comprende uno o varios reactores iguales o distintos. En el caso más sencillo se usa para la oligomerización en la etapa b) un reactor individual. Sin embargo pueden usarse también varios reactores que presentan respectivamente características de mezclado iguales o distintas. Los reactores individuales pueden estar subdivididos de manera sencilla o variada opcionalmente mediante módulos. Si dos o varios reactores forman el sistema de reacción, entonces éstos pueden estar conectados entre sí de manera discrecional, por ejemplo de manera paralela o en serie. En una realización adecuada se usa por ejemplo un sistema de reacción que está constituido por dos reactores conectados en serie.

- 35

Los aparatos de reacción adecuados resistentes a la presión para la oligomerización los conoce el experto. A esto pertenecen los reactores generalmente habituales para reacciones gas-sólido y gas-líquido, como por ejemplo reactores tubulares, recipientes agitadores, reactores de circulación de gas, columnas de soplado etc., que pueden estar subdivididos eventualmente mediante módulos. Preferentemente se usan reactores de haz tubular u hornos de cuba. Si se usa para la oligomerización un catalizador heterogéneo, entonces puede estar dispuesto éste en un único lecho sólido de catalizador o en varios lechos sólidos de catalizador. A este respecto es posible usar distintos catalizadores en distintas zonas de reacción. Se prefieren, sin embargo, el uso del mismo catalizador en todas las zonas de reacción.

- 45

La temperatura durante la reacción de oligomerización se encuentra en general en un intervalo de aproximadamente 20°C a 280°C , preferentemente de 25°C a 200°C , en particular de 30°C a 140°C . La presión durante la oligomerización se encuentra en general en un intervalo de aproximadamente 100 kPa a 30.000 kPa, preferentemente de 500 kPa a 10.000 kPa y en particular de 2.000 kPa a 7.000 kPa. Si el sistema de reacción comprende más de un reactor, entonces éstos pueden presentar temperaturas iguales o distintas y presiones iguales o distintas. Así puede ajustarse por ejemplo en el segundo reactor de una cascada de reactores una temperatura más alta y/o una presión más alta que en el primer reactor, por ejemplo para conseguir una conversión lo más completa posible.

- 50

- 55

En una realización especial se seleccionan los valores de temperatura y presión usados para la oligomerización de modo que la materia prima que contiene olefina se encuentre líquida o en el estado supercrítico.

La reacción en la etapa b) se realiza preferentemente de manera adiabática. Este término se entiende a continuación en el sentido técnico y no en el sentido físico-químico. Así discurre la reacción de oligomerización por regla general de manera exotérmica, de modo que la mezcla de reacción al fluir a través del sistema de reacción, por ejemplo un lecho de catalizador, experimenta un aumento de la temperatura. Por conducción de la reacción adiabática se entiende un modo de procedimiento en el que la cantidad de calor que se libera en una reacción exotérmica se absorbe por la mezcla de reacción en el reactor y no se emplea ningún enfriamiento mediante dispositivos de refrigeración. Por consiguiente, el calor de reacción con la mezcla de reacción se evacúa del reactor, excepto una proporción residual que se emite al entorno por el reactor mediante conducción térmica natural y radiación de calor.

Para la oligomerización en la etapa b) se usa un catalizador que contiene metal de transición. Preferentemente se trata a este respecto de catalizadores heterogéneos. Los catalizadores preferentes para la reacción en la etapa a), que producen de manera conocida una baja ramificación de oligómeros, los conoce el experto en general. A esto pertenecen los catalizadores descritos en *Catalysis Today*, 6, 329 (1990), en particular páginas 336-338, así como los catalizadores descritos en el documento DE-A-43 39 713 (= WO-A 95/14647) y el documento DE-A-199 57 173, a lo que se hace referencia de manera expresa por el presente documento. Un procedimiento de oligomerización adecuado en el que se divide el flujo de alimentación usado para la oligomerización y se alimenta al menos a dos zonas de reacción accionadas a temperaturas distintas, se describe en el documento EP-A-1 457 475, a lo que se hace referencia igualmente.

Preferentemente se usa un catalizador de oligomerización que contiene níquel. A este respecto se prefieren catalizadores heterogéneos que contienen óxido de níquel. Los catalizadores que contienen níquel heterogéneos usados pueden presentar distintas estructuras. En principio son adecuados los catalizadores completos así como catalizadores soportados. Estos últimos se usan preferentemente. Los materiales de soporte pueden ser por ejemplo ácido silícico, arcilla, silicatos de aluminio, silicatos de aluminio con estructuras de capa y zeolitas, como mordenita, faujasita, zeolita X, zeolita-Y y ZSM-5, óxido de zirconio, que está tratado con ácidos, o dióxido de titanio sulfatado. Son especialmente adecuados los catalizadores de precipitación que pueden obtenerse mediante mezclado de soluciones acuosas de sales de níquel y silicatos, por ejemplo silicato de sodio con nitrato de níquel, y eventualmente sales de aluminio, tales como nitrato de aluminio, y calcinación. Además pueden usarse catalizadores que se obtienen mediante deposición de iones Ni^{2+} mediante intercambio iónico en silicatos estratificados naturales o sintéticos, tales como montmorillonitas. Los catalizadores adecuados pueden obtenerse también mediante impregnación de ácido silícico, arcilla o silicatos de aluminio con soluciones acuosas de sales de níquel solubles, como nitrato de níquel, sulfato de níquel o cloruro de níquel y posterior calcinación.

Se prefieren catalizadores que contienen óxido de níquel. Se prefieren especialmente catalizadores que están compuestos esencialmente de NiO , SiO_2 , TiO_2 y/o ZrO_2 así como eventualmente Al_2O_3 . Lo más preferente es un catalizador que contiene como partes constituyentes activas esenciales del 10 % al 70 % en peso de óxido de níquel, del 5 % al 30 % en peso de dióxido de titanio y/o dióxido de zirconio, del 0 % al 20 % en peso de óxido de aluminio y como resto dióxido de silicio. Un catalizador de este tipo puede obtenerse mediante precipitación de la masa de catalizador a pH de 5 a 9 mediante adición de una solución acuosa que contiene nitrato de níquel a una solución de vidrio soluble alcalino que contiene dióxido de titanio y/o dióxido de zirconio, filtración, secado y recocido a de 350 °C a 650 °C. Para la preparación de estos catalizadores se remite en particular al documento DE-43 39 713. A la divulgación de este documento y al estado de la técnica allí citado se hace referencia en su totalidad.

En otra forma de realización se usa como catalizador en la etapa b) un catalizador de níquel de acuerdo con el documento DE-A-199 57 173. A este respecto se trata esencialmente de óxido de aluminio que se cargó con un compuesto de níquel y un compuesto de azufre. Preferentemente, en el catalizador acabado se encuentra una proporción molar de azufre con respecto a níquel en el intervalo de 0,25 : 1 a 0,38 : 1.

El catalizador se encuentra preferentemente en forma de una pieza, por ejemplo en forma de comprimidos, por ejemplo con un diámetro de 2 a 6 mm y una altura de 3 a 5 mm, anillos con por ejemplo de 5 a 7 mm de diámetro exterior, de 2 a 5 mm de altura y de 2 a 3 mm de diámetro de la abertura, o barras de distinta longitud de un diámetro de por ejemplo 1,5 a 5 mm. Las formas de este tipo se obtienen de manera en si conocidas mediante preparación de comprimidos o extrusión, en la mayoría de los casos usando un coadyuvante de preparación de comprimidos, tal como grafito o ácido esteárico.

Preferentemente se usa en la etapa b) una mezcla de hidrocarburos C_4 para la oligomerización y se obtiene un producto de oligomerización que contiene del 1 % al 25 % en peso, preferentemente del 2 % al 20 % en peso, especialmente del 3 % al 15 % en peso de olefinas C_{16} , con respecto al peso total del producto de oligomerización.

Etapa c) Destilación

De la descarga de reacción de la reacción de oligomerización se aísla en una o varias etapas de separación una fracción de olefina C_{16} . La separación destilativa del producto de oligomerización obtenido en la etapa b) con

obtención de un flujo de olefina enriquecido en olefinas C_{16} puede realizarse a este respecto de manera continua o en lotes (de manera discontinua).

Los dispositivos de destilación adecuados son los aparatos habituales conocidos por el experto. A esto pertenecen por ejemplo columnas de destilación, tales como columnas de plato, que en caso deseado pueden estar equipadas con módulos, válvulas, descargas laterales etc., evaporadores, tales como evaporadores de capa delgada, evaporadores de película descendente, evaporador de película renovada, evaporador Sambay etc. y combinaciones de los mismos. Preferentemente se realiza el aislamiento de la fracción de olefinas C_{16} mediante destilación fraccionada.

La propia destilación puede realizarse en una o en varias columnas de destilación acopladas entre sí.

- 5 La columna de destilación usada o las columnas de destilación pueden realizarse en una realización en sí conocida (véase por ejemplo Sattler, *Thermische Trennverfahren*, 2ª edición 1995, Weinheim, página 135 y siguiente; Perry's Chemical Engineers Handbook, 7ª edición 1997, Nueva York, sección 13). Las columnas de destilación usadas pueden contener módulos de acción separadora, como platos separadores, por ejemplo platos perforados, platos de burbujas o platos de válvulas, empaquetamientos ordenados, por ejemplo empaquetamientos de chapa o de tejido, o apilamientos irregulares de cuerpos llenadores. En el caso del uso de columnas de plato con pozos de descarga asciende el tiempo de permanencia del pozo preferentemente a al menos 5 segundos, de manera especialmente preferente a al menos 7 segundos. Los datos concretos de diseño y funcionamiento, como el número de etapas necesarias en la o las columnas usadas y la proporción de retorno pueden determinarse por experto según procedimientos conocidos.
- 10 En una forma de realización preferente se usa para la destilación una combinación de dos columnas. En este caso se extraen los oligómeros de olefina con menos de 16 átomos de carbono (es decir en caso del uso de una mezcla de hidrocarburos C_4 los oligómeros C_8 y C_{12}) como producto de cabeza de la primera columna. El flujo de olefinas enriquecido con olefinas C_{16} se produce como producto de cabeza de la segunda columna. Los oligómeros de olefina con más de 16 átomos de carbono (es decir en caso del uso de una mezcla de hidrocarburos C_4 los oligómeros C_{20} , C_{24} y superiores) se producen como producto de fondo de la segunda columna.
- 15 20 25

Como evaporadores y condensadores son adecuados igualmente tipos de aparatos en sí conocidos. Como evaporador puede usarse un recipiente habitual que puede calentarse para ello o un evaporador con circulación forzada, por ejemplo un evaporador de película descendente. Si se usan para la destilación dos columnas de destilación, entonces pueden estar dotadas éstas de evaporadores y condensadores iguales o distintos.

- 30 Preferentemente, las temperaturas de fondo que se producen en la destilación ascienden a como máximo 300 °C, de manera especialmente preferente a como máximo 250 °C. Para el mantenimiento de estas temperaturas máximas puede realizarse la destilación en caso deseado a un vacío adecuado.

Preferentemente se aísla en la etapa c) un flujo de olefinas enriquecido en olefinas C_{16} , que presenta un contenido en olefinas con 16 átomos de carbono de al menos el 95 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 98 % en peso, en particular al menos el 99 % en peso, con respecto al peso total del flujo de olefinas enriquecido con olefinas C_{16} . Especialmente se aísla en la etapa c) un flujo de olefinas enriquecido en olefinas C_{16} , que está compuesto esencialmente (es decir en más del 99,5 % en peso) de olefinas con 16 átomos de carbono.

- 35

Etapas d) Hidroformilación

Para la preparación de una mezcla de alcoholes se hidroformila el flujo de olefinas enriquecido en olefinas C_{16} y a continuación se hidrogena para dar alcoholes C_{17} . A este respecto puede realizarse la preparación de la mezcla de alcoholes en una sola etapa o en dos etapas de reacción separadas. Un resumen sobre procedimientos de hidroformilación y catalizadores adecuados se encuentra en Beller *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A* 104 (1995), pág. 17-85.

- 40

Es crítico para la síntesis de la mezcla de alcoholes descrita que la hidroformilación se realice en presencia de un catalizador de hidroformilación de cobalto. La cantidad del catalizador de hidroformilación asciende según esto en general a del 0,001 % al 0,5 % en peso, calculado como metal cobalto, con respecto a la cantidad de las olefinas que han de hidroformilarse.

- 45

La temperatura de reacción se encuentra en general en el intervalo de aproximadamente 100 °C a 250 °C, preferentemente de 150 °C a 210 °C. La reacción puede realizarse a una presión elevada de aproximadamente 1.000 kPa a 65.000 kPa, preferentemente de 2.500 kPa a 35.000 kPa.

- 50

En una realización adecuada se realiza la hidroformilación en presencia de agua; sin embargo ésta puede realizarse también en ausencia de agua.

Se usan monóxido de carbono e hidrógeno habitualmente en forma de una mezcla, el denominado gas de síntesis. La composición de gas de síntesis usado puede variarse en amplios intervalos. La proporción molar de monóxido de carbono e hidrógeno asciende por regla general a de aproximadamente 2,5:1 a 1:2,5. Una proporción preferente se

- 55

encuentra en aproximadamente 1:1.

El catalizador de cobalto activo para hidroformilación es $\text{HCo}(\text{CO})_4$. El catalizador puede preformarse fuera del reactor de hidroformilación, por ejemplo a partir de una sal de cobalto(II) en presencia de gas de síntesis y puede introducirse conjuntamente con las olefinas C_{16} y el gas de síntesis en el reactor de hidroformilación. Como alternativa puede realizarse la formación de la especie catalíticamente activa a partir de precursores de catalizador sólo en las condiciones de hidroformilación, es decir en la zona de reacción. Los precursores de catalizador adecuados son sales de cobalto(II), como carboxilatos de cobalto(II), por ejemplo formiato de cobalto(II) o acetato de cobalto(II); así como acetilacetato de cobalto(II) o $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

El catalizador de cobalto disuelto de manea homogénea en el medio de reacción puede separarse del producto de hidroformilación de manera adecuada, tratándose la descarga de reacción de la hidroformilación en primer lugar en presencia de una solución acuosa ácida con oxígeno o aire. A este respecto se destruye de manera oxidativa el catalizador de cobalto con formación de sales de cobalto(II). Las sales de cobalto(II) son solubles en agua y pueden separarse mediante extracción con agua de la descarga de reacción. Éstas pueden usarse por regla general de nuevo para la preparación de un catalizador de hidroformilación y pueden reconducirse al procedimiento de hidroformilación.

Para la realización continua de la hidroformilación puede procederse por ejemplo de modo que (i) una solución acuosa de sal de cobalto(II) se lleve a contacto estrecho con hidrógeno y monóxido de carbono con formación de un catalizador de cobalto activo para hidroformilación; (ii) la fase acuosa que contiene el catalizador de cobalto se lleva a contacto estrecho en una zona de reacción con las olefinas así como hidrógeno y monóxido de carbono, extrayéndose el catalizador de cobalto en la fase orgánica e hidroformilándose las olefinas; y (iii) la descarga de la zona de reacción se trata con oxígeno, descomponiéndose el catalizador de cobalto con formación de sales de cobalto(II), las sales de cobalto(II) se extraen de nuevo en la fase acuosa y se separan las fases. La solución acuosa de sal de cobalto(II) se reconduce entonces al procedimiento. Como sales de cobalto(II) adecuadas se tienen en consideración sobre todo acetato de cobalto(II), formiato de cobalto(II) y etilhexanoato de cobalto(II). Ventajosamente puede realizarse la formación del catalizador de cobalto, la extracción del catalizador de cobalto en la fase orgánica y la hidroformilación de las olefinas en una etapa, llevándose a contacto estrecho la solución acuosa de sal de cobalto(II), las olefinas y eventualmente el disolvente orgánico así como hidrógeno y monóxido de carbono en la zona de reacción en condiciones de hidroformilación, por ejemplo por medio de una boquilla mezcladora.

Los aldehídos brutos o las mezclas de aldehídos/alcoholes obtenidos durante la hidroformilación pueden aislarse antes de la hidrogenación en caso deseado según procedimientos habituales, conocidos por el experto y eventualmente pueden purificarse. Por regla general puede usarse la mezcla de productos obtenida tras la separación del catalizador de hidroformilación sin procesamiento posterior en la hidrogenación.

Hidrogenación

Para la hidrogenación se hace reaccionar las mezclas de reacción obtenidas durante la hidroformilación con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

Los catalizadores de hidrogenación adecuados son en general metales de transición, tales como por ejemplo Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru etc. o sus mezclas, que pueden aplicarse sobre soportes para aumentar la actividad y estabilidad, tales como por ejemplo carbón activo, óxido de aluminio, tierra de diatomea etc. Para aumentar la actividad catalítica pueden usarse Fe, Co y preferentemente Ni, también en forma de catalizadores Raney como esponja metálica con una superficie muy grande. Preferentemente se usa para la preparación de los alcoholes tensioactivos de acuerdo con la invención un catalizador de Co/Mo. La hidrogenación de los oxo-aldehídos se realiza dependiendo de la actividad del catalizador preferentemente a temperaturas elevadas y presión elevada. Preferentemente se encuentra la temperatura de hidrogenación a aproximadamente de 80 °C a 250 °C. Preferentemente se encuentra la presión en aproximadamente de 5.000 kPa a 35.000 kPa.

A partir de la mezcla de reacción obtenida tras la hidrogenación puede procesarse según procedimientos de purificación habituales, conocidos por el experto, en particular mediante destilación fraccionada, obteniéndose de manera pura una mezcla de alcoholes C_{17} con el grado de ramificación expuesto anteriormente.

La mezcla de alcoholes C_{17} obtenida según el procedimiento descrito presenta preferentemente un contenido en alcoholes con 17 átomos de carbono de al menos un 95 % en peso, de manera especialmente preferente al menos un 98 % en peso, en particular al menos un 99 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de alcoholes C_{17} . Especialmente se trata de una mezcla de alcoholes C_{17} que está compuesta esencialmente (es decir en más del 99,5 % en peso, especialmente en más del 99,9 % en peso) de alcoholes con 17 átomos de carbono.

Tensioactivos $\text{R}^1\text{-X}$

En el caso de los grupos hidrófilos X del tensioactivo $\text{R}^1\text{-X}$ puede tratarse de grupos aniónicos, no iónicos, catiónicos o betaínicos. Preferentemente se trata de grupos aniónicos o no iónicos. Ejemplos de grupos X preferentes comprenden grupos sulfonato, grupos polioxialquileno, grupos polioxialquileno modificados de manera aniónica, grupos glucósido o grupos óxido de amina. Se prefieren especialmente tensioactivos con grupos polioxialquileno así

como grupos polioxialquilenos modificados de manera aniónica. Los grupos polioxialquilenos modificados de manera aniónica presentan preferentemente grupos sulfonato terminales, grupos carboxilato terminales o grupos sulfato terminales. Los grupos polioxialquilenos pueden comprender de 1 a 50 grupos oxialquilenos, preferentemente de 1 a 40, preferentemente grupos etoxilo y/o grupos propoxilo. Además pueden estar presentes sin embargo también aún grupos alquilenoxilo superiores. Preferentemente, en el caso de al menos el 50 % de los grupos oxialquilenos presentes se trata de grupos etoxilo. Los tensioactivos R^1-X de este tipo pueden prepararse partiendo de los alcoholes R^1-OH según procedimientos conocidos en principio por el experto. En el caso del grupo X puede tratarse también de OH, es decir el propio alcohol R^1-OH debe considerarse también como tensioactivo en el sentido de esta invención.

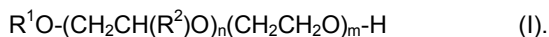
10 Descripción de tensioactivos R^1-X preferentes

Los tensioactivos R^1-X preferentes para su uso en la extracción de petróleo terciaria se describen a continuación.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de los tensioactivos de acuerdo con la invención se trata de aquéllos seleccionados del grupo de alquilalcoxilatos (A), alquiletersulfonatos (B), alquiletercarboxilatos (C), alquiletersulfatos (D), alquil-poliglucósidos (E) y/u óxidos de alquilamina (F).

15 Alquilalcoxilatos (A)

Los alquilalcoxilatos (A) tienen la fórmula general (I)



Los alquilalcoxilatos (A) comprenden n grupos alcoxilo de fórmula general $-CH_2CH(R^2)O-$ así como m grupos etoxilo $-CH_2CH_2O-$. La fórmula el grupo alcoxilo debe incluir conjuntamente a este respecto también unidades de fórmula $-CH(R^2)CH_2O-$, o sea grupos alcoxilo incorporados en orientación inversa en el tensioactivo, pudiendo estar representadas lógicamente también ambas disposiciones en una molécula de tensioactivo. En el caso de R^2 se trata de restos de hidrocarburos de cadena lineal, ramificados, alifáticos o aromáticos con 1 a 10 átomos de carbono, pudiendo presentar una molécula de tensioactivo también varios restos R^2 distintos. Preferentemente, en el caso de R^2 se trata de un grupo metilo, etilo, n-propilo y/o fenilo y de manera especialmente preferente de un grupo metilo, es decir en el caso del grupo alcoxilo se trata de un grupo propoxilo.

Los números n y m se refieren a este respecto de manera conocida al valor promedio de los grupos alcoxilo o etoxilo existentes en el tensioactivo, no debiéndose ser el valor promedio lógicamente un número natural, sino que puede ser también un número racional cualquiera. El número n representa según esto valores de 0 a 15, preferentemente de 0 a 7 y de manera especialmente preferente de 0 a 5, y m representa valores de 1 a 20, preferentemente de 2 a 15 y de manera especialmente preferente de 5 a 14. La suma $k = n + m$ representa según esto un valor de 1 a 35, preferentemente de 2 a 20 y de manera especialmente preferente de 5 a 15. Además preferentemente es $m > n$, es decir en la variante preferentemente es el número de los grupos etoxilo mayor que los grupos alcoxilo.

La disposición de los grupos alcoxilo y grupos etoxilo en el tensioactivo (I), siempre que estén presentes ambos tipos de grupos, puede ser estadística o alterna, o puede existir una estructura de bloque. Preferentemente se trata de una estructura de bloque, en la que están dispuestos los grupos alcoxilo y etoxilo realmente en el orden R^1O -bloque de alcoxilo-bloque de etoxilo-H.

Los alquilalcoxilatos (A) pueden prepararse en principio de manera conocida mediante alcoxilación del alcohol R^1-OH . La realización de alcoxilaciones la conoce en principio el experto. El experto sabe igualmente que mediante las condiciones de reacción, en particular la elección del catalizador, puede influirse en la distribución del peso molecular de los alcoxilatos.

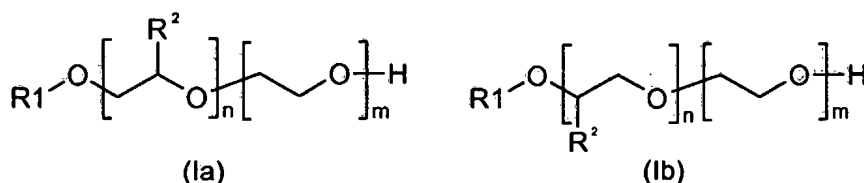
Los alquilalcoxilatos (A) pueden prepararse por ejemplo mediante alcoxilación catalizada con base. Para ello puede mezclarse el alcohol R^1-OH en un reactor a presión con hidróxidos de metal alcalino, preferentemente hidróxido de potasio o con alcoholatos alcalinos tales como por ejemplo metilato de sodio. Mediante presión reducida (por ejemplo <10 kPa) y/o aumento de la temperatura (de 30 °C a 150 °C) puede retirarse agua existente aún en la mezcla. El alcohol se encuentra después como el alcoholato correspondiente. A continuación se inertiza con gas inerte (por ejemplo nitrógeno) y el o los óxidos de alquilenos se añaden gradualmente a temperaturas de 60 °C a 180 °C hasta una presión de como máximo 1000 kPa. Al final de la reacción puede neutralizarse el catalizador mediante adición de ácido (por ejemplo ácido acético o ácido fosfórico) y puede separarse por filtración en caso necesario. Los alquilalcoxilatos preparados por medio de catálisis con KOH presentan por regla general una distribución de peso molecular relativamente ancha.

En una forma de realización preferente de la invención se sintetizan los alquilalcoxilatos (A) por medio de técnicas conocidas por el experto, que conducen a distribuciones del peso molecular más estrechas que en la síntesis catalizada con base. Para ello pueden usarse como catalizador por ejemplo arcilla de doble hidróxido, tal como se describe en el documento DE 43 25 237 A1. La alcoxilación puede realizarse de manera especialmente preferente usando catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC adecuados se dan a conocer por ejemplo en el documento DE 102 43 361 A1, en particular los párrafos [0029] a [0041] así como la

bibliografía citada en el mismo. Por ejemplo pueden usarse catalizadores del tipo Zn-Co. Para la realización de la reacción puede mezclarse alcohol R^1-OH con el catalizador, puede deshidratarse la mezcla tal como se ha descrito anteriormente y puede hacerse reaccionar con los óxidos de alquileo tal como se ha descrito. Habitualmente se usan no más de 250 ppm de catalizador con respecto a la mezcla, y el catalizador puede permanecer en el producto debido a esta baja cantidad. Los tensioactivos de acuerdo con la invención preparados por medio de la catálisis con DMC se caracterizan porque tienen como consecuencia una mejor reducción de la tensión de superficie límite en el sistema agua-petróleo que los productos preparados por medio de catálisis con KOH.

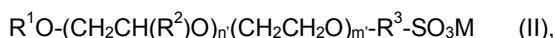
Los alquilcoxilatos (A) pueden prepararse además también mediante alcoxilación catalizada con ácido. En el caso de los ácidos puede tratarse de ácidos de Brönstedt o de Lewis.

Para la realización de la reacción puede mezclarse alcohol R^1-OH con el catalizador, puede deshidratarse la mezcla tal como se ha descrito anteriormente y puede hacerse reaccionar con los óxidos de alquileo tal como se ha descrito. Al final de la reacción puede neutralizarse el catalizador mediante adición de una base, por ejemplo KOH o NaOH y puede separarse por filtración en caso necesario. Con la elección del catalizador puede influirse en la estructura del grupo hidrófilo X. Mientras que, durante la catálisis básica, las unidades de alcoxilo se incorporan predominantemente en la orientación reproducida en la fórmula (Ia) en el alquilcoxilato, durante la catálisis ácida se incorporan las unidades en mayor parte en la orientación (Ib).



Alquiletersulfonatos (B)

Los alquiletersulfonatos (B) se derivan de los alquilcoxilatos (A) y presentan adicionalmente un grupo sulfonato terminal. Los alquiletersulfonatos (B) tienen la fórmula general (II)



en la que R^2 tiene el significado definido anteriormente. En la fórmula (II) M representa H^+ o un contraión k-valente $1/xY^{x+}$. x representa según esto la carga del contraión. Preferentemente se trata de un contraión monovalente, tal como NH_4^+ , iones amonio con restos orgánicos o iones de metal alcalino. Preferentemente Y representa Li^+ , Na^+ y K^+ , y de manera especialmente preferente es Na^+ . El alquiletersulfonato puede encontrarse, por tanto, como ácido libre o como una sal del mismo.

El número n' según esto representa valores de 0 a 15, preferentemente de 1 a 10 y m' representa valores de 1 a 20, preferentemente de 2 a 15 y de manera especialmente preferente de 5 a 14. La suma $k' = n' + m'$ según esto representa un valor de 1 a 35, preferentemente de 1 a 20 y de manera especialmente preferente de 1 a 15. Además preferentemente es $m' > n'$, es decir el número de grupos etoxilo es mayor que el número de grupos alcoxilo.

Tal como se ha definido anteriormente, puede ser la disposición de los grupos alcoxilo y etoxilo estadística o alterna, o puede existir una estructura de bloque. Preferentemente se trata de una estructura de bloque, en la que los grupos alcoxilo y propoxilo están dispuestos realmente en el orden R^1O -bloque de alcoxilo-bloque de etoxilo- $\text{R}^3-\text{SO}_3\text{M}$.

En el caso del grupo R^3 , que enlaza el grupo alcoxilo con el grupo sulfonato, se trata de un grupo de hidrocarburo divalente con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, que puede presentar opcionalmente grupos funcionales como sustituyentes. Preferentemente se trata de un grupo seleccionado del grupo de grupos 1,2-etileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, grupos 1,2-propileno $-\text{CH}_2-\text{CHR}^2-$ o $-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}_2-$ o grupos 1,3-propileno $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}_2-$, teniendo R^2 el significado definido anteriormente y representando R^4 H o OH.

Los alquiletersulfonatos (B) de acuerdo con la invención pueden prepararse usando los alquilcoxilatos (A) como materia de partida. La transformación en el sulfonato puede realizarse, por ejemplo, mediante sustitución del grupo OH del alcoxilato por Cl usando fosgeno o cloruro de tionilo. La reacción puede realizarse en presencia de un disolvente, tal como por ejemplo clorobenceno. A este respecto, el HCl que se libera así como el CO_2 o SO_2 que se libera puede separarse del sistema ventajosamente mediante destilación estabilizadora con nitrógeno, de modo que se impide una disociación del éter. El compuesto de alquilcoxilato se hace reaccionar a continuación con una solución acuosa de sulfito de sodio, sustituyéndose el cloruro por sulfito y obteniéndose el alquiletersulfonato. La sustitución puede realizarse en presencia de un compatibilizador de fases (por ejemplo alcoholes C_1 a C_8) a una temperatura de 100 - 180 °C y a presión. Dependiendo de si en el alquilcoxilato (A) está presente un grupo etoxilo o un grupo alcoxilo como grupo terminal, el alquiletersulfonato (B) presente como grupo $-\text{R}^3-\text{SO}_3\text{M}$ terminal un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$ o $-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{SO}_3\text{M}$. En esta variante de síntesis se aplica $k'=k-1$. Una alternativa a la cloración la representa la sulfatación de los alquilcoxilatos (A) con SO_3 en un reactor de película descendente y posterior neutralización con NaOH. El alquiletersulfato formado por medio de sustitución nucleófila

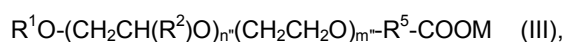
del grupo sulfato mediante sulfito de sodio se transforma de manera análoga a la descripción anterior en el alquiletersulfonato (B).

Los alquiletersulfonatos (B) pueden obtenerse como alternativa mediante adición de ácido vinilsulfónico al alquilalcoxilato (A). Particularidades con respecto a esto se han descrito por ejemplo en el documento EP 311 961 A1. En este caso se obtiene un alquiletersulfonato (B) con un grupo terminal $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$, aplicándose $k'=k$.

Los alquiletersulfonatos (B) con un grupo terminal $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$ (es decir $\text{R}_4 = \text{H}$) pueden obtenerse haciéndose reaccionar el alquilalcoxilato con 1,3-propanosulfona. Los alquiletersulfonatos (B) con un grupo terminal $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$ son accesibles mediante la reacción del correspondiente alquilalcoxilato (A) con epiclorhidrina y posterior sustitución nucleófila del grupo cloruro mediante sulfito de sodio. En ambos casos se aplica $k'=k$.

Alquiletercarboxilatos (C)

Los alquiletercarboxilatos (C) se derivan de los alquilalcoxilatos (A) y presentan adicionalmente un grupo carboxilato terminal. Los alquiletercarboxilatos (C) preferentes tienen la fórmula general (III)



en la que R^2 y M tienen el significado definido anteriormente.

El número n según esto representa valores de 0 a 15, preferentemente de 1 a 10 y m representa valores de 1 a 20, preferentemente de 2 a 15 y de manera especialmente preferente de 5 a 14. La suma $k'=n+m$ según esto representa un valor de 1 a 35, preferentemente de 1 a 20 y de manera especialmente preferente de 1 a 15. Además preferentemente es $m > n$, es decir el número de grupos etoxilo es mayor que el número de grupos alcoxilo.

El alquiletercarboxilato (C) puede encontrarse por tanto como ácido libre o como una sal del mismo. Tal como se ha definido anteriormente, puede ser la disposición de los grupos alcoxilo y etoxilo estadística o alterna, o puede existir una estructura de bloque. Preferentemente se trata de una estructura de bloque, en la que los grupos alcoxilo y propoxilo están dispuestos realmente en el orden R^1O -bloque de alcoxilo-bloque de etoxilo- R^5-COOM .

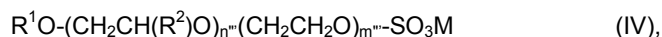
En el caso del grupo R^5 , que enlaza el grupo alcoxilo con el grupo carboxilato, se trata de un grupo de hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono. Preferentemente se trata de un grupo metileno $-\text{CH}_2-$, un grupo 1,2-etileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o un grupo 1,2-propileno $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

Los alquiletercarboxilatos (C) de acuerdo con la invención pueden prepararse usando los alquilalcoxilatos (A) como materia de partida. Éstos pueden convertirse mediante oxidación del alcoxilato en los correspondientes alquiletercarboxilatos (C). Para ello son adecuados en principio todos los agentes de oxidación, eventualmente en unión con catalizadores adecuados, que pueden oxidar el grupo OH terminal del alquilalcoxilato (A) para dar el grupo COOH , sin oxidar en gran medida otras partes de la molécula. La oxidación puede realizarse por ejemplo con ayuda de aire u oxígeno usando un catalizador de metal noble (por ejemplo un catalizador a base de paladio). En esta variante de síntesis se obtiene un grupo terminal $-\text{CH}_2-\text{COOM}$ y se aplica $k' = k - 1$.

En otra forma de realización de la invención pueden prepararse los alquiletercarboxilatos (C) de acuerdo con la invención también añadiéndose a un alquilalcoxilato (A) por medio de una adición de Michael ácido (met)acrílico o un éster de ácido (met)acrílico. En el caso de que se usen los ésteres, se saponifican éstos tras la adición. En estas variantes de síntesis se obtienen, dependiendo de si se usó ácido acrílico o ácido (met)acrílico o sus ésteres, grupos terminales $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOM}$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOM}$ y se aplica $k' = k$.

Alquiletersulfatos (D)

Los alquiletersulfatos (D) se derivan de los alquilalcoxilatos (A) y presentan adicionalmente un grupo sulfato terminal. Los alquiletersulfatos (D) tienen la fórmula general (IV)



en la que R^2 tiene el significado definido anteriormente. En la fórmula (IV), M representa H^+ o un contraión k -valente $1/x\text{Y}^{x+}$. Según esto, x representa la carga del contraión. Preferentemente se trata de un contraión monovalente, tal como NH_4^+ , iones amonio con restos orgánicos o iones de metal alcalino. Preferentemente Y representa Li^+ , Na^+ y K^+ , y de manera especialmente preferente es Na^+ . El alquiletersulfato puede encontrarse, por tanto, como ácido libre o como una sal del mismo.

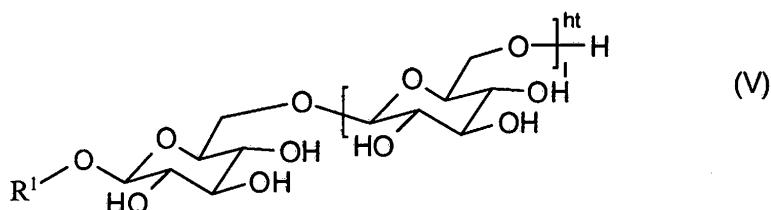
El número n según esto representa valores de 0 a 15, preferentemente de 1 a 10 y m representa valores de 1 a 20, preferentemente de 2 a 15 y de manera especialmente preferente de 5 a 14. La suma $k'=n+m$ según esto representa un valor de 1 a 35, preferentemente de 1 a 20 y de manera especialmente preferente de 1 a 15. Además preferentemente es $m > n$, es decir el número de los grupos etoxilo es mayor que el número de los grupos alcoxilo.

Tal como se ha definido anteriormente, puede ser la disposición de los grupos alcoxilo y etoxilo estadística o alterna, o puede existir una estructura de bloque. Preferentemente se trata de una estructura de bloque, en la que los grupos alcoxilo y propoxilo están dispuestos realmente en el orden R^1O -bloque de alcoxilo-bloque de etoxilo- SO_3M .

- 5 Los alquiletersulfatos (D) de acuerdo con la invención pueden prepararse usando los alquilalcoxilatos (A) como materia de partida. La transformación en el sulfato puede realizarse por ejemplo mediante adición del grupo OH del alcoxilato a trióxido de azufre y posterior neutralización con por ejemplo solución de hidróxido de sodio. Esto puede realizarse por ejemplo en un reactor de película descendente.

Alquilpoliglucósidos (E)

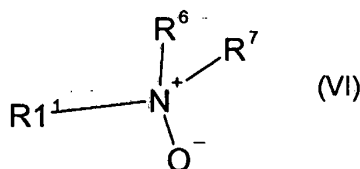
- 10 Los alquilpoliglucósidos (E) presentan como grupo terminal un grupo poliglucósido. Los alquilpoliglucósidos (E) preferentes tienen la siguiente fórmula (V)



- 15 Según esto, n representa un número de 0 a 2, tratándose en el caso de n del valor promedio de la distribución. Los alquilpoliglucósidos (E) pueden prepararse de manera en principio conocida, transformándose glucosa con ayuda de un catalizador ácido, tal como por ejemplo ácido para-toluensulfónico y n -butanol en el correspondiente butilacetal. El agua de reacción producida puede eliminarse mediante aplicación de vacío de la mezcla de reacción. A continuación se añade el alcohol R^1-OH y se impulsa la reacetilización mediante separación destilativa del butanol del equilibrio. El catalizador ácido puede neutralizarse al final de la reacción mediante adición de base, por ejemplo NaOH o KOH.

Óxidos de alquilamina (F)

- 20 Los óxidos de alquilamina (F) presentan la fórmula general (VI)



- 25 En el caso de R^6 o R^7 se trata independientemente entre sí de restos metilo o de restos hidroxietilo. Los óxidos de amina (F) pueden prepararse de manera en principio conocida, transformándose el alcohol R^1-OH o su precursor, el aldehído, en una aminación reductora catalítica con N,N -dimetilamina o dietanolamina e hidrógeno en la correspondiente amina terciaria. El óxido de amina puede obtenerse a partir de esto a continuación mediante adición de peróxido de hidrógeno.

Uso para la extracción terciaria de petróleo

- 30 Los tensioactivos R^1-X de acuerdo con la invención pueden usarse preferentemente para la extracción terciaria de petróleo (EOR). Éstos provocan, mediante una fuerte reducción de la tensión de superficie límite entre el petróleo y el agua, una movilización especialmente buena del petróleo crudo en la formación de petróleo.

- 35 Éstos se introducen mediante presión para ello en forma de una formulación adecuada por al menos una perforación de inyección en el yacimiento de petróleo, y del yacimiento se extrae petróleo crudo por al menos una perforación de producción. Con el término "petróleo crudo" se quiere decir en este contexto lógicamente no sólo petróleo libre de desplazamiento de fase, si no que el término incluye conjuntamente las emulsiones habituales de petróleo crudo-agua. Por regla general se dota un yacimiento de varias perforaciones de inyección y de varias perforaciones de producción. A continuación de la introducción mediante presión de la formulación de tensioactivo, el denominado "empuje por tensioactivo", puede inyectarse para el mantenimiento de la presión agua en la formación ("empuje por agua") o preferentemente una solución acuosa de viscosidad superior de un polímero de acción muy espesante ("empuje por polímero"). Se conocen sin embargo también técnicas, según las cuales se dejan actuar los
- 40 tensioactivos en primer lugar una vez sobre la formación. El experto conoce particularidades con respecto a la realización técnica del "empuje por tensioactivo", "empuje por agua" y "empuje por polímero" y éste aplica una correspondiente técnica dependiendo del tipo de yacimiento.

Los tensioactivos de acuerdo con la invención se usan según esto preferentemente en formulación acuosa. Además de agua, las formulaciones pueden contener como disolvente opcionalmente no más del 50 % en peso,

preferentemente no más del 20 % en peso de alcoholes miscibles con agua.

Para la extracción de petróleo terciaria puede usarse respectivamente sólo un único tensioactivo de los tensioactivos R^1-X de acuerdo con la invención. Sin embargo preferentemente se usa una formulación que comprende al menos dos tensioactivos distintos, tratándose en el caso de al menos uno de ellos de un tensioactivo R^1-X .

- 5 El tensioactivo R^1-X puede usarse según esto como tensioactivo o también como co-tensioactivo. Por “co-tensioactivo”, también designado como “tensioactivo secundario”, se entiende de manera en principio conocida un tensioactivo que se añade en baja cantidad a otros tensioactivos o mezclas de tensioactivos para mejorar su perfil de propiedades mediante acción sinérgica. La cantidad de todos los tensioactivos R^1-X juntos con respecto a la cantidad total de todos los tensioactivos usados en una mezcla de tensioactivos se determina por el experto
10 dependiendo del tipo de propiedades deseada. La cantidad de tensioactivos R^1-X asciende en el caso general a del 1 % al 99 % en peso, con respecto a la cantidad total de todos los tensioactivos en la mezcla. Preferentemente, la cantidad asciende a del 10 % al 95 % en peso.

- Ejemplos de otros tensioactivos, que pueden usarse además de los tensioactivos R^1-X , comprenden tensioactivos aniónicos, en particular de sulfonatos orgánicos, como por ejemplo olefinsulfonatos o alquilarilsulfonatos, tensioactivos no iónicos o tensioactivos aniónicos, que se preparan mediante modificación aniónica de tensioactivos
15 no iónicos, tal como por ejemplo etersulfatos, etersulfonatos o etercarboxilatos o alquilpolioles y/o alquilpoliglucósidos. Además pueden usarse también óxidos de amina, tensioactivos con grupos amonio o betainas.

- Además de los tensioactivos pueden contener las formulaciones también aún otros componentes como por ejemplo alcoholes C_1 a C_8 y/o sales básicas (el denominado “*alkali surfactant flooding*”). Con adiciones de este tipo puede
20 reducirse por ejemplo la retención en la formación.

Las mezclas preferentes para la extracción de petróleo terciaria, que comprenden tensioactivos R^1-X , se describen a continuación.

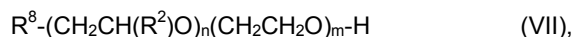
- En una forma de realización preferente de la invención puede usarse para la extracción terciaria de petróleo una mezcla (M) de al menos un tensioactivo no iónico ($M1$) y al menos un tensioactivo aniónico ($M2$), tratándose en el
25 caso de al menos uno de los dos tensioactivos de un tensioactivo R^1-X . En el caso del tensioactivo aniónico ($M2$) se trata de manera especialmente preferente de un tensioactivo no iónico modificado de manera aniónica, en particular un tensioactivo modificado con grupos sulfonato y/o grupos carboxilato y/o grupos sulfato. Las mezclas de este tipo son especialmente adecuadas para su uso en yacimientos altamente salinos. Para su uso pueden formularse las mezclas, tal como se ha descrito anteriormente, preferentemente con disolventes adecuados o mezclas de
30 disolventes.

- Además se prefieren mezclas de al menos un tensioactivo que se comporta de manera no iónica ($M1'$) así como al menos un tensioactivo que se comporta de manera iónica ($M2'$). Por esto ha de entenderse respectivamente tensioactivos, en los que el grupo X comprende unidades estructurales tanto iónicas como no iónicas, y en los que
35 domina un comportamiento no iónico o un comportamiento iónico dependiendo del tipo y/o de las condiciones de uso. Ejemplos de tensioactivos de este tipo comprenden los alquiletersulfonatos, alquiletercarboxilatos y alquiletersulfatos mencionados anteriormente. Un tensioactivo no iónico típico con unidades de poliéter se comporta en un sistema de petróleo-agua-tensioactivo de manera más hidrófoba con temperatura creciente. Los tensioactivos de este tipo forman a temperaturas más bajas en primer lugar una emulsión de aceite en agua, o sea una emulsión de aceite en una fase acuosa continua. Con aumento de la temperatura tiene lugar finalmente una transición de
40 fases para dar una emulsión de agua en aceite, o sea una emulsión de agua en una fase de aceite continua. Esta transición puede seguirse por ejemplo mediante una medición de la conductividad. La transición de una fase acuosa continua en una fase acuosa discontinua está asociada a una clara caída de la conductividad. Los tensioactivos que se comportan de manera iónica se comportan de manera inversa y se vuelven más hidrófilos con la temperatura creciente. Una emulsión de agua en aceite se convierte por tanto con temperatura creciente en una emulsión de
45 aceite en agua, lo que puede seguirse bien igualmente mediante una medición de la conductividad.

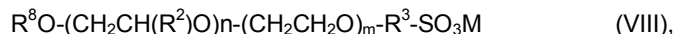
Preferentemente se trata de una mezcla (M) que comprende como componentes al menos un alquilcoxilato (A) y/o un alquiletersulfonato (B) y/o alquiletersulfato (D). Además se prefiere una mezcla que un alquiletersulfonato (B) en
mezcla con un alquiletercarboxilato (C), en particular una mezcla de un alquilcoxilato (A), un alquiletersulfonato (B) y un alquiletercarboxilato (C).

- 50 Como componente de mezcla además de los tensioactivos de acuerdo con la invención son adecuados especialmente tensioactivos de fórmula general R^8-X , en la que en el caso de R^8 se trata de un resto de hidrocarburo C_{16} a C_{20} alifático o aralifático, preferentemente un resto de hidrocarburo C_{16} a C_{18} . Un resto preferente debía presentar un grado de ramificación inferior a 2, preferentemente inferior a 1 y de manera especialmente preferente debía ser lineal. En el caso de los restos de hidrocarburo puede tratarse por ejemplo de restos 4-dodecilfenilo, o de
55 restos hexadecilo, heptadecilo u octadecilo. En el caso del resto X se trata de un grupo hidrófilo tal como se ha definido anteriormente, preferentemente de un resto X seleccionado del grupo de grupos sulfonato, grupos polioxialquilenos, grupos polioxialquilenos modificados de manera aniónica, grupos glucósido o grupos óxido de amina.

De manera especialmente preferente, en el caso de los tensioactivos R^8-X puede tratarse de alquilcoxilatos de fórmula general



en la que los índices tienen el significado anterior. Además preferentemente puede tratarse de alquiletersulfonatos de fórmula general



en la que los índices tienen igualmente el significado anterior. Las mezclas de los tensioactivos R^1-X y R^8-X pueden prepararse de manera especialmente sencilla, partiéndose para la alcoxilación de una mezcla de alcoholes R^1-OH y R^8-OH y usándose la mezcla de estos alcoholes tal como se ha descrito anteriormente.

- 10 En otra forma de realización preferente comprende la mezcla (M) además de los componentes (M1) y (M2) aún un co-tensioactivo polimérico (M3). La cantidad del co-tensioactivo (M3) asciende a no más del 49,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de todos los tensioactivos (M1), (M2) y (M3) usados. Preferentemente asciende la cantidad a del 1 % al 10 % en peso. Con los co-tensioactivos poliméricos de este tipo puede reducirse ventajosamente la cantidad de tensioactivo necesaria para la formación de una microemulsión. Los co-tensioactivos poliméricos de este tipo se designan por tanto también como "reforzador de microemulsión".

En el caso de co-tensioactivos poliméricos (M3) se trata de copolímeros de bloque anfifílicos, que comprenden al menos un bloque hidrófilo y al menos un bloque hidrófobo. Éstos presentan preferentemente masas moleculares M_n de 1000 g/mol a 50.000 g/mol. Los bloques hidrófilos y los bloques hidrófobos debían presentar a este respecto en el caso normal al menos una masa molar de respectivamente 500 g/mol, preferentemente 750 g/mol y de manera especialmente preferente 1000 g/mol. Los bloques hidrófobos e hidrófilos pueden enlazarse entre sí según esto de manera distinta. Puede tratarse, por ejemplo, de copolímeros de dos bloques o de copolímeros de varios bloques, en los que los bloques hidrófobos e hidrófilos están dispuestos de manera alterna. Los polímeros pueden ser lineales, ramificados o en forma de estrella o puede tratarse también de un polímero en peine, que presenta una cadena principal así como una o varias cadenas laterales enlazadas con ésta.

- 25 Se prefieren copolímeros de bloque que presentan como bloques hidrófilos bloques de poli(óxido de etileno) o bloques estadísticos de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno), no debiendo superar la proporción de óxido de propileno el 40 % en mol, preferentemente el 20 % en mol y de manera especialmente preferente el 10 % en mol con respecto a la suma de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno introducidas mediante polimerización en el bloque. Preferentemente se trata de bloques puros de poli(óxido de etileno). En el caso de los bloques hidrófobos puede tratarse por ejemplo de bloques de poli(óxido de propileno) u óxidos de alquileo C_4 a C_{12} . Además pueden estar constituidos los bloques hidrófobos por ejemplo por unidades de hidrocarburo o ésteres de ácido (met)acrílico.

Los co-tensioactivos poliméricos (M3) preferentes comprenden copolímeros de bloque de poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), copolímeros de bloque de poliisobuteno-poli(óxido de etileno) así como polímeros en peine con cadenas laterales de poli(óxido de etileno) y una cadena principal hidrófoba, comprendiendo la cadena principal preferentemente de manera esencial olefinas o (met)acrilatos como unidades estructurales. El término "poli(óxido de etileno)" debe incluir según esto respectivamente bloques de poli(óxido de etileno) que comprenden unidades de óxido de propileno de acuerdo con la definición anterior. Particularidades más detalladas con respecto a los co-tensioactivos poliméricos preferentes (M3) se dan a conocer en el documento WO 2006/131541.

- 40 Los siguientes ejemplos explicarán en más detalle la invención:

1) Preparación de materias de partida

Ejemplo A: preparación de un alcohol alifático, ramificado C_{17} R^1-OH con un grado de ramificación de 3,1

Oligomerización de olefinas:

- 45 En un reactor accionado de manera isotérmica de una longitud de aproximadamente 1,5 m y de un diámetro de 30 mm se hizo reaccionar a 2.000 kPa y 80 °C refinado de la siguiente composición en un catalizador heterogéneo.

i-Butano:	3 % en peso
n-Butano:	15 % en peso
i-Buteno:	2 % en peso
Buteno-1:	30 % en peso
Buteno-2-trans:	32 % en peso
Buteno-2-cis:	18 % en peso

Como catalizador sirvió un material, que se había preparado de acuerdo con el documento DE-A-43 39 713 en forma de comprimidos (5 mm x 5 mm). La composición en % en peso de los componentes activos era: 50 % en peso de

NiO, 12,5 % en peso de TiO₂, 33,5 % en peso de SiO₂, 4 % en peso de Al₂O₃. El rendimiento ascendía a 0,75 kg de refinado II/(I (cat) x h). Se trabajó sin reconducción de hidrocarburos C₄. La conversión de C₄, con respecto a los butenos contenidos en el refinado II, ascendía al 52,0 % en peso.

La selectividad en % en peso era tal como sigue: C₈: 76,9; C₁₂: 18,4 y C₁₆₊: 4,7.

5 Destilación de la mezcla de C₁₆₊:

La mezcla de C₁₆₊ bruta se destiló en una instalación de destilación técnica constituida por dos columnas con en cada caso aproximadamente 15 m de altura de empaquetamiento (250 m²/m³). A este respecto se sacaron por la cabeza compuestos de bajo punto de ebullición (sobre todo olefinas C₁₂) contenidos aún en la primera columna (columna de fracción de cabeza). En la segunda columna (columna de fracción principal) se sacó por la cabeza la olefina C₁₆ con una pureza de > 99 %, mientras que se separaron en el fondo las olefinas C₂₀₊.

10

Las dos columnas se hicieron funcionar con los siguientes parámetros:

	Columna de fracción de cabeza	Columna de fracción principal
Temperatura de cabeza	135 °C	165 °C
Temperatura de fondo	180-182 °C	225 - 230 °C
Presión (cabeza)	8,5 kPa	6,0 kPa
Pérdida de presión a través del empaquetamiento	aprox. 0,5 kPa	aprox. 5,0 kPa
Alimentación	2700 kg/h	2500 kg/h
Extracción de cabeza	200 kg/h	1700 kg/h
Retorno	850 kg/h	3000 kg/h
Fondo	2500 kg/h	800 kg/h

Hidroformilación:

La instalación de hidroformilación descrita en el documento EP 1204624 se alimentó continuamente con 2,2 t/h de olefina C₁₆ y 0,2 t/h de una solución acuosa de sal de cobalto. A este respecto se ajustaron en el reactor las siguientes condiciones:

15

Concentración de cobalto	0,10 % en peso
Temperatura	185 °C
Presión (CO/H ₂ aprox. 1:1)	28.000 kPa

La descarga de la hidroformilación se descobaltó de manera oxidativa, tal como se describe en el documento EP 1204624, y a continuación se hidrogenó en la instalación de hidrogenación descrita en el documento DE 10036172 en el catalizador de Co/Cu/Mo allí descrito para dar el alcohol. A este respecto se ajustaron los siguientes parámetros:

20

Temperatura	160 °C
Presión (H ₂)	28.000 kPa

El alcohol bruto así obtenido se purificó en la instalación de destilación descrita anteriormente en las siguientes condiciones para dar el alcohol puro.

	Columna de fracción de cabeza	Columna de fracción principal
Temperatura de cabeza	155 °C	214 °C
Temperatura de fondo	222 °C	235 °C
Presión (cabeza)	6,0 kPa	6,0 kPa
Pérdida de presión a través del empaquetamiento	2,0 kPa	20 kPa
Alimentación	2450 kg/h	2000 kg/h
Extracción de cabeza	450 kg/h	1800 kg/h
Retorno	850 kg/h	900 kg/h
fondo	2000 kg/h	200 kg/h

Instrucciones para la determinación del índice Iso de la mezcla de alcoholes C₁₇ por medio de RMN-¹H: aprox. 20 mg de mezcla de alcoholes C₁₇ se disuelven en 0,4 ml de CDCl₃ y se añade una pequeña cantidad de TMS para hacer referencia de la frecuencia. Después se mezcla la solución con 0,2 ml de TAI, se introduce en un tubo de RMN de 5 mm y se mide en el espectrómetro de RMN.

5 Condiciones de medición:

Frecuencia del espectrómetro: 400 MHz

Retardo de relajación: 10 s

Ángulo de pulso: 30 °

Puntos de datos registrados: 64 K

10 Número de barridos: 64

Puntos de datos transformados 64 K

Multiplicación exponencial: 0,2 Hz

Tras la transformación de Fourier, una corrección automática de fases y líneas básicas se realiza una integración manual de los intervalos 4,7 a 3,7 ppm (todos los alcoholes primarios esterificados con TAI) y de 2,4 a 0,4 ppm (todos los protones de metilo, metileno y metino). A este respecto se seleccionan las fases integrales de orden cero de modo que discurren al inicio y al final de las curvas integrales esencialmente de manera horizontal. Las señales < 1 ppm se asignan a los grupos metilo.

El índice Iso así determinado asciende a: 3,1

II) Preparación de tensioactivos

20 **Ejemplo 1: preparación de un tensioactivo no iónico (alcohol iC₁₇ + 10 óxido de etileno por catálisis con KOH)**

El alcohol C₁₇H₃₅ ramificado de acuerdo con el ejemplo A (250,4 g, 1,019 mol) se mezcla con solución de KOH (al 50 %, 4,2 g, 0,037 mol) en un autoclave a presión de 2 l de la empresa Mettler y se deshidrata durante 3 h a 100 °C y 1,5 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno (hasta 500 kPa), se ajusta una presión previa de 100 kPa y se calienta hasta 130 °C. En el intervalo de 4,5 h se dosifica hasta una presión máxima de 700 kPa óxido de etileno (449 g, 10,19 mol) y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 3 h. Finalmente se desgasifica el compuesto a vacío (1,5 kPa), se mezcla con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene iC₁₇ - 10 OE (peso final 700 g, teoría 707 g; índice de OH 78,2 mg de KOH/g, teoría 81,8 mg de KOH/g) como líquido transparente. La distribución de masa molar del tensioactivo se determinó por medio de cromatografía de exclusión por tamaño.

Ejemplo 2: preparación de un tensioactivo no iónico (alcohol iC₁₇ + 10 óxido de etileno por catálisis con DMC)

El alcohol C₁₇H₃₅ ramificado de acuerdo con el ejemplo A (308,4 g, 1,255 mol) se mezcla con catalizador DMC (complejo de cianuro de Zn-Co, 0,86 g) por Ultraturax, se transfiere a un autoclave a presión de 2 l de la empresa Mettler y se deshidrata durante 2 h a 110 °C y <1,0 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno (hasta 500 kPa), se ajusta una presión previa de 100 kPa y se calienta hasta 130 °C. En el intervalo de 5,2 h se dosifica hasta una presión máxima de 700 kPa óxido de etileno (552 g, 12,55 mol) y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 4 h.

Finalmente se desgasifica el producto a vacío (1,5 kPa) y se filtra. Se obtiene iC₁₇ - 10 OE (peso final 857 g, teoría 861 g; índice de OH 81,1 mg de KOH/g, teoría 81,8 mg de KOH/g) como líquido transparente.

La distribución de masa molar del tensioactivo se determinó por medio de cromatografía de exclusión por tamaño. El tensioactivo preparado por catálisis con DMC presentaba una distribución de masa molar significativamente más estrecha que el tensioactivo preparado por catálisis con KOH de acuerdo con el ejemplo 3.

45 **Ejemplo 3: preparación de un tensioactivo no iónico (alcohol iC₁₇ + 2 óxido de etileno por catálisis con DMC)**

El alcohol C₁₇H₃₅ ramificado de acuerdo con el ejemplo A (477,7 g, 1,944 mol) se mezcla con catalizador DMC (complejo de cianuro de Zn-Co, 0,65 g) por Ultraturax, se transfiere a un autoclave a presión de 2 l de la empresa Mettler y se deshidrata durante 2 h a 110 °C y <1,0 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno (hasta 500 kPa), se ajusta una presión previa de 100 kPa y se calienta hasta 130 °C. En el intervalo de 1,2 h se dosifica hasta una presión máxima de 700 kPa óxido de etileno (171,1 g, 3,888 mol) y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 10 h.

Finalmente se desgasifica el producto a vacío (1,5 kPa) y se filtra. Se obtiene iC₁₇ - 2 OE (peso final 641 g, teoría 649 g; índice de OH 171 mg de KOH/g, teoría 168,1 mg de KOH/g) como líquido transparente.

Ejemplo 4: preparación de un tensioactivo iónico (alcohol iC₁₇-2 OE-SO₃H)1ª etapa

Se enfría iC₁₇ - 2 OE (98 g, 0,3 mol) del ejemplo 1 en un matraz de varios cuellos de 500 ml con agitador KPG, refrigerador con reflujo, conducto de introducción de gases y detector de la temperatura hasta 10 °C y se mezcla gota a gota con cloruro de tionilo (39,2 g, 0,33 mol) a esta temperatura. Tras agitar durante 1 h a 20 °C se conduce un flujo de N₂ por la solución y se calienta lentamente hasta 60 °C. A continuación se agita durante 3 h a 110 °C. Una determinación volumétrica del contenido en iones cloruro (con AgNO₃) indicó una conversión completa así como la eliminación de HCl. La estructura iC₁₇ - 2 OE - Cl se confirmó mediante espectroscopía (IR, RMN-¹H).

2ª etapa

Se mezcla iC₁₇ - 2 OE - Cl (52,82 g, 0,15 mol) en un autoclave de 300 ml con iPrOH (25 g), sulfito de sodio (20,8 g, 0,165 mol), agua destilada (78 g) y solución de hidróxido de sodio (al 50 %, 0,75 g). Tras lavado con N₂ se calienta a 500 revoluciones por min hasta 160 °C, se agita durante 30 h a esta temperatura y se enfría de nuevo hasta temperatura ambiente. Una determinación volumétrica del contenido en iones cloruro (con AgNO₃) indicó una conversión completa. A continuación se libera del disolvente. Se obtiene iC₁₇ - 2 OE - SO₃H

Ejemplo comparativo 1: tensioactivo no iónico a base de un alcohol arilalquílico (dodecilfenol + 10 OE por catálisis con KOH)

Se mezcla 4-dodecilfenol (209,4 g, 0,798 mol; Aldrich) con solución de KOH (al 50 %, 3,36 g, 0,03 mol) en un autoclave a presión de 2 l de la empresa Labmax y se deshidrata durante 2 h a 100 °C y 1,5 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno (hasta 500 kPa), se ajusta una presión previa de 100 kPa y se calienta hasta 130 °C. En el intervalo de 3 h se dosifica hasta una presión máxima de 700 kPa óxido de etileno (351 g, 7,98 mol) y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 5 h.

Finalmente se desgasifica el compuesto a vacío (1,5 kPa), se mezcla con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene dodecilfenol - 10 OE (peso final 560 g, teoría 561,6 g; índice de OH 82,8 mg de KOH/g, teoría 79,9 mg de KOH/g) como líquido transparente.

Ejemplo comparativo 2: tensioactivo no iónico a base de un alcohol arilalquílico (dodecilfenol + 13 OE por catálisis con KOH)

Se procedió como en el ejemplo comparativo 1, sólo se ajustó un grado de etoxilación de 13.

Ejemplo comparativo 3: tensioactivo no iónico a base de un alcohol lineal (alcohol graso C₁₆-C₁₈ + 10 OE por catálisis con KOH)

Se mezcla alcohol graso C₁₆-C₁₈ (403 g, 1,586 mol) con solución de KOH (al 50 %, 6,6 g, 0,057 mol) en un autoclave a presión de 2 l y se deshidrata durante 2 h a 95 °C y 1,5 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno (hasta 500 kPa), se ajusta una presión previa de 100 kPa y se calienta hasta 130 °C. En el intervalo de 3 h se dosifica hasta una presión máxima de 800 kPa óxido de etileno (698 g, 15,86 mol) y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 5 h.

Finalmente se desgasifica el compuesto a vacío (1,5 kPa), se mezcla con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene alcohol graso C₁₆-C₁₈ - 10 OE (peso final 1080 g, teoría 1108 g; índice de OH 89,2 mg de KOH/g, teoría 80,8 mg de KOH/g) como sólido.

Ejemplo comparativo 4: tensioactivo no iónico a base de 2-metilhexadecan-1-ol (2-metilhexadecan-1-ol + 10 OE por catálisis con KOH)1ª etapa

A una solución de palmitato de metilo (32,4 g, 120 mmol) en tetrahidrofurano seco (1500 ml) se añadió gota a gota a -78 °C una solución 1 molar de diisopropilamida de litio (300 ml, 300 mmol) en tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno. Tras adición de DMPU (57,2 g, 447 mmol) se calentó la solución hasta -20 °C y se agitó durante 1 h a esta temperatura. Tras nuevo enfriamiento hasta -78 °C se añadió gota a gota yoduro de metilo (306 g, 2150 mmol) y se calentó hasta 20 °C. Tras adición de solución saturada de NH₄Cl (1000 ml) y separación de fases se extrajo con acetato de etilo (3 x 1000 ml), las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se liberó del disolvente a vacío. La mezcla bruta se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice. Se obtuvo el palmitato de metilo metilado en rendimiento del 94 % (32 g).

2ª etapa

A una solución de hidruro de aluminio y litio (84 g, 2210 mmol) en tetrahidrofurano (3500 ml) se añadió el producto final de la etapa 1 (210 g, 740 mmol) a 20 °C y se agitó durante 24 h a esta temperatura. Se calentó a reflujo hasta que ya no pudo observarse en IR ninguna señal de un grupo carbonilo. Tras enfriamiento hasta 20 °C se añadió Na₂SO₄ hasta que ya no se produjo hidrógeno. Tras la filtración se liberó a vacío del disolvente y se obtuvo el

alcohol en un rendimiento del 92,5 % (175 g). El análisis por cromatografía de gases y espectroscopía de RMN-¹H dio como resultado que el alcohol obtenido está compuesto en un 87 % de 2-metilhexadecan-1-ol, en un 11 % de 2,2-dimetilhexadecan-1-ol y en un 2 % de hexadecan-1-ol.

3ª etapa

- 5 Se mezcla 2-metilhexadecan-1-ol (40 g, 0,156 mol) con solución de KOH (al 50 %, 0,6 g, 0,006 mol) en un autoclave a presión de 300 ml y se deshidrata durante 2 h a 100 °C y 1,5 kPa. A continuación se inertiza tres veces con nitrógeno (hasta 300 kPa), se ajusta una presión previa de 100 kPa y se calienta hasta 130 °C. En el intervalo de 50 min se dosifica hasta una presión máxima de 800 kPa óxido de etileno (68,6 g, 1,56 mol) y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 5 h.
- 10 Finalmente se desgasifica el compuesto a vacío (1,5 kPa), se mezcla con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene 2-metilhexadecan-1-ol - 10 OE (peso final 102 g, teoría 109 g. La estructura se confirmó por espectroscopía de RMN-1H así como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

III) Ensayos técnicos de aplicación

- 15 Con los tensioactivos obtenidos se realizaron los siguientes ensayos para evaluar su idoneidad para la extracción terciaria de petróleo.

Descripción de los procedimientos de medición

Determinación de SP*

a) Principio de la medición:

- 20 La tensión de superficie límite entre agua y aceite se determinó de manera conocida por medio de la medición del parámetro de solubilización SP*. La determinación de la tensión de superficie límite por medio de la determinación del parámetro de solubilización SP* es un procedimiento aceptado en el mundo científico para la determinación aproximada de la tensión de superficie límite. El parámetro de solubilización SP* indica cuantos ml de aceite por ml de tensioactivo usado se disuelven en una microemulsión (Windsor tipo III). La tensión de superficie límite σ (tensión interfacial; IFT) puede calcularse a partir de esto por medio de la fórmula de aproximación $IFT \approx 0,3/(SP^*)^2$, en caso de que se usen iguales volúmenes de agua y de aceite (C. Huh, J. Coll. Interf. Sc., vol. 71, n.º 2 (1979)).
- 25

b) Instrucciones de trabajo

- 30 Para la determinación del SP* se llena un cilindro de medición de 100 ml con barra agitadora magnética con 20 ml de aceite y 20 ml de agua. A esto se añade un 5 por ciento en peso o un 2,5 por ciento en peso de tensioactivo (este último en caso de que deba determinarse un $SP^* > 10$). A continuación se eleva la temperatura gradualmente de 20 °C a 90 °C y se observa en que intervalo de temperatura se formó una microemulsión.

- 35 La formación de la microemulsión puede observarse visualmente o también con ayuda de mediciones de conductividad. Se forma un sistema de tres fases (fase superior aceite, fase central microemulsión, fase inferior agua). Si las fases superior e inferior son iguales de grande y ya no se modifican durante un espacio de tiempo de 12 h, entonces se ha encontrado la temperatura óptima (T_{opt}) de la microemulsión. El volumen de la fase central se determina. De este volumen se sustrae el volumen de tensioactivo añadido. El valor obtenido se divide entonces entre dos. Este volumen se divide ahora entre el volumen de tensioactivo añadido. El resultado se anota como SP*.

- 40 El tipo de aceite y agua usados para la determinación de SP* se determina dependiendo del sistema que va a someterse a estudio. Puede usarse por un lado el propio petróleo o también un aceite modelo como por ejemplo decano o hexadecano. Como agua puede usarse tanto agua pura como también agua salina para modelar mejor las proporciones en la formación de petróleo. La composición la fase acuosa puede ajustarse por ejemplo de manera correspondiente a la composición de una determinada agua de yacimiento.

Indicaciones con respecto a la fase acuosa usada y la fase de aceite se encuentran en la descripción concreta de los ensayos.

Resultados de ensayo

- 45 Determinación de la solubilidad de los tensioactivos

Para el ensayo de solubilidad se usó agua con gran contenido en sal (contenido en sal en porcentaje en peso: 13,2 % de NaCl, 4,26 % de CaCl₂, 1,05 % de MgCl₂, 0,03 % de Na₂SO₄), que es típica de un yacimiento de petróleo en el norte de Alemania.

- 50 La solución salina se mezcló respectivamente con el 1 % en peso de tensioactivo y se evaluó el aspecto de la solución a distintas temperaturas. Los resultados están recopilados en la tabla 1. El comportamiento de solubilidad de los tensioactivos del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1 es relativamente similar.

Determinación de la tensión de superficie límite (IFT)

La tensión de superficie límite se determinó respectivamente según las instrucciones generales descritas anteriormente.

- 5 Como aceite se usó decano y como fase acuosa el agua salina usada también en los ensayos de solubilidad (contenido en sal en porcentaje en peso: 13,2 % de NaCl, 4,26 % de CaCl₂, 1,05 % de MgCl₂, 0,03 % de Na₂SO₄). Los resultados están resumidos en la tabla 2. ΔT indica según esto el intervalo de temperatura, dentro del cual se produce la microemulsión y T_{opt} indica la temperatura óptima determinada como anteriormente.

- 10 Además se realizaron ensayos con aceites crudos. Se usaron dos aceites crudos distintos de peso medio de distinta procedencia y viscosidad. Como fase acuosa se usó respectivamente una solución salina, cuya composición correspondía al agua de yacimiento del aceite crudo usado. Las particularidades están resumidas en la tabla 3. Como temperatura de ensayo se usó respectivamente la correspondiente temperatura del yacimiento. Las tensiones de superficie límite medidas están resumidas respectivamente en la tabla 4.

Los resultados muestran que con los tensioactivos de acuerdo con la invención con restos alifáticos muy ramificados se consiguen tensiones de superficie límite en el sistema de agua-aceite más bajas que con otros tensioactivos.

- 15 Comparación de tensión de superficie límite y tiempo de separación de fases y solubilidad dependiendo del grado de ramificación en la parte hidrófoba de tensioactivos

La tensión de superficie límite se determinó respectivamente según las instrucciones generales descritas anteriormente.

- 20 Como aceite se usó hexadecano y como fase acuosa el agua salina usada en los ensayos de solubilidad (contenido en sal en porcentaje en peso: 13,2 % de NaCl, 4,26 % de CaCl₂, 1,05 % de MgCl₂, 0,03 % de Na₂SO₄). La proporción de agua : aceite asciende a 1 : 1 (20 ml : 20 ml). La concentración de tensioactivos asciende a 2,5 por ciento en volumen con respecto al volumen combinado de aceite y agua.

- 25 Los resultados están resumidos en la tabla 5. T_{opt} indica la temperatura óptima determinada como anteriormente. En la última columna se encuentra el tiempo para la formación de la fase central equilibrada (microemulsión). Este tiempo de separación de fases t es mínimo en el caso de que exista una microemulsión equilibrada, es decir que existen iguales volúmenes de aceite y agua junto a la fase central.

- 30 Un tiempo de separación de fases rápido se desea para que pueda formarse a ser posible rápidamente el banco de petróleo en la formación. En el caso de aceites crudos es la separación de fases claramente más lenta que con correspondientes aceites modelo de n-alcenos (de acuerdo con la experiencia en un factor 50). En la bibliografía se encuentran adiciones de alcoholes de cadena corta, que sin embargo influyen claramente en la temperatura óptima así como die tensión de superficie límite.

La solubilidad se evaluó ópticamente por medio del 2,5 % de tensioactivo en el agua del norte de Alemania descrita (contenido en sal en porcentaje en peso: 13,2 % de NaCl, 4,26 % de CaCl₂, 1,05 % de MgCl₂, 0,03 % de Na₂SO₄) a distintas temperaturas. Los resultados están recopilados en la tabla 6.

- 35 Los resultados muestran que con los tensioactivos de acuerdo con la invención con restos alifáticos muy ramificados pueden conseguirse numerosas ventajas en comparación con los tensioactivos con grados de ramificación más bajos:

Se obtienen tensiones de superficie límite más bajas que con tensioactivos a base de alquilfenilo con equilibrio hidrófobo-hidrófilo similar (ha de distinguirse por T_{opt} similar) (véanse las tablas 2 y 4).

- 40 Tiempos de separación de fase muy bajos. Tal como puede deducirse de la tabla 5, asciende el tiempo de separación de fases para el tensioactivo de acuerdo con la invención a T_{opt} sólo 2 min, mientras que el tensioactivo lineal de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 y el tensioactivo con un grado de ramificación de sólo 1 de acuerdo con el ejemplo comparativo 4 presentan respectivamente un tiempo de separación de fases de 80 min.

- 45 Reducción de los tiempos de separación de fase con conservación de la tensión de superficie límite baja con adición mediante mezclado de tensioactivos de acuerdo con la invención a tensioactivos que presentan una baja tensión de superficie límite sin embargo altos tiempos de separación de fases. Acción sinérgica como puede distinguirse en la tabla 5.

Los tensioactivos de acuerdo con la invención presentan mejores solubilidades en el sistema de tensioactivo-agua, en particular a temperaturas más bajas tal como puede distinguirse en la tabla 1 y 6.

Tabla 1: resultados del ensayo de solubilidad

N.º	Tensioactivo	TA	60 °C	90 °C
Ejemplo comparativo 1	dodecilfenol -10 OE	turbio sin sedimento	turbio sin sedimento	turbio sin sedimento
Ejemplo 1	iC ₁₇ - 10 OE	transparente	turbio sin sedimento	pequeñas floculaciones

Tabla 2: tensión de superficie límite en el sistema agua-decano para distintos tensioactivos

N.º	Tensioactivo	SP*	IFT [mN/m] a T _{opt}	T _{opt} [°C]	ΔT [°C]
Ejemplo comparativo 1	dodecilfenol - 10 OE (catálisis con KOH)	2,8	0,038	52,5	5
Ejemplo comparativo 2	dodecilfenol - 13 OE (catálisis con KOH)	1,1	0,248	69	16
Ejemplo 1	iC ₁₇ - 10 OE (catálisis con KOH)	8	0,005	66,6	2
Ejemplo 2	iC ₁₇ - 10 OE (catálisis con DMC)	11,5	0,002	63,2	1,5

5

Tabla 3: aceites y fases acuosas usados para los ensayos

	Lugar de extracción	Temperatura de yacimiento	Viscosidad	Densidad a 23 °C [g/cm ³]	Sales en la fase acuosa
Aceite crudo A	Norte de Alemania	54 °C	66 mPas (20 °C) 17 mPas (50 °C)	0,885	13,2 % de NaCl, 4,26 % de CaCl ₂ , 1,05 % de MgCl ₂ , 0,03 % de Na ₂ SO ₄
Aceite crudo B	Oman	69 °C	25 mPas (20 °C) 8 mPas (50 °C)	0,873	16,5 % de NaCl, 6,08 % de CaCl ₂ * 2 H ₂ O, 1,9 % de MgCl ₂ * 6 H ₂ O, 0,03 % de Na ₂ SO ₄

Tabelle 4: resultados de las mediciones de la tensión de superficie límite

Aceite crudo	Tensioactivo usado		SP*	IFT
	n.º	designación		
Aceite crudo A	ejemplo comparativo 1	dodecilfenol - 10 OE	2	0,075
Aceite crudo A	ejemplo 1	iC ₁₇ - 10 OE	3	0,033
Aceite crudo B	ejemplo comparativo 1	dodecilfenol - 10 OE	no determinable	no determinable
Aceite crudo B	ejemplo 1	iC ₁₇ - 10 OE	19	0,0008

Tabla 5: tensión de superficie límite y separación de fases en el sistema de agua del norte de Alemania - hexadecano para distintos tensioactivos

Tensioactivo usado		Grado de ramificación	SP*	IFT [mN/m] a T _{opt}	T _{opt} [°C]	T [min] a T _{opt}
N.º	Designación					
Ejemplo comparativo 3	alcohol graso C16-C18 - 10 OE (catálisis con KOH)	0	8	0,005	59,4	80
Ejemplo comparativo 4	2-metilhexadecanol - 10 OE (catálisis con KOH)	aprox. 1	7,25	0,005	58	80
Ejemplo 1	iC ₁₇ - 10 OE (catálisis con KOH)	aprox. 3,1	3	0,033	62,3	2
Mezcla del ejemplo 1 y ejemplo comparativo 3 30: 70	proporción de iC ₁₇ - 10 OE (catálisis con KOH) : alcohol graso C16-C18 - 10 OE (catálisis con KOH) 30: 70	(0,3 x aprox. 3,1) + (0,7 x 0) = aprox. 1	6	0,008	60,1	5
Mezcla de ejemplo comparativo 3 y butilmonoglicol 50 : 50	2,5 % de alcohol graso C ₁₆ -C ₁₈ - 10 OE + 2,5 % de nC4 - 1 OE	0	2,5	0,048	46,8	10

Tabla 6: resultados del ensayo de solubilidad

N.º	Tensioactivo	TA	50 °C
Ejemplo comparativo 3	alcohol graso C16-C18 - 10 OE (catálisis con KOH)	floculado	turbio sin sedimento
Ejemplo 1	iC ₁₇ - 10 OE	transparente	turbio sin sedimento
Ejemplo comparativo 4	2-metilhexadecanol - 10 OE (catálisis con KOH)	turbio sin sedimento	turbio sin sedimento
Mezcla del ejemplo 1 y ejemplo comparativo 3 30: 70	proporción de iC ₁₇ - 10 OE (catálisis con KOH) : alcohol graso C16-C18 - 10 OE (catálisis con KOH) 30 : 70	ligeramente turbio sin sedimento	ligeramente turbio sin sedimento

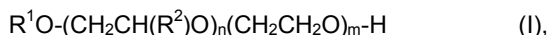
REIVINDICACIONES

1. Tensioactivos de fórmula general R^1-X , en la que en el caso de R^1 se trata de un resto alquilo alifático $C_{17}H_{35}$ - y en el caso de X se trata de un grupo hidrófilo, **caracterizados porque** el grado de ramificación promedio del resto R^1 asciende a de 2,8 a 3,7, siendo el grado de ramificación el número de grupos metilo en el resto R^1 menos 1.

5 2. Tensioactivos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** el grado de ramificación promedio del resto R^1 asciende a de 3,01 a 3,5.

3. Tensioactivos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** en el caso de X se trata de un grupo seleccionado del grupo de grupos sulfonato, grupos polioxialquileo, grupos polioxialquileo modificados de manera aniónica, grupos glucósido, grupos óxido de amina, grupos catiónicos o betáinicos.

10 4. Tensioactivos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** se trata de alquilalcoxilatos (A) que comprenden grupos alcoxilo y/o etoxilo y presentan la fórmula general



en la que

- 15 • R^2 representa un resto de hidrocarburo de cadena lineal, ramificado, alifático o aromático con 1 a 10 átomos de carbono,
- n representa valores de 0 a 15,
- m representa valores de 1 a 20,
- así como $k = n + m$ representa valores de 1 a 35,

20 con la condición de que los grupos alcoxilo y etoxilo, siempre que estén presentes ambos tipos de grupos, pueden estar dispuestos de manera estadística, alterna o en estructura de bloque.

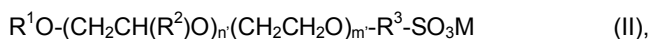
5. Tensioactivos de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizados porque** m es mayor que n.

6. Tensioactivos de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizados porque** en el caso de R^2 se trata de un grupo metilo.

25 7. Tensioactivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizados porque** en la fórmula anterior es $n \geq 1$ y $m \geq 1$ y se trata de un copolímero de bloque, en el que los grupos alcoxilo y etoxilo están dispuestos en el orden indicado en la fórmula (I).

8. Tensioactivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizados porque** m representa valores de 5 a 14.

30 9. Tensioactivos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** se trata de alquiletersulfonatos (B) que comprenden grupos alcoxilo y/o etoxilo y que presentan la fórmula general

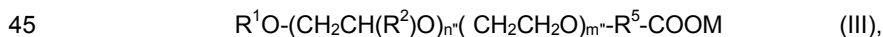


en la que

- 35 • R^2 representa un resto de hidrocarburo de cadena lineal, ramificado, alifático o aromático con 1 a 10 átomos de carbono,
- n' representa valores de 0 a 15,
- m' representa valores de 1 a 20,
- así como $k' = n' + m'$ representa valores de 1 a 35,
- M representa H^+ y/o un contraión k-valente $1/x Y^{x+}$,
- 40 • R^3 representa un grupo de hidrocarburo divalente con 2 a 12 átomos de carbono, que puede presentar opcionalmente grupos funcionales como sustituyentes,

con la condición de que los grupos alcoxilo y etoxilo, siempre que estén presentes ambos tipos de grupos, pueden estar dispuestos de manera estadística, alterna o en estructura de bloque.

10. Tensioactivos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** se trata de alquiletercarboxilatos (C) que comprenden grupos alcoxilo y/o etoxilo y presentan la fórmula general



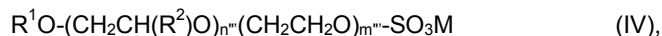
en la que

- R^2 representa un resto de hidrocarburo de cadena lineal, ramificado, alifático o aromático con 1 a 10 átomos de carbono,
- n'' representa valores de 0 a 15,

- m'' representa valores de 1 a 20,
- así como $k'' = n'' + m''$ representa valores de 1 a 35,
- M representa H^+ y/o un contraión k-valente $1/x Y^{x+}$,
- R^5 representa un grupo de hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de carbono,

5 con la condición de que los grupos alcoxilo y etoxilo, siempre que estén presentes ambos tipos de grupos, pueden estar dispuestos de manera estadística, alterna o en estructura de bloque.

11. Tensioactivos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** se trata de alquiletersulfatos (D) que comprenden grupos alcoxilo y/o etoxilo y presentan la fórmula general



10 en la que

- R^2 representa un resto de hidrocarburo de cadena lineal, ramificado, alifático o aromático con 1 a 10 átomos de carbono,
- n'' representa valores de 0 a 15,
- m''' representa valores de 1 a 20,
- así como $k''' = n''' + m'''$ representa valores de 1 a 35,
- M representa H^+ y/o un contraión k-valente $1/x Y^{x+}$,

15 con la condición de que los grupos alcoxilo y etoxilo, siempre que estén presentes ambos tipos de grupos, pueden estar dispuestos de manera estadística, alterna o en estructura de bloque.

20 12. Tensioactivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizados porque** m' es mayor que n' o **porque** m'' es mayor que n'' o **porque** m''' es mayor que n''' .

13. Tensioactivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizados porque** en el caso de R^2 se trata de un grupo metilo.

25 14. Tensioactivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizados porque** en las fórmulas (II) y (III) y (IV) son n' o n'' o $n''' \geq 1$ y son m' o m'' o $m''' \geq 1$ y se trata de un copolímero de bloque, en el que los grupos alcoxilo y los grupos etoxilo así como el grupo ácido sulfónico o el grupo carboxilo o el grupo sulfato están dispuestos en el orden indicado en las fórmulas (II) o (III) o (IV).

15. Tensioactivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 14, **caracterizados porque** m' o m'' o m''' representan valores de 1 a 15.

16. Uso de tensioactivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17 para la extracción de petróleo terciaria.

30

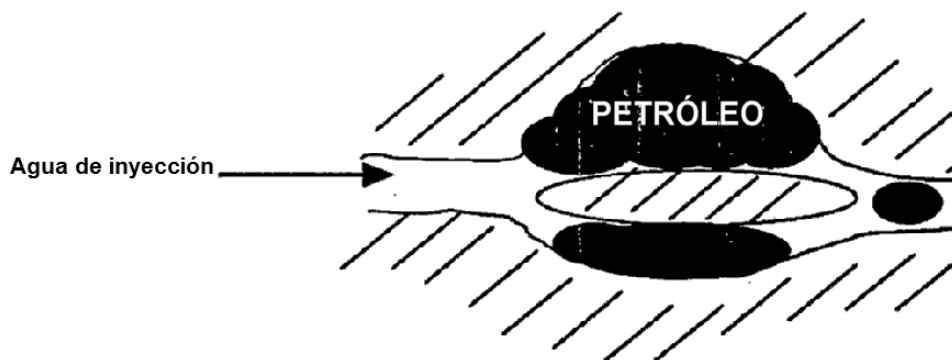


Fig. 1

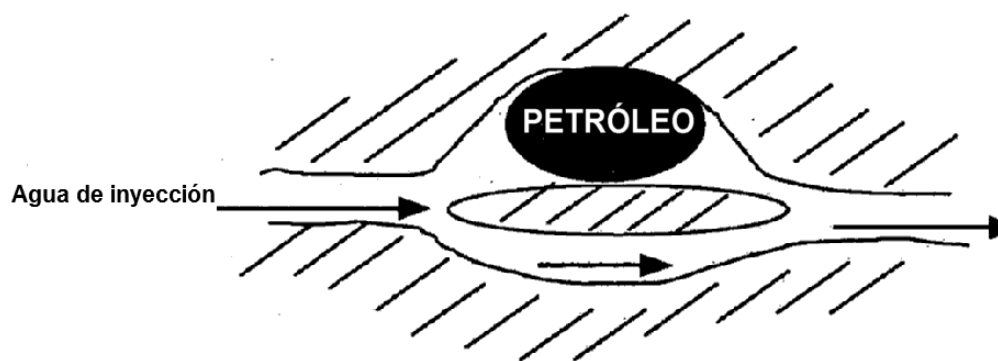


Fig. 2

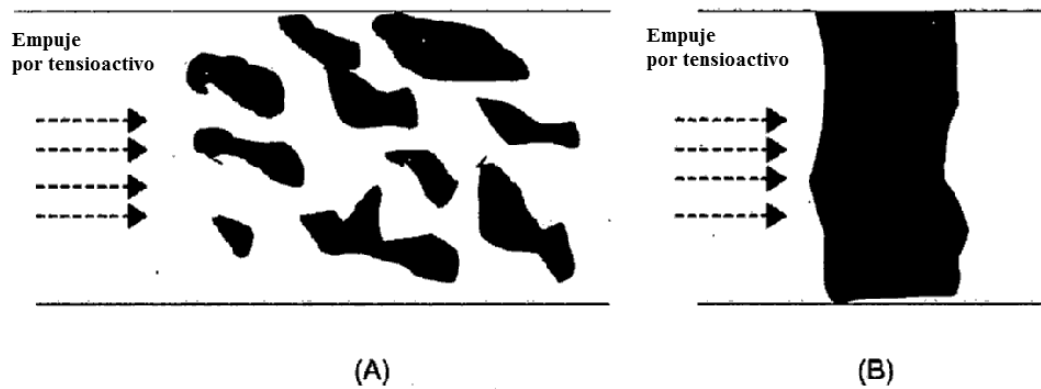


Fig. 3



Fig. 4