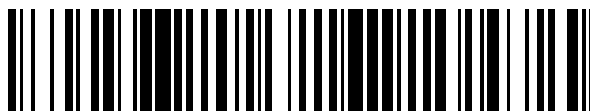


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 028**

51 Int. Cl.:

B01D 17/04 (2006.01)

C10G 33/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2014 PCT/US2014/071789**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15105674**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2014 E 14827668 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3092047**

54 Título: **Composición y método para procedimientos de clarificación de agua de campos petrolíferos**

30 Prioridad:

09.01.2014 US 201461925450 P

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

29.05.2018

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**YOUNG, KAYLIE, L.;
AYERS, CALLIE, M. y
HOYLES, STEPHEN, M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 670 028 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

Composición y método para procedimientos de clarificación de agua de campos petrolíferos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición y método clarificadores para desemulsionar y clarificar emulsiones y dispersiones de aceite en agua derivadas de operaciones de producción y refinado del petróleo, en que dicha composición clarificadora demuestra una buena capacidad de bombeo al mismo tiempo que reduce el ensuciamiento de la instalación.

Antecedentes de la invención

10 Una dispersión es una mezcla en la que una fase está dispersada en otra, fase continua, de una composición o fase diferente. Una emulsión es una dispersión que comprende dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales está dispersado en forma de gotitas (fase interna) en el otro (fase continua o externa). Por tanto, todas las emulsiones son dispersiones, pero no todas las dispersiones son emulsiones. Las emulsiones estables son las que son incapaces de resolverse por sí mismas en sus fases constituyentes sin alguna forma de tratamiento mecánico o químico.

15 En la industria del petróleo, diversas operaciones que incluyen, pero sin limitación, la exploración, producción, refinado y tratamiento químico de hidrocarburos que incluyen, pero sin limitación, crudo de petróleo, gas y sus productos derivados, producen rutinariamente mezclas y dispersiones de aceite y agua. Estas mezclas contienen también normalmente otros compuestos incluidos, pero sin limitación, ceras, asfaltenos, diversas sales, materiales en suspensión, material tensioactivo biológico del terreno, reactivos tensioactivos inhibidores de la corrosión
20 activa/formación de incrustaciones, etc. que pueden variar de un lugar a otro. Además, los tensioactivos sintéticos y naturales producidos *in situ* o añadidos en técnicas mejoradas de recuperación del petróleo como inundaciones con tensioactivos alcalinos (AS) y polímeros tensioactivos alcalinos (ASP) pueden provocar problemas de separación de fases. Junto con la presencia de estos otros compuestos, las elevadas fuerzas de cizallamiento y mezcladura provoca que estas mezclas de aceite y agua formen dispersiones y emulsiones relativamente estables. Algunas de
25 estas emulsiones son emulsiones de agua en aceite, normalmente denominadas en la industria del petróleo emulsiones "regulares", en las que el aceite es la fase continua. Otras son emulsiones de aceite en agua, normalmente denominadas en la industria del petróleo emulsiones "inversas", en las que el agua es la fase continua.

30 La "ruptura" de las emulsiones de aceite-agua significa la separación de las fases de aceite y agua. El término "ruptura" implica que las películas emulsionantes alrededor de las gotitas de agua o aceite se "rompen" de forma que se puede producir la coalescencia y dar lugar a la separación de las fases de aceite y agua a lo largo del tiempo, por ejemplo, mediante sedimentación gravitatoria. Por ejemplo, los desemulsionantes describen la clase de agentes que rompen o separan una emulsión, ya sea normal o inversa, en forma de sus fases constituyentes. Los clarificadores describen compuestos que son aplicados para romper las emulsiones y separar la fase de aceite del agua, haciendo así el agua "más clara". Se conoce que hay alguna superposición en los tipos de compuestos que desemulsionan
35 eficazmente y los que clarifican, es decir, algunos compuestos son útiles tanto para desemulsionar como para clarificar emulsiones y dispersiones de aceite-agua.

40 Durante la fase de producción de un pozo petrolífero, puede ser bombeada una gran cantidad de agua en el terreno a través de uno o más pozos inyectores para impulsar el petróleo en la formación subterránea hacia el pozo de producción y fuera del terreno. A medida que los pozos envejecen, se produce la formación de agua a partir del pozo en combinación con el petróleo. Además, en muchas técnicas de recuperación del petróleo secundarias y terciarias como inundación de vapor de agua, la extracción del petróleo a partir de alquitrán/arenas petrolíferas y drenaje por gravedad asistido con vapor (SAGD), se usan grandes cantidades de agua para recuperar el petróleo. En estas circunstancias, el petróleo normalmente sale de la tierra en forma de una emulsión. Para romper esta emulsión, es decir, para separar la fase de agua de la de aceite, generalmente se usan desemulsionantes como
45 polialquilenglicoles (PAGs), copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(óxido de propileno) (PPO) y alcoxilatos de resinas de alquilfenol. En algunos casos los clarificadores de agua son añadidos también a la corriente de emulsión de crudo.

50 Una vez que la emulsión es separado en forma de una fracción de petróleo y una fracción de agua, la fracción de agua producida (es decir, "agua producida") puede contener aproximadamente 1.000 partes por millón (ppm) de crudo atrapado en la fase acuosa. Dicho de otro modo, se forma una emulsión "inversa", es decir, de aceite en agua. Esta emulsión aparece en cualquier parte de un color marrón a negro, dependiendo de la cantidad de impurezas presentes. Esta agua producida puede ser generada en enormes cantidades (es decir, hasta millones de litros por día) y es nuevamente inyectada en la formación o bien desechada en el océano. Las regulaciones gubernamentales, como las regulaciones de EE.UU. US Clean Water Act y US EPA Code of Federal Regulations, requieren una
55 reducción de la cantidad de contenido de petróleo hasta niveles muy bajos antes de que el agua producida pueda ser desechada. Aunque la cantidad de petróleo permitido en el agua desechada bajo estas regulaciones varía de una jurisdicción a otra, el valor estándar es generalmente muy bajo, es decir, habitualmente mucho menos de 100 ppm de petróleo en agua. Además, con el coste creciente y la regulación del uso de agua corriente, se requieren niveles bajos de petróleo para la reutilización del agua. La práctica de reducir el petróleo en agua a partir de la
60 cantidad que se produce de forma natural hasta por debajo de 50 ppm se conoce comúnmente como "clarificación" y

es simplemente la ruptura de la emulsión inversa. La clarificación de esta agua de campo petrolífero desemulsionada implica el uso de polímeros de acrilatos, polímeros catiónicos, polielectrolitos catiónicos o polímeros anfífilos solubles en agua para flocular los materiales aceitosos en suspensión y en forma de partículas y obtener así agua (más) clara.

- 5 La selección y el uso satisfactorios de compuestos polímeros eficaces para desemulsionar y clarificar emulsiones de aceite-agua formadas durante las operaciones de la industria del petróleo es muy compleja porque el que un polímero particular funcione dependerá de muchos factores que incluyen, pero sin limitación: la geología y ubicación de las formaciones que contienen petróleo subterráneo, la fuente de agua, la naturaleza de los sólidos en suspensión, el tipo de petróleo, la naturaleza de otros reactivos, etc. Por tanto, no hay una solución para la práctica de la desemulsión y clarificación de emulsiones de campos petrolíferos. Dependiendo de los campos petrolíferos individuales de las condiciones implicadas, diferentes polímeros proporcionarán un rendimiento óptimo en diferentes ubicaciones.

La técnica anterior incluye muchas patentes y bibliografía general relativas a la desemulsión y clarificación de dispersiones y emulsiones de aceite-agua producidas por las operaciones de la industria del petróleo.

- 15 Por ejemplo, la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. US 2007/0244248 describe el uso de un polímero que contiene grupos aromáticos y oleofílicos para desemulsionar emulsiones de aceite-agua. El documento USP 5.100.582 describe una composición muy específica de tetrapolímero que contiene combinaciones aleatorias de ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo y acrilato de butilo para ser usadas como agentes desemulsionantes para agua en crudo de petróleo.

- 20 Además, los documentos USP 6.025.426 y USP 5.330.650 exponen cada uno el uso de copolímeros catiónicos hidrófilos de acrilamida que tienen un peso molecular elevado como adyuvantes de clarificación. El documento USP 4.582.628 describe el uso de polímeros de tipo vinílico, derivados de monómeros vinílicos hidrófilos e hidrófobos, para desemulsionar emulsiones de la industria del petróleo de aceite y agua.

- 25 Se describen polímeros catiónicos, solubles en agua, de bajo peso molecular, de sales cuaternarias de acrilato de dimetilaminoetilo, cloruro de metilo y cloruro de bencilo en el documento USP 5.643.460 para la ruptura de emulsiones de aceite en agua procedentes de operaciones en campos petrolíferos. El documento USP 5.472.617 proporciona un método para desemulsionar una emulsión de crudo de petróleo y agua que implica añadir desemulsionantes preparados a partir de (met)acrilatos de oxialquilatos copolimerizados con monómeros hidrófilos.

- 30 La publicación de la solicitud de patente china CN1883740 describe el uso de polímeros derivados de monómeros de ésteres de (met)acrilatos hidrófobos y monómeros de ácido (met)acrílico hidrófilo y que tienen pesos moleculares de 5.000 a 100.000 g/mol, para desemulsionar emulsiones de crudo de petróleo y agua.

Las solicitud de patente de EE.UU. US 2011 0031163 describe copolímeros de acrilatos aniónicos hidrófobamente modificados, modificados con tensioactivos y ligeramente reticulados para separar dispersiones o emulsiones de aceite y agua generadas en relación con las operaciones en campos petrolíferos.

- 35 El documento USP 7.431.845 describe iones metálicos que pueden ser usados para la ruptura de emulsiones inversas junto con otro producto químico para flocular el aceite. Sin embargo, el documento USP 6.244.346 expone que bajo ciertas condiciones, los iones metálicos pueden conducir a incrustaciones y ensuciamiento químico y/o biológico.

- 40 El documento USP 5.919.882 describe floculantes polímeros formados a partir de monómeros aniónicos y opcionalmente no iónicos etilénicamente insaturados. El documento USP 5.128.046 se refiere al tratamiento de aguas de producción de petróleo con sales de hierro disueltas y un polímero vinílico soluble en agua.

- 45 Es común que los depósitos de contaminantes se acumulen en los conductos y la instalación utilizados en el transporte y transmisión de fluidos de campos petrolíferos. Las incrustaciones químicas y biológicas son causas principales de la formación de depósitos en conductos y la instalación, que pueden restringir el flujo del fluido a través de la línea de conducción. Además, estos depósitos y el taponamiento que crean conduce normalmente al deterioro de bombas, válvulas, medidores y otras instalaciones utilizadas para propulsar y verificar el flujo del fluido a través del sistema de líneas de conducción. Estos tipos de depósitos dan lugar normalmente a una pérdida de producción y a gastos sustanciales para las medidas térmicas, mecánicas y/o químicas para restaurar la capacidad completa de flujo de una línea de conducción. Existe una necesidad de composiciones clarificadoras de agua útiles para desemulsionar emulsiones de la industria del petróleo de aceite y agua que sean fácilmente bombeables y minimicen el ensuciamiento de la instalación.

Sumario de la invención

- 55 La presente invención proporciona esta composición clarificadora de agua y un método para su uso en la separación de las fases de aceite y agua de una dispersión o emulsión de aceite-agua derivada de las operaciones en la industria del petróleo. La composición clarificadora de agua comprende i) una dispersión en látex de un polímero aniónico en una cantidad de 20 a 80 por ciento en peso, en que el polímero aniónico comprende: A) al menos un monómero de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado de C₃-C₈, preferentemente ácido metacrílico, ácido

- acrílico o una mezcla de los mismos, preferentemente en una cantidad de 15 a 80 por ciento en peso; B) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable y no iónico, preferentemente un éster monovinílico, más preferentemente acrilato de etilo, preferentemente en una cantidad de 15 a 80 por ciento en peso; C) uno o más de los siguientes en una cantidad de 0 a 50 por ciento en peso: (1) al menos un éster de tensioactivo vinílico no iónico; (2) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable y no iónico que tiene cadenas polímeras más largas que el monómero del apartado B); y (3) al menos un monómero de uretano no iónico; y D) un reticulador en una cantidad de 0 a 5 por ciento en peso, en que los porcentajes en peso de A, B, C y D totalizan 100 por ciento y están basados en el peso total de la dispersión en látex de un polímero aniónico i); ii) un agente quelante, preferentemente una sal de sodio de EDTA o una sal de sodio de ácido cítrico, en una cantidad de 500 a 8.000 ppm; iii) una base en una cantidad de 0,01 mmol/g a 0,22 mmol/g basada en el peso en seco del polímero aniónico i); iv) un alcohol en una cantidad de 0 a 70 por ciento en peso, más preferentemente de 5 a 70 por ciento en peso, preferentemente el alcohol es glicerina, polipropilenglicol o etilenglicol; y v) agua que constituye el resto de la composición, en que los porcentajes para los apartados i), ii), iii), iv) y v) son en total de 100 por ciento y están basados en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua.
- En una realización de la presente invención, el al menos un monómero de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado de C₃-C₈ en la dispersión en látex anteriormente descrita en la presente memoria descriptiva tiene la fórmula:



en la que R es H y R' es H, alquilo C₁-C₄ o -CH₂COOX; R es -COOX y R' es H o -CH₂COOX; o R es CH₃ y R' es H; y X es H o alquilo C₁-C₄.

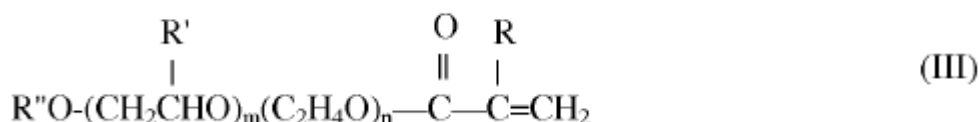
El al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable no iónico tiene la fórmula:



en la que Y es H y Z es -COOR, -C₆H₄R', CN, Cl, $\text{O}=\text{C}-\text{R}''$ o -CH=CH₂; Y es CH₃ y Z es -COOR, -C₆H₄R', CN o -CH=CH₂; o Y y Z son Cl y R es alquilo C₁-C₈ o hidroxialquilo C₂-C₈; R' es H, Cl, Br o alquilo C₁-C₃ y R'' es alquilo C₁-C₈.

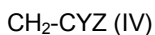
Además, si está presente, el componente monómero C) es uno o más de los siguientes monómeros:

(1) al menos un éster tensioactivo vinílico no iónico de fórmula:



en la que R es H o CH₃, cada R' es alquilo C₁-C₄, R'' es alquilo C₈-C₂₀ o alquilfenilo C₈-C₁₆, n es un número medio de 6-100 y m es un número medio de aproximadamente 0-50, con la condición de que n \geq m y (n + m) es aproximadamente 6-100;

(2) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable no iónico que tiene cadenas polímeras más largas que el monómero del apartado B) y que tiene la fórmula:



en la que Y es H y Z es -COOR, -C₆H₄R', CN, o $\text{O}=\text{C}-\text{R}''$; Y es CH₃ y Z es -COOR, -C₆H₄R' y R es alquil C₁₀-C₂₀-hidroxialquilo; R' es alquilo C₄-C₈ y R'' es alquilo C₉-C₂₀; y

(3) al menos un monómero de uretano no iónico que es el producto de reacción de uretano de un tensioactivo no iónico monohidroxilado con un monoisocianato monoetilénicamente insaturado.

En otra realización, la presente invención proporciona un método para inhibir y atenuar la formación de emulsiones de aceite-agua generadas durante las operaciones de la industria del petróleo a partir de precursores de aceite y acuosos que resultan mezclados durante las operaciones. Este método para inhibir y atenuar la formación de emulsiones de aceite-agua comprende proporcionar una cantidad desemulsionante eficaz, preferentemente de 1 a

10.000 ppm de la composición acuosa clarificadora de agua anteriormente mencionada para el precursor de aceite, el precursor acuoso o ambos, antes, durante o después de la mezcla de los precursores.

La dispersión o emulsión de aceite-agua puede ser una dispersión o emulsión de aceite en agua o una dispersión o emulsión de agua en aceite.

5 Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 muestra una emulsión de crudo de petróleo al 1 por ciento sin tratar, tratada con el ejemplo 3 y tratada con el ejemplo comparativo C.

La fig. 2 es una fotografía que ilustra los resultados de un ensayo de aglomeración para el ejemplo comparativo A y el ejemplo 1.

10 La fig. 3 es una fotografía que ilustra los resultados de un ensayo de aglomeración para el ejemplo comparativo C y el ejemplo 3.

La fig. 4 es una fotografía de una bomba de pistones serie 2200 TEXSTEAM® usada para ensayar el ensuciamiento de bombas.

15 La fig. 5 es una fotografía que ilustra los resultados de un ensayo de ensuciamiento de bombas para el ejemplo comparativo A.

La fig. 6 es una fotografía que ilustra los resultados de ensayos de ensuciamiento de bombas frente al tiempo para el ejemplo comparativo A y el ejemplo 1.

Descripción detallada de la invención

20 Un "polímero", como se usa en la presente memoria descriptiva y como se define por FW Billmeyer, JR. en la publicación Textbook of Polymer Science, segunda edición, 1971, es una molécula relativamente grande constituida por los productos de reacción de unidades químicas repetidas más pequeñas. Los polímeros pueden tener estructuras que son lineales, ramificadas, en forma de estrella, en bucle, hiperramificadas, reticuladas o una combinación de las mismas; polímeros que pueden tener un tipo único de unidad repetida ("homopolímeros") o pueden tener más de un tipo de unidad repetida ("copolímeros"). Los copolímeros pueden tener los diversos tipos de unidades repetidas dispuestas aleatoriamente, en secuencia, en bloques, en otras disposiciones o en cualquier mezcla o combinación de las mismas. Los productos químicos que reaccionan unos con otros para formar las unidades repetidas de un polímero se conocen en la presente memoria descriptiva como "monómeros" y un polímero se dice en la presente memoria descriptiva que está constituido o comprende "unidades polimerizadas" de los monómeros que reaccionaron para formar las unidades repetidas. La reacción o reacciones químicas en las que los monómeros reaccionan para convertirse en unidades polimerizadas de un polímero, ya sea un homopolímero o cualquier tipo de copolímero, son conocidas en la presente memoria descriptiva como "polimerizantes" o "polimerización".

35 Los pesos moleculares de los polímeros se pueden medir mediante métodos estándares como, por ejemplo, cromatografía de exclusión de tamaños (también denominada cromatografía de permeación sobre gel) o viscosidad intrínseca.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el prefijo "(met)acril-" significa "metacril-" o "acril-".

40 La expresión "operaciones de la industria del petróleo", como se usa en la presente memoria descriptiva, pero sin limitación, se refiere a actividades y procedimientos para la exploración, producción, refinado y tratamiento químico de hidrocarburos que incluyen, pero sin limitación, crudo de petróleo, gas y sus derivados. Por ejemplo, la exploración implica a menudo la perforación inicial de pozos en la que el fluido de perforación, o lodos de perforación, que son normalmente una mezcla de fluidos líquidos y gaseosos y de sólidos, es usado como lubricante y disipador térmico. Los dispersantes adecuados son útiles para estabilizar esta composición de lodos para que sea homogénea. Las operaciones de producción incluyen, pero sin limitación, bombear grandes cantidades de agua en el terreno, como se describió anteriormente, que genera correspondientemente grandes cantidades de "agua de formación", una dispersión o emulsión de aceite en agua. La ruptura de estas emulsiones con aditivos para separar y recuperar aceite a partir del agua producida es una práctica común y ventajosa. Los procedimientos de refinado del petróleo, por ejemplo, incluyen, pero sin limitación, la separación de sólidos y sales inorgánicas (lo que se denomina "desalación") a partir del petróleo producido. Las operaciones de desalación producen aceite en mezclas con agua que requieren una clarificación y/o desemulsionado antes del desecho o reutilización. Finalmente, el tratamiento químico en la industria del petróleo incluye muchas diversas actividades como, por ejemplo, aunque sin limitación, la producción de etileno mediante fraccionamiento que implica operaciones de inactivación de agua. Las operaciones de inactivación de la fabricación de etileno generan aguas de inactivación que contienen hidrocarburos pesados, medios y ligeros, y, por lo tanto, requieren un desemulsionado y/o clarificación. Los expertos en la técnica reconocerán fácilmente las muy diversas operaciones realizadas en la industria del petróleo que son razonablemente aplicables a la presente invención y la invención está previsto que incluya todas estas aplicaciones.

55 La expresión "emulsión de aceite-agua", como se usa en la presente memoria descriptiva, incluye dispersiones

incluso cuando no existe una emulsión estable e incluye también emulsiones de agua en aceite en emulsiones acuosas, así como emulsiones múltiples, como de agua en aceite en agua. El aceite es la fase continua o externa en las emulsiones de agua en aceite. Para las emulsiones de aceite en agua, la fase continua o externa es el agua.

5 Los puntos extremos de los intervalos se considera que están definidos y se reconoce que incorporan en su tolerancia otros valores dentro de los conocimientos del experto en la técnica que incluyen, pero sin limitación, los que sean insignificativamente diferentes del respectivo punto extremo en relación con la invención (dicho de otro modo, los puntos extremos se considera que incorporan los valores "aproximadamente" o "próximos" o "cercaños" al respectivo punto extremo). Los límites de los intervalos y relaciones, citados en la presente memoria descriptiva, son combinables. Por ejemplo, si se citan intervalos de 1-20 y 5-15 para un parámetro particular, se entiende que los intervalos 1-5, 1-15, 5-20 o 15-20 están contemplados también abarcados por los mismos.

10 El término "estable", cuando se hace referencia a las composiciones acuosas clarificadoras de agua de la presente invención, se define en la presente memoria descriptiva indicando que la composición no forma un gel o precipitado debido a la temperatura, ya sea una temperatura baja, una temperatura elevada o un ciclo entre una temperatura baja y una temperatura elevada. Normalmente, las temperaturas bajas son de -40°C o más y las temperaturas elevadas son de 60°C y menos.

15 La presente invención proporciona una composición acuosa clarificadora de agua y un método para su uso, para separar fases de aceite y agua de una dispersión o emulsión de aceite-agua derivada de operaciones de la industria del petróleo. La composición acuosa clarificadora de agua comprende:

i) una dispersión en látex de un polímero aniónico en la que el polímero aniónico comprende:

20 A) al menos un monómero de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado de C₃-C₈;

B) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado, copolimerizable no iónico;

C) opcionalmente, uno o más de los siguientes:

(1) al menos un éster tensioactivo vinílico no iónico;

25 (2) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado, copolimerizable, no iónico, que tiene cadenas polímeras más largas que el monómero del apartado B); y

(3) al menos un monómero de uretano no iónico; y

D) opcionalmente, al menos otro reticulador.

30 La dispersión en látex de polímero aniónico puede comprender también hasta aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión en látex de un polímero aniónico, de otros monómeros aniónicos o catiónicos o monómeros no iónicos.

35 La composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención comprende una dispersión en látex de un polímero aniónico i) en una cantidad igual o mayor que 20 por ciento en peso, preferentemente igual o mayor a 30 y, más preferentemente, igual o mayor a 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua. La composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención comprende una dispersión en látex de un polímero aniónico i) en una cantidad igual o menor a 80 por ciento en peso, preferentemente igual o menor a 70 y, más preferentemente, igual o menor a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua.

40 La composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención comprende adicionalmente un agente quelante ii). Los quelantes, o agentes quelantes, adecuados para ser usados en las composiciones descritas en la presente memoria descriptiva incluyen, pero sin limitación, ácido cítrico, una o más sales de sodio de ácido cítrico, ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA), una o más sales de sodio de EDTA, ácido hidroxietilendiamino-triacético (HEDTA), sal de tetrasodio de ácido dicarboximetil-glutámico (GLDA), ácido dietileno-triamino-pentaacético (DTPA), ácido propileno-diamino-tetraacético (PDTA), ácido etilendiamino-di-(o-hidroxifenilacético) (EDDHA), ácido glucoheptanoico, ácido glucónico, ácido nitrilotriacético (NTA) y similares. Otros quelantes o agentes quelantes
45 pueden ser adecuados también para ser usados en la presente invención.

50 Los agentes quelantes funcionan formando complejos con iones metálicos que incluyen iones de metales de transición como hierro, cobre, cromo, níquel y manganeso e iones de dureza del agua como calcio y magnesio, para formar un complejo que evita que los iones metálicos (por ejemplo, los cationes hierro, cobre, manganeso, calcio, cromo, níquel o magnesio) interaccionen con cualesquiera aniones de carbonato (u otros) que puedan estar presentes. Las fuentes de metales, en particular las fuentes de hierro (III), pueden ser de la propia formación subterránea, de la instalación de perforación (conducciones, bombas, etc.), de uno o más del(os) fluido(s) y/o aditivo(s) del procedimiento, o sus combinaciones. Sin adherirse a una consideración teórica particular, los solicitantes creen que los agentes quelantes evitan que los iones metálicos, en particular hierro (III) formen complejos con grupos carboxilos en los polímeros aniónicos que pueden conducir a la formación de agregados que
55 dan lugar a una viscosidad aumentada del fluido del procedimiento y/o a un ensuciamiento de las conducciones y/o

bombas.

El agente quelante ii) está presente en la composición acuosa de clarificación de agua de la presente invención en una cantidad igual o mayor a 500 ppm, preferentemente igual o mayor a 1.000 ppm, preferentemente igual o mayor a 3.000 ppm y, más preferentemente, igual o mayor a 5.000 ppm basada en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua. El agente quelante ii) está presente en la composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención en una cantidad igual o menor a 8.000 ppm, preferentemente igual o menor a 7.000 ppm y, más preferentemente, igual o menor a 5.000 ppm, basada en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua.

La composición acuosa clarificadora de agua comprende una base iii). Sorprendentemente, se ha encontrado que la adición de una base permite una mayor concentración de polímero aniónico en la composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención, al mismo tiempo que retiene una viscosidad aceptable, especialmente a temperaturas reducidas, y permanece estable a temperaturas más elevadas y/o permaneciendo estable durante la ciclación entre temperaturas bajas y elevadas. Una cantidad demasiado pequeña de base puede dar lugar a una inestabilidad durante el ciclo de temperaturas, por ejemplo, la composición acuosa clarificadora de agua puede formar un gel o un precipitado. Una cantidad demasiado elevada de base puede dar lugar a una inestabilidad, por ejemplo, formación de gel, a temperaturas elevadas y durante el ciclo de temperaturas. Los diferentes polímeros aniónicos requieren diferentes cantidades de base, de modo que una cantidad eficaz de base para un polímero aniónico específico es una cantidad que proporcione una estabilidad a la composición acuosa clarificadora de agua entre -40°C y 60°C y un ciclo entre -40°C y 60°C.

Las bases adecuadas son bases fuertes como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario o hidróxido de rubidio y bases débiles como amoníaco, metilamina y piridina, preferentemente hidróxido de sodio. La base está presente en una cantidad igual o mayor que 0,01 mmol por gramo basada en el peso en seco del polímero aniónico (mmol/g), preferentemente igual o mayor que 0,05, preferentemente igual o mayor que 0,065, preferentemente igual o mayor que 0,08 y, más preferentemente, igual o mayor que 0,1 mmol/g basada en el peso en seco del polímero aniónico. La base está presente en una cantidad igual o menor que 0,22 mmol/g basada en el peso en seco del polímero aniónico presente en la dispersión en látex de un polímero aniónico i), preferentemente igual o menor que 0,17 mmol/g y, más preferentemente, igual o menor que ,12 mmol/g basada en el peso en seco del polímero aniónico presente en la dispersión en látex de un polímero aniónico i).

La composición acuosa clarificadora de agua comprende opcionalmente un alcohol iv). Los alcoholes adecuados se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en glicoles, glicol-éteres, metanol, etanol y sus combinaciones. Preferentemente el alcohol se selecciona entre isopropanol, dietilenglicol-monobutil-éter, etilenglicol-monobutil-éter, dietilenglicol-monoetil-éter, etilenglicol-monobutil-éter, etilenglicol-monopropil-éter, dipropilenglicol-monometil-éter, dipropilenglicol-monobutil-éter, propilenglicol-monometil-éter, propilenglicol-monopropil-éter, propilenglicol-monobutil-éter, acetato butilo, propilenglicol, etilenglicol, glicerina y sus combinaciones, preferentemente propilenglicol, más preferentemente etilenglicol.

Si está presente, el alcohol iv) está presente en la composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención en una cantidad igual o mayor que 5 por ciento en peso, preferentemente igual o mayor que 25 y, más preferentemente, igual o mayor que 45 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua. Si está presente, el alcohol iv) está presente en la composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención en una cantidad igual o menor que 70 por ciento en peso, preferentemente igual o menor que 60 y, más preferentemente, igual o menor que 55 por ciento en peso basada en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua.

La composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención comprende agua. El agua puede estar presente en la dispersión en látex de un polímero aniónico i), agente quelante ii), base iii) y/o el alcohol opcional iv). Si la dispersión en látex de un polímero aniónico i) comprende agua y/o el agente quelante ii) comprende agua y/o la base iii) comprende agua y/o el alcohol opcional comprende agua, el agua es incluida en los porcentajes en peso descritos en los intervalos para i), ii), iii) y iv) anteriormente citados. Sin embargo, se añade agua adicional v) a la composición acuosa clarificadora de agua. La cantidad de agua añadida constituirá el resto del peso de la composición acuosa clarificadora de agua, de forma que los porcentajes en peso para i), ii), iii), iv) y v) asciendan a un total de 100 por ciento en peso.

La presente invención proporciona también un método para inhibir y atenuar la formación de emulsiones de aceite-agua generadas durante las operaciones de la industria del petróleo a partir de precursores de aceites (orgánicos) y agua (acuosos) que resultan mezclados durante dichas operaciones y cualquier otra de dispersiones y emulsiones de aceite-agua. Este método para inhibir y atenuar la formación de emulsiones de aceite-agua comprende proporcionar la composición acuosa clarificadora de agua anteriormente descrita al precursor de aceite, el precursor acuoso o ambos antes, durante o después de la mezcla de los precursores.

Tanto si es proporcionada a los precursores de dispersiones o emulsiones de aceite-agua o a dispersiones o emulsiones de aceite-agua ya formadas, el uso de la composición acuosa clarificadora de agua de acuerdo con la presente invención puede reducir la viscosidad de la mezcla resultante de aceite y agua y, por tanto, se pueden conseguir mejores características de flujo que pueden facilitar un tratamiento y manejo adicional.

Además, aunque los polímeros catiónicos han sido usados normalmente en las operaciones de la industria del petróleo como desemulsionantes y/o clarificadores de dispersiones y emulsiones de aceite-agua, el uso de las dispersiones en látex de un polímero aniónico de acuerdo con los métodos de la presente invención se espera que reduzca el daño potencial para el medio ambiente. Esto es porque se cree que la dispersión en látex de un polímero aniónico descrito en la presente memoria descriptiva y su uso como desemulsionadores y clarificadores de aceite-agua es menos tóxico que los polímeros catiónicos anteriormente usados.

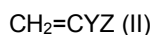
Más particularmente, la dispersión en látex de un polímero aniónico adecuado para ser usado de acuerdo con la presente invención comprende de 15 a 80 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión en látex de un polímero aniónico, de al menos un monómero A) de ácido carboxílico insaturado que tiene la fórmula:



en la que R es H, y R' es H, alquilo C₁-C₄ o -CH₂COOX; R es -COOX y R' es H o -CH₂COOX; o R es CH₃ y R' es H; y X es H o alquilo C₁-C₄.

Los monómeros A) de ácidos carboxílicos α,β-etilénicamente insaturados adecuados para ser usados en los métodos de la presente invención incluyen, por ejemplo pero sin limitación, ácido (met)acrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido aconítico y sus mezclas. Los ácidos (met)acrílicos se cree que son los más adecuados.

La dispersión en látex de un polímero aniónico adecuado para ser usado en los métodos de la presente invención comprende adicionalmente de 15 a 80 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión en látex de un polímero aniónico, de al menos un monómero del apartado B) α,β-etilénicamente insaturado, copolimerizable y no iónico, que tiene la fórmula:

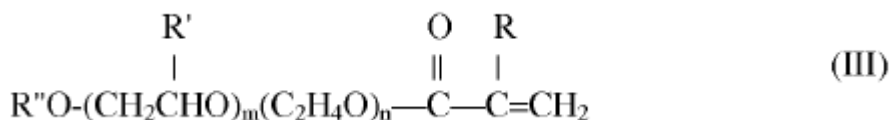


en la que Y es H y Z es -COOR, -C₆H₄R', CN, Cl, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{OCR}'' \end{array}$ o -CH=CH₂; Y es CH₃ y Z es -COOR, -C₆H₄R', CN, C(O)OR, o -CH=CH₂; o Y y Z son Cl; y R es alquilo C₁-C₈ o hidroxialquilo C₂-C₈; R' es H, Cl, Br, o alquilo C₁-C₃; y R'' es alquilo C₁-C₈.

Los monómeros B) α,β-etilénicamente insaturados de C₂-C₁₁ copolimerizables y no iónicos adecuados para ser usados en los métodos de la presente invención incluyen, por ejemplo, sin limitación, ésteres alquílicos C₁-C₈ e hidroxialquílicos C₂-C₈ de ácido acrílico y metacrílico que incluyen acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de sec-amilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo; estireno, viniltolueno, isopropilestireno y p-cloroestireno; acetato de vinilo, butirato de vinilo, caprolato de vinilo; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, propionato de vinilo, butirato de vinilo, terc-butirato de vinilo, caprato de vinilo, vinil-metil-éter, vinil-etil-éter, vinil-n-propil-éter, vinil-isopropil-éter, vinil-n-butil-éter, vinil-isobutil-éter, vinil-fenil-éter, α-clorovinil-fenil-éter, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-alquil-acrilamidas, N-aril-acrilamidas, N-vinil-pirrolidona, N-vinil-3-morfolinonas, N-vinil-oxazolidona, N-vinil-imidazol y sus combinaciones. En la práctica, es preferido un éster monovinílico como acrilato de etilo, acrilato de butilo o una mezcla de los mismos con estireno, acrilato de hidroxietilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo o acetato de vinilo.

La dispersión en látex de polímeros aniónicos adecuada para ser usada en los métodos de la presente invención puede comprender adicionalmente de 0 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión en látex de un polímero aniónico, de uno o más de los siguientes monómeros.

C1) Al menos un monómero de éster tensioactivo vinílico no iónico, que tiene preferentemente la fórmula:



en la que R es H o CH₃, cada R' es alquilo C₁-C₄, R'' es alquilo C₈-C₃₀ o alquilfenilo C₈-C₁₆, n es un número medio de 6-100 y m es un número medio de 0-50 con la condición de que n ≥ m y (n + m) es de 6-100;

C2) al menos un monómero α,β-etilénicamente insaturado, copolimerizable y no iónico, que tiene cadenas polímeras más largas que el monómero del apartado B) y que tiene la fórmula:

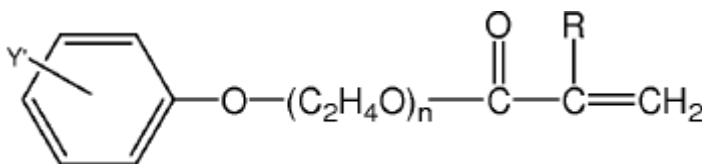


en la que Y es H y Z es $-\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$, $\text{O}=\text{C}-\text{OR}''$; Y es CH_3 y Z es $-\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$; y R es alquilo $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ -hidroxialquilo; R' es alquilo C_4-C_8 y R'' es alquilo C_9-C_{20} ; o

- 5 C3) al menos un monómero de uretano no iónico, preferentemente el producto de reacción de uretano de un tensioactivo no iónico monohidroxilado con un monoisocianato monoetilénicamente insaturado.

Los monómeros C1) de ésteres de tensioactivos vinílicos no iónicos adecuados para ser usados en los métodos de la presente invención se seleccionan entre el grupo que consiste en:

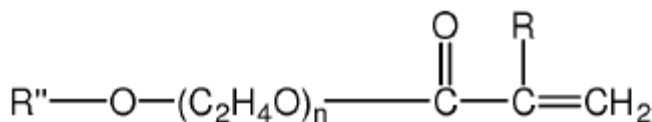
(1) alquilfenoxipoli(etilenoxi)etil-acrilatos de fórmula:



(V)

- 10 en la que R es H o CH_3 ; Y' es alquilo C_8-C_{16} y n es aproximadamente 6 a 100;

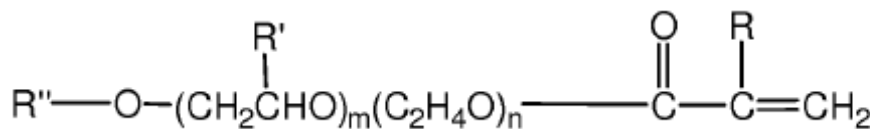
(2) alcoxipoli(etilenoxi)etil-acrilatos de fórmula:



(VI)

en la que R es H o CH_3 , R'' es alquilo C_8-C_{20} y n es aproximadamente 6 a 50; y

(3) alcoxipoli(alquilenoxi)etil-acrilatos de fórmula:



(VII)

- 15 en la que R es H o CH_3 , cada R' es alquilo C_1-C_4 , R'' es alquilo C_8-C_{20} y n es aproximadamente a 50 y m es aproximadamente 1 a 40.

- 20 Los monómeros C2) α,β -etilénicamente insaturados copolimerizables, no iónicos y adecuados incluyen, pero sin limitación: metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de cinamilo, metacrilato de oleilo, metacrilato de ricinoleilo, t-butilestireno, decanoato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, oleato de vinilo, vinil-isooctil-éter, vinil- β -naftil-éter y sus combinaciones.

- 25 Los monómeros de uretano no iónicos adecuados incluyen, pero sin limitación, alfa-dimetil-m-isopropenil-benzil-isocianato con modificación alquímica, en que los grupos alquilo son, por ejemplo, nonil-fenol, octil-fenol, dinonil-fenol, laurilo, estearilo, oleilo y similares. El dimetil-m-isopropenil-benzil-isocianato se cree que es particularmente adecuado en el método de la presente invención.

La dispersión en látex de un polímero aniónico adecuado para ser usado en los métodos de la presente invención comprende además, opcionalmente, de 0 a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión en látex de un polímero aniónico, de al menos un reticulador D). Por ejemplo, la dispersión en látex de un polímero aniónico incluye además de 0 a 3 por ciento en peso o incluso de 0 a 2 por ciento en peso de al menos un reticulador.

- 30 Los reticuladores D) adecuados para ser usados en los métodos de la presente invención incluyen, por ejemplo, sin limitación cualquier compuesto copolimerizable que contenga dos o más puntos no conjugados de insaturación etilénica o dos o más grupos vinilideno no conjugados de la estructura $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$, como diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilnaftaleno, diacrilato o dimetacrilato de trimetilenglicol, 2-etilhexano-1,3-dimetiácrilato, divinilxileno, diviniletilbenceno, divinil-éter, divinil-sulfona, alil-éteres de compuestos polihidroxilados como glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa y resorcinol, divinilcetona, divinilsulfuro, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, succinato de dialilo, carbonato de dialilo, malonato de dialilo, oxalato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo, trimetilolpropano-dialil-éter, tricarbailato de trialilo, aconitato

de trialilo, citrato de trialilo, fosfato de trialilo, N,N-metilenodiacrilamida, N,N'-metilenodimetacrilamida, N,N'-etilenodiacrilamida, 1,2-di-(α -metilmetilensulfonamido)-etileno y sus combinaciones. El trimetilolpropano-dialil-éter se cree que es particularmente adecuado.

Los porcentajes en peso de los monómeros que comprenden el polímero aniónico totalizan un 100 por ciento.

5 Los polímeros aniónicos para ser usados en los métodos de la presente invención tienen pesos moleculares medios ponderales entre 10.000 y 20.000.000 g/mol, como entre 10.000 y 10.000.000 g/mol o incluso entre 40.000 y 1.000.000 g/mol. Los pesos moleculares de los polímeros aniónicos se pueden determinar mediante métodos convencionales como, por ejemplo, cromatografía de exclusión de tamaños (también denominada cromatografía de permeación sobre gel) o por viscosidad intrínseca. Como se comprenderá por los expertos en la técnica relevante, los polímeros aniónicos adecuados para ser usados en la presente invención pueden ser reticulados y, por lo tanto, pueden comprender moléculas polímeras extremadamente grandes. El peso molecular de estos polímeros aniónicos reticulados puede ser extremadamente elevado y, por lo tanto, prácticamente no medibles.

15 Una cantidad desemulsionante eficaz de la composición acuosa clarificadora de agua, cuando es añadida a un agua en emulsión en aceite, o al precursor de aceite de una dispersión o emulsión de agua en aceite, es adecuadamente de 1 a 10.000 ppm, por ejemplo, de 1 a 1.000 ppm o de 1 a 500 ppm o incluso de 1 a 100 ppm. Cuando es añadida a una emulsión de aceite en agua, por ejemplo, sin limitación, que comprende hasta 10 por ciento en volumen de agua o al precursor acuoso de una dispersión o emulsión de aceite en agua, una cantidad desemulsionante eficaz de un polímero aniónico es adecuadamente de 1 a 10.000 ppm, por ejemplo, de 1 a 1.000 ppm, o de 1 a 500 ppm, o de 1 a 200 ppm, o de 1 a 100 ppm, o de 1 a 50 ppm o incluso de 1 a 5 ppm.

20 Los polímeros aniónicos de acuerdo con la presente invención pueden ser producidos usando cualquier método de polimerización que incluye, por ejemplo, polimerización en solución, polimerización en volumen, polimerización en fase heterogénea (que incluye, por ejemplo, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en dispersión y polimerización en emulsión inversa) y sus combinaciones. Independientemente, puede ser usado cualquier tipo de reacción de polimerización que incluye, por ejemplo, polimerización por radicales libres. El método preferido de polimerización para la producción de polímeros aniónicos adecuados para ser usados en el método de la presente invención es la polimerización en emulsión. Estos métodos son bien conocidos en la técnica anterior y se pueden encontrar detalles en el documento USP 4.384.096.

30 Cuando se usa una polimerización en solución, el disolvente puede ser un disolvente acuoso (es decir, el disolvente tiene 75 por ciento o más de agua, en peso, basado en el peso del disolvente) o un disolvente orgánico (es decir, un disolvente que es no acuoso). Algunos disolventes adecuados contienen, por ejemplo, una mezcla de agua de hasta 75 por ciento en peso, basado en la mezcla, de uno o más disolventes que contienen grupos OH, que se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en: alcoholes C₁-C₄; alquilenglicoles C₂-C₁₀, en los que la cadena alquileo puede estar interrumpida con uno o más átomos de oxígeno no contiguos, monoéteres de los alquilenglicoles C₂-C₁₀ con alcoholes C₁-C₄; y sus mezclas.

35 Ejemplos de disolventes que contienen grupos OH adecuados son metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, dietilenglicol, metil-diglicol, dipropilenglicol, butilglicol, butildiglicol, trietilenglicol, los ésteres metílicos de dichos glicoles y también oligómeros de óxido de etileno que contienen de 4 a 6 unidades de óxido de etileno, oligómeros de óxido de propileno que contienen de 3 a 6 unidades de óxido de propileno y también cooligómeros de polietilenglicol-polipropilenglicol. Independientemente, un disolvente que contiene agua puede opcionalmente contener además uno o más de otros disolventes miscibles con agua como, por ejemplo, acetona, metil-etil-cetona, tetrahidrofurano, dioxano, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, etc.

En algunas realizaciones, al menos un copolímero es preparado mediante polimerización por radicales libres en solución o emulsión. En algunas de estas realizaciones, por ejemplo, al menos un copolímero es preparado mediante polimerización en solución por radicales libres en un disolvente acuoso.

45 Normalmente, la polimerización tiene lugar en un recipiente de reacción. Está contemplado que parte o la totalidad del monómero es añadido al recipiente de la reacción mientras se está produciendo la polimerización. Por ejemplo, el iniciador puede ser añadido al recipiente de la reacción antes del monómero y las condiciones del recipiente de la reacción (por ejemplo, temperatura, radiación, presencia de especies reactivas, etc.) pueden ser ajustadas de forma que el iniciador genere uno o más radicales libres antes de la adición del monómero. Para otro ejemplo, el iniciador puede ser añadido simultáneamente con la totalidad o con una parte de uno o más monómeros. Está contemplado también que el iniciador pueda ser añadido tanto antes del monómero como también simultáneamente con uno o más monómeros.

55 En algunas realizaciones, el procedimiento para preparar el polímero de acuerdo con la presente invención implica la formación de un copolímero usando una o más reacciones de polimerización por radicales libres. Entre estas realizaciones, algunas implican el uso de uno o más iniciadores. Un iniciador es una molécula o mezcla de moléculas que, bajo ciertas condiciones, produce al menos un radical libre capaz de iniciar una reacción de polimerización por radicales libres. Algunos iniciadores ("iniciadores térmicos") producen estos radicales mediante descomposición cuando son expuestos a una temperatura suficientemente elevada. Algunos iniciadores producen estos radicales cuando ciertas moléculas se mezclan conjuntamente para provocar una reacción química que da lugar al menos a un radical libre (como, por ejemplo, algunas combinaciones conocidas de iniciadores "redox", que

60

contienen al menos un agente oxidante y al menos un agente reductor). Algunos iniciadores (“fotoiniciadores”) producen radicales cuando son expuestos a radiación como, por ejemplo, luz ultravioleta o haz de electrones. También están contemplados iniciadores que pueden ser expuestos a una temperatura elevada simultáneamente con la presencia de al menos un agente reductor y estos iniciadores pueden producir radicales libres por descomposición térmica, mediante una reacción de oxidación-reducción, o mediante una combinación de las mismas.

Ejemplos de fotoiniciadores adecuados son azobisisobutironitrilo, benzofenona, acetofenona, benzoin-éter, benzil-dialquil-cetonas y sus derivados.

De los iniciadores térmicos adecuados, algunos tienen una temperatura de descomposición de 20°C o más; o 50°C o más. Independientemente, algunos tienen una temperatura de descomposición de 180°C o menos; o 90°C o menos. Ejemplos de iniciadores térmicos adecuados son peroxo-compuestos inorgánicos como peroxodisulfatos (peroxodisulfato de amonio y sodio), peroxosulfatos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno; peroxo-compuestos orgánicos como peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-tolilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroato de terc-butilo, pemeodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; compuestos azoicos como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionamidino)-dihidrocloruro, y azobis(2-amidopropano)-dihidrocloruro.

En algunas realizaciones, los iniciadores térmicos pueden ser usados opcionalmente en combinación con compuestos reductores. Ejemplos de estos compuestos reductores son compuestos que contienen fósforo como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos; compuestos que contienen azufre como hidrógeno-sulfito de sodio, sulfito de sodio, metabisulfito de sodio y formaldehído-sulfoxilato de sodio; e hidracina. Se considera que estos compuestos reductores, en algunos casos, funcionan también como reguladores de cadenas.

Un grupo de iniciadores adecuados es el grupo de los persulfatos que incluye, por ejemplo, persulfato de sodio. En algunas realizaciones se usan uno o más persulfatos en presencia de uno o más agentes reductores que incluyen, por ejemplo, iones metálicos (como, por ejemplo, ion ferroso o cobre), iones que contienen azufre (como, por ejemplo, $S_2O_3^{2-}$, HSO_3^- , SO_3^{2-} , $S_2O_5^{2-}$ y sus mezclas) y sus mezclas.

Cuando se usa un iniciador, la cantidad de todo iniciador usado, como porcentaje en peso basado en el peso total de todos los monómeros presentes, es de 0,01 por ciento o más; o 0,03 por ciento o más; o 0,1 por ciento o más; o 0,3 por ciento o más. Independientemente, cuando se usa un iniciador, la relación del peso de todo iniciador usado respecto al peso total de todos los monómeros usados es de 7 por ciento o menos; o 3 por ciento o menos; o 1 por ciento o menos.

Cuando se usa un iniciador, puede ser añadido de cualquier manera, en cualquier momento durante el procedimiento. Por ejemplo, parte o la totalidad del iniciador puede ser añadida al recipiente de la reacción al mismo tiempo que están siendo añadidos uno o más de los monómeros al recipiente de reacción. En algunas realizaciones, el iniciador es añadido a una velocidad de adición constante. En otras realizaciones, el iniciador es añadido a una velocidad de adición creciente, por ejemplo, en dos o más etapas, en que cada etapa usa una velocidad de adición mayor que la etapa previa. En algunas realizaciones, la velocidad de adición de iniciador aumenta y seguidamente disminuye.

El procedimiento para preparar polímeros de acuerdo con la presente invención implica también el uso de un regulador de cadenas. Un regulador de cadenas es un compuesto que actúa para limitar la longitud de una cadena polímera en crecimiento. Algunos reguladores de cadenas adecuados son, por ejemplo, compuestos de azufre como mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, ácido tioglicólico y dodecil-mercaptano. Otros reguladores de cadenas adecuados son los compuestos reductores mencionados anteriormente en la presente memoria descriptiva. En algunas realizaciones, el regulador de cadenas incluye metabisulfito de sodio. En algunas realizaciones, la cantidad de regulador de cadenas, en forma de porcentaje en peso basado en el peso total de todos los monómeros presentes, es 0 por ciento o 0,5 por ciento o más; o 1 por ciento o más; o 2 por ciento o más; o 4 por ciento o más. Independientemente, en algunas realizaciones la cantidad de regulador de cadenas, en forma de porcentaje en peso basado en el peso total de todos los monómeros presentes es de 6 por ciento o menos; o 4 por ciento o menos; o 2 por ciento o menos. En algunas realizaciones, cantidades de iniciador mayores que la cantidad necesaria para iniciar la polimerización pueden actuar como un regulador de cadenas.

Otros reguladores de cadenas adecuados son, por ejemplo, los compuestos que contienen grupos OH descritos con anterioridad adecuados para ser usados en una mezcla con agua para formar un disolvente. Está contemplado que, en algunas realizaciones, el regulador de cadenas es un componente del disolvente y, por tanto, el regulador de cadenas puede estar presente en cantidades de más de 15 por ciento en peso del peso total de todos los monómeros presentes.

El regulador de cadenas puede ser añadido al recipiente de la reacción de cualquier manera. En algunas realizaciones, el regulador de cadenas es añadido al recipiente de reacción a una velocidad de adición constante. En algunas realizaciones, el regulador de cadenas es añadido al recipiente de reacción a una velocidad de adición que

aumenta o disminuye o una combinación de ambos.

Para cada ingrediente que es añadido al recipiente de la reacción, el ingrediente puede ser añadido en forma pura. Alternativamente, un ingrediente que añadido al recipiente de la reacción puede ser añadido en la forma de una solución en un disolvente, en la forma de una mezcla con uno o más de otros ingredientes o como una combinación de los mismos (es decir, en forma de una mezcla con uno o más de otros ingredientes, cuando esa mezcla se disuelve en un disolvente). La forma en que es añadido un ingrediente cualquiera al recipiente de la reacción puede ser escogida independientemente de la forma en que es añadido cualquier otro ingrediente al recipiente de la reacción.

La forma en la que la composición acuosa clarificadora de agua es proporcionada a la emulsión de aceite-agua no es crítica y son bien conocidos y comprendidos muchos métodos de suministro por los expertos en la técnica relevante.

El uso de compuestos de ruptura en emulsión inversa, que normalmente son materiales de carga elevada de peso molecular inferior que rompen las emulsiones inversas de forma que los floculantes pueden funcionar mejor, es común en las operaciones de la industria del petróleo. Ejemplos de estos compuestos de ruptura de emulsiones inversas son, sin limitación, poliaminas, compuestos cuaternarios de poliaminas, taninas y sales metálicas (cloruros o hidróxidos basados en Al o Fe, etc.). El método de la presente invención puede comprender además el uso de los polímeros aniónicos anteriormente descritos junto con compuestos de ruptura de emulsiones inversas.

Pueden ser formadas y usadas de acuerdo con el método de la presente invención combinaciones y formulaciones de la composición acuosa clarificadora de agua con otros componentes como, sin limitación, agentes anticongelantes adicionales, disolventes, biocidas, agentes neutralizantes, adyuvantes de flujo y similares. Estas combinaciones y formulaciones pueden ser preparadas en forma de una emulsión o solución acuosa u otras.

Ejemplos

Los ejemplos 1 a 5 demuestran una composición acuosa clarificadora de agua de la presente invención que comprende un polímero aniónico y un agente quelante. Los ejemplos comparativos A a E son composiciones acuosas clarificadoras de agua que comprenden un polímero aniónico que no son ejemplos de la presente invención. Las muestras de composiciones acuosas clarificadoras de agua se preparan usando un equilibrio de masas basado en el peso total de la composición. El orden de adición de los componentes para las composiciones acuosas clarificadoras de agua de los ejemplos 1 a 5 es como sigue: si está presente, el alcohol es añadido en primer lugar seguido del agua (si se usa), la base (NaOH al 1%), el agente quelante y finalmente el polímero aniónico. Para los ejemplos comparativos A a E el orden de adición es el mismo que para los ejemplos 1 a 5, con la excepción de que no se añade agente quelante, dicho de otro modo, el orden es: si está presente, el alcohol es añadido en primer lugar seguido del agua (si se usa), el NaOH y finalmente el polímero aniónico. Cada muestra es suavemente agitada entre las adiciones de cada componente.

Las composiciones para los ejemplos comparativos 1 a 5 y ejemplos A a E se proporcionan en la tabla 1 siguiente en porcentaje en peso basado en el peso total de la composición.

En la tabla 1:

“Polímero aniónico-1” es un polímero aniónico que comprende un látex activo al 30 por ciento que contiene un copolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo que incorpora 5 por ciento de monómero que contiene hidrófobo;

“Polímero aniónico-2” es un polímero aniónico que comprende un látex activo al 28 por ciento que contiene un copolímero ligeramente reticulado de ácido metacrílico/acrilato de etilo;

“Polímero aniónico-3” es un polímero aniónico que comprende un látex activo al 30 por ciento que contiene un copolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo que incorpora 10 por ciento de monómero que contiene hidrófobo;

“NaOH” es una solución de hidróxido de sodio al 1%, en la tabla 1 la cantidad se proporciona como porcentaje en peso así como mmol/g de componentes activos de NaOH/g; y

“Agente quelante” está constituido por sal(es) de sodio de ácido etilendiamino-tetraacético disponible como VERSENE® 100 de la empresa The Dow Chemical Company.

Clarificación de agua

La clarificación de agua se evalúa usando un ensayo en botellas. Se preparan emulsiones de aceite en agua al 1 por ciento de crudo de petróleo ADCO usando un dispersor SILVERSON® L5M-A ajustado con un estátor de 2,5 cm de diámetro. Para preparar las emulsiones se introducen 850 ml de agua en un vaso de 1.000 ml. Cuando la velocidad de cizallamiento mezcladora alcanza 10.000 rpm, se añaden rápidamente 8,5 ml de crudo de petróleo por debajo de la superficie del agua. La emulsión se deja en cizallamiento durante 1 minuto. Se añaden 100 ml de la emulsión a 8 botellas (Berlin Packaging nº 1051 de 6 oz). Se dosifican 200 ppm de clarificador de agua a cada botella excepto la del blanco. A continuación las botellas se agitan vigorosamente a mano 50 veces. Después de agitar, las emulsiones se evalúan en cuanto a velocidad de separación, claridad del agua, calidad de la superficie interfacial y capacidad de

redispersión. La claridad del agua de las muestras se inspecciona visualmente y se puntúan en una escala de 1 a 5 que es comparable a la de la muestra en blanco sin clarificador añadido y 5 para una máxima clarificación (por ejemplo, similar al agua). La fig. 1 muestra una emulsión de crudo de petróleo en agua al 1 por ciento sin tratar (en blanco), tratada con 200 ppm de ejemplo 3 y tratada con 200 ppm de ejemplo comparativo C.

5 Determinación de la capacidad de bombeo/ensuciamiento

Para determinar si los clarificadores de agua ensucian en presencia de iones de hierro, se añade una solución madre de cloruro de hierro (III) (FeCl_3) gota a gota, mientras se agita con una barra de agitación magnética y una placa agitadora, a una muestra de 10 ml de cada uno de ejemplo/ejemplo comparativo. Para cada ejemplo/ejemplo comparativo se preparan concentraciones finales de 5 ppm de hierro (Fe^{3+}) y 50 ppm de Fe^{3+} . Las muestras seguidamente se agitan suavemente en un agitador durante al menos 1 hora y seguidamente se inspeccionan visualmente para determinar si se han formado agregados en la muestra. Está indicado en la tabla 1 si hay o no hay agregados polímeros visibles que se hayan formado. La fig. 2 muestra la formación de agregados para el ejemplo comparativo A a 5 ppm y 50 ppm de adición de Fe^{3+} (A) y (B, respectivamente, y sin formación de agregados para el ejemplo 1 a 50 ppm de Fe^{3+} (C). La fig. 3 muestra la aglomeración por adición de 50 ppm de Fe^{3+} en el ejemplo comparativo C y sin aglomeración en el ejemplo 3. La capacidad bombeo/ensuciamiento de la bomba se determina usando muestras de 250 g de composiciones acuosas clarificadoras de agua.

Las muestras se bombean a través de una bomba de pistón TEXSTEAM serie 2200 (fig. 4) durante al menos 18 horas, después de lo cual la bomba se desmonta y se verifica la válvula inspeccionando visualmente en cuanto a la acumulación de polímero ensuciado. En la tabla 1 está indicado si hay o no hay alguna constitución de polímero visible en la bomba. La fig. 5 muestra un ejemplo de constitución de polímero para el ejemplo comparativo A en la bomba (A) y la válvula de bola (B) y (C). La fig. 6 muestra un ejemplo de constitución de polímero en la comprobación de la válvula para el ejemplo comparativo (A) después de bombear durante 18 horas (A), la ausencia de constitución en el rodamiento para el ejemplo 1 después de bombear durante 18 horas (B) y la ausencia de constitución en el rodamiento para el ejemplo 1 después de bombear durante 10 días (C).

Tabla 1

Ej. Ej. Com	AP-1 %	AP-2 %	AP-3 %	etilenglicol, %	glicerina, %	agua, %	1% NaOH, % (mmol/g)	agente quelante, %	clarificación	formación de agregado 5 ppm/50 ppm Fe ³⁺	Ensuciamiento de la bomba
1	39,72				58		1 (0,02)	1,28	5	no/no	no
2	50					47,46	1 (0,02)	1,54	5	no/no	no
3		30		50		17,72	1 (0,03)	1,28	5	no/no	no
4		50				47,42	1 (0,02)	1,28	5	no/no	no
5			50			47,46	1 (0,02)	1,54	5	no/no	no
A	42				58		1 (0,02)		5	sí/sí	sí
B	50					49	1 (0,02)		5	sí/sí	sí
C		30		50		17	3 (0,09)		5	sí/sí	sí
D		50				48,5	1,5 (0,03)		5	sí/sí	sí
E			50			49	1 (0,02)		5	sí/sí	sí

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa clarificadora de agua, que comprende:

i) una dispersión en látex de un polímero aniónico en una cantidad de 20 a 80 por ciento en peso, en que el polímero aniónico comprende:

5 A) al menos un monómero de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado de C_3-C_8 ;

B) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado, copolimerizable, no iónico;

C) opcionalmente, uno o más de los siguientes:

1) al menos un éster de tensioactivo vinílico no iónico,

10 2) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable no iónico que tiene cadenas polímeras más largas que el monómero del apartado B), y

3) al menos un monómero de uretano no iónico;

y

D) opcionalmente al menos un reticulador;

ii) un agente quelante en una cantidad de 500 a 8.000 ppm;

15 iii) una base en una cantidad de 0,01 mmol/g a menos de 0,22 mmol/g basada en el peso en seco del polímero aniónico,

iv) opcionalmente un alcohol,

y

v) el resto de la composición es agua,

20 en que los porcentajes en peso de los apartados i), ii), iii) y v) totalizan 100 y están basados en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua.

2. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:

iv) un alcohol en la cantidad de 5 a 70 por ciento en peso basado en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua.

25 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el monómero A) de ácido carboxílico es ácido metacrílico, ácido acrílico o una mezcla de los mismos y el monómero insaturado B) es un éster monovinílico.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente quelante es una o más sales de sodio de EDTA o una o más sales de sodio de ácido cítrico.

5. La composición de la reivindicación 2, en la que el alcohol es glicerina, propilenglicol o etilenglicol.

30 6. La composición acuosa clarificadora de agua de la reivindicación 1, en la cual

i) la dispersión en látex de un polímero aniónico comprende:

A) de 15 a 80 por ciento en peso de al menos un monómero de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado de C_3-C_8 de fórmula:



35 en la que R es H y R' es H, alquilo C_1-C_4 o $-CH_2COOX$;

R es $-COOX$ y R' es H o $-CH_2COOX$; o

R es CH_3 y R' es H; y

X es H o alquilo C_1-C_4 ;

B) de 15 a 80 por ciento en peso de al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable no iónico de fórmula:



en la que Y es H y Z es $-\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$, CN , Cl , $\text{O}=\text{C}-\text{R}''$ o $-\text{CH}=\text{CH}_2$;

5 Y es CH_3 y Z es $-\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$, CN o $-\text{CH}=\text{CH}_2$; o

Y y Z son Cl ; y

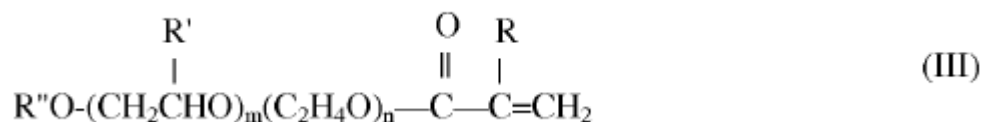
R es alquilo C_1-C_8 o hidroxialquilo C_2-C_8 ;

R' es H, Cl , Br , o alquilo C_1-C_3 ; y

R'' es alquilo C_1-C_8 ; y

10 C) de 0 a 50 por ciento en peso de uno o más de los siguientes monómeros:

1) al menos un éster de tensioactivo vinílico no iónico de fórmula:



en la que

R es H o CH_3 , cada R' es alquilo C_1-C_4 ,

15 R'' es alquilo C_8-C_{20} o alquilfenilo C_8-C_{16} ,

n es un número medio de 6-100 y m es un número medio de aproximadamente 0-50, con la condición de que $n \geq m$ y $(n + m)$ es aproximadamente 6-100; y

20 2) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable no iónico que tiene cadenas polímeras más largas que el monómero del apartado B) y que tiene la fórmula:



en la que Y es H y Z es $-\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$ o $\text{O}=\text{C}-\text{R}''$; Y es CH_3 y Z es $-\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$ y R es alquil $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ -hidroxialquilo; R' es alquilo C_4-C_8 y R'' es alquilo C_9-C_{20} ; y

25 3) al menos un monómero de uretano no iónico que es el producto de reacción de uretano de un tensioactivo no iónico monohidroxilado con un monoisocianato monoetilénicamente insaturado,

en que los porcentajes en peso están basados en el peso total de la dispersión en látex de un polímero aniónico.

30 7. Un método para inhibir y atenuar la formación de emulsiones de aceite-agua generadas durante las operaciones de la industria del petróleo a partir de precursores de aceite y acuosos que resultan mezclados durante dichas operaciones, comprendiendo dicho método proporcionar al precursor de aceite, el precursor acuoso o ambos, antes, durante o después de la mezcla de los precursores, una cantidad desemulsionante eficaz de una composición acuosa clarificadora de agua que comprende:

35 i) una dispersión en látex de un polímero aniónico en una cantidad de 20 a 80 por ciento en peso, en que el polímero aniónico comprende:

A) al menos un monómero de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado de C_3-C_8 ;

B) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable no iónico;

C) opcionalmente, uno o más de los siguientes:

1) al menos un éster de tensioactivo vinílico no iónico,

2) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado copolimerizable no iónico que tiene cadenas polímeras más largas que el monómero del apartado B), y

3) al menos un monómero de uretano no iónico; y

D) opcionalmente al menos un reticulador;

5 ii) un agente quelante en una cantidad de 500 a 8.000 ppm;

iii) una base en una cantidad de 0,01 mmol/g a menos de 0,22 mmol/g basada en el peso en seco del polímero aniónico,

iv) opcionalmente un alcohol, y

v) el resto de la composición es agua,

10 en que los porcentajes en peso de los apartados i), ii), iii) y v) totalizan 100 y están basados en el peso total de la composición acuosa clarificadora de agua.

8. El método según la reivindicación 7, en el que la dispersión o emulsión de aceite-agua es una dispersión o emulsión de aceite en agua.

15 9. El método según la reivindicación 7, en el que la dispersión o emulsión de aceite-agua es una dispersión o emulsión de agua en aceite.

10. El método según la reivindicación 7, en el que la composición acuosa clarificadora de agua es proporcionada al precursor acuoso.

11. El método según la reivindicación 7, en el que la cantidad desemulsionante eficaz de la composición acuosa clarificadora de agua es de 1 a 10.000 ppm.

20

FIG. 1

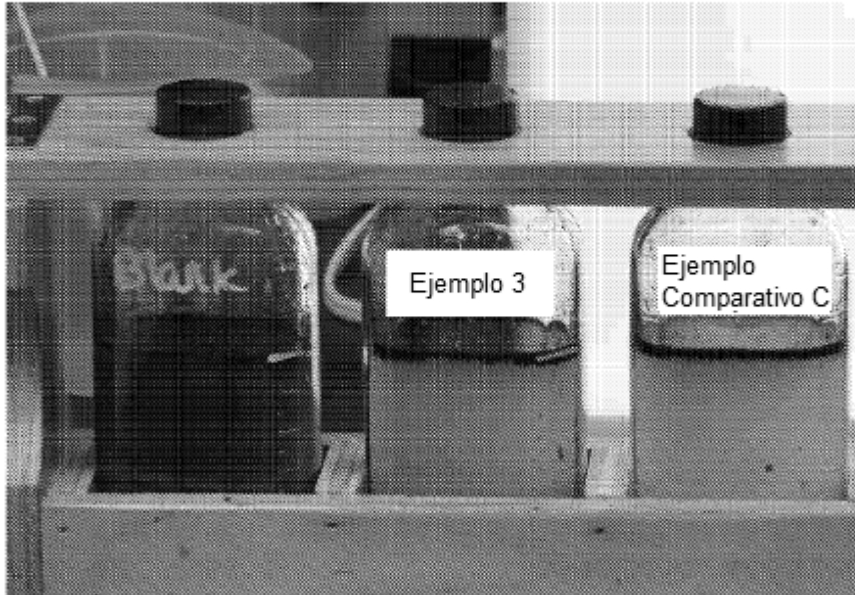


FIG. 2

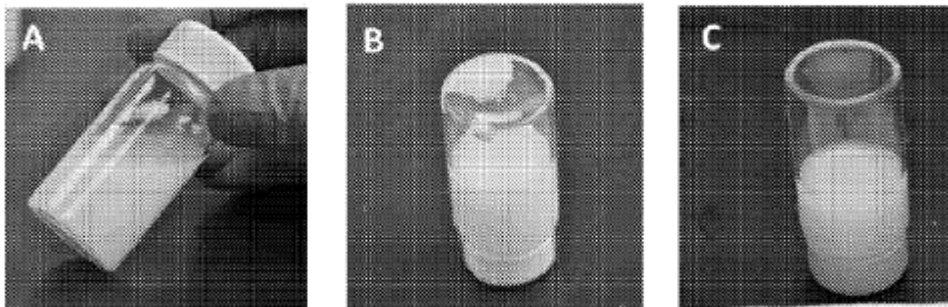


FIG. 3

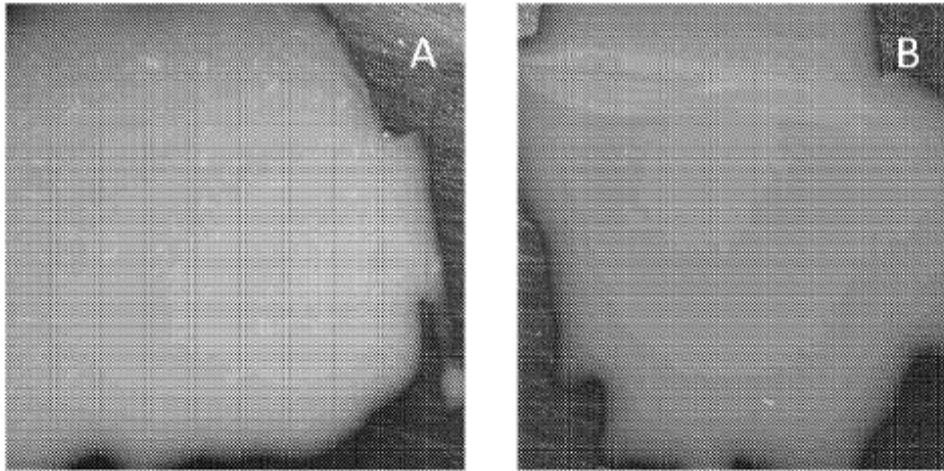


FIG. 4

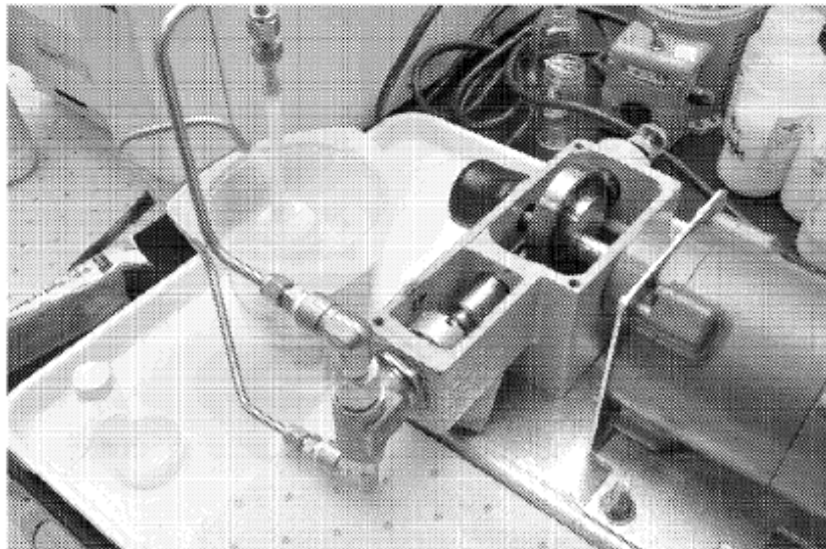


FIG. 5

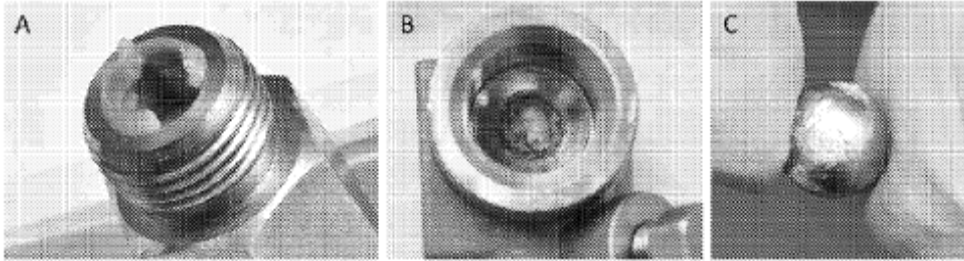


FIG. 6

