

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 316**

51 Int. Cl.:

C10M 173/00 (2006.01)

C09K 8/524 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2006 PCT/US2006/061343**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2007 WO07065107**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2006 E 06840057 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 1971672**

54 Título: **Inhibición de sólidos y emulsiones de naftenato en petróleo crudo**

30 Prioridad:

02.12.2005 US 741581 P

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

28.03.2019

73 Titular/es:

**BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC (100.0%)
17021 Aldine Westfield
Houston, TX 77073, US**

72 Inventor/es:

**GALLAGHER, CHRISTOPHER;
DEBORD, JUSTIN, D.;
ASOMANING, SAMUEL;
TOWNER, JAMES y
HART, PAUL**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 706 316 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

Inhibición de sólidos y emulsiones de naftenato en petróleo crudo

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a procedimientos para utilizar inhibidores de sólidos. En particular, la presente
10 invención se refiere a procedimientos para utilizar inhibidores de sólidos en aplicaciones en las que el ácido nafténico está presente.

2. Descripción de la técnica anterior

15 La formación de incrustaciones durante la producción de petróleo crudo ha sido un problema durante mucho tiempo. La formación de incrustaciones puede ralentizar la tasa de producción y, en circunstancias extremas, detener la producción por completo. Algunas especies de incrustaciones se forman de la interacción de metales y aniones inorgánicos. Por ejemplo, la combinación de productos de catión calcio con anión carbonato o anión fosfato se precipitarán del agua en la que los aniones son transportados para formar depósitos de incrustaciones cuando las
20 concentraciones de estos aniones y cationes exceden la solubilidad del producto de la reacción.

Otra forma de incrustaciones da lugar a sulfuros. La incrustación de sulfuro metálico puede ser, por ejemplo, sulfuro de hierro. Alternativamente, el sulfuro metálico puede ser sulfuro de plomo o sulfuro de zinc o una combinación de sulfuros de hierro o plomo o zinc. El sulfuro de hierro puede ser troilita (FeS) o pirita (FeS_2). Alternativamente, el sulfuro de
25 hierro puede ser mackinawita (Fe_9S_8) o pirrotita (Fe_7S_6).

En general, los iones formadores de incrustaciones más comunes son calcio y bario, pero sodio, carbonato, bicarbonato, cloruro, sulfato y estroncio se identifican también como especies incrustantes. La especiación más común de estos iones incrustantes combinados son: carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de calcio (CaSO_4), sulfato de bario
30 (BaSO_4) y sulfato de estroncio (SrSO_4). Además, existen especies de incrustaciones menos comunes, tales como fluoruro de calcio (CaF_2), sulfuro de hierro ($\text{Fe}_x\text{S}_{x+1}$), sulfuro de zinc (ZnS), sulfuro de plomo (PbS) y cloruro de sodio (NaCl).

Además de las especies incrustantes descritas anteriormente, el petróleo crudo incluirá con frecuencia otros materiales
35 que pueden formar incrustaciones o depósitos tipo incrustaciones aguas abajo. Por ejemplo, la mayoría de los petróleos crudos tendrán materiales aglomerantes tales como parafinas y asfaltenos. La mayoría de los petróleos crudos tendrán también arcillas y silicio, se conoce que todos estos materiales contribuyen a los problemas con los equipos aguas abajo utilizados para mover y procesar petróleo crudo.

40 Se conoce ampliamente en la técnica que el procesamiento de petróleo crudo en sus distintas fracciones ha provocado daños en las superficies metálicas que contienen hierro de aparatos asociados debido a la corrosión por ácido nafténico. También se conoce que la corrosión no es el único problema asociado a la producción, manipulación y procesamiento de petróleos crudos que tienen altos niveles de ácido nafténico. Los ácidos nafténicos pueden interactuar también con metales, particularmente, con calcio y sodio, para formar sólidos y emulsiones. Estos
45 materiales pueden formar incrustaciones y bloqueos en los filtros y otros equipos aguas abajo de pozos de petróleo.

Otro procedimiento para tratar sólidos nafténicos conocido en la técnica es acidificar el fluido de producción mientras abandona el pozo. Se conoce el uso de ácido acético y ácidos minerales para este proceso. Una desventaja de utilizar ácidos en esta etapa de producción es el coste de los ácidos, que se pueden necesitar en altos niveles de tratamiento.
50 Algunos de estos ácidos son peligrosos y pueden crear peligros para la seguridad. Sería deseable en la técnica mitigar o eliminar la formación de sólidos de ácido nafténico aguas abajo sin recurrir al uso de tratamiento con ácido acético o mineral. El documento WO 2006/025915 describe inhibidores de ácido nafténico que se añaden a petróleo crudo cuando está presente al menos algo de ácido nafténico desprotonado.

55 Los dispersantes de ácido nafténico tal como se utilizan en el campo marino de África Occidental y el campo Heidrun se han comentado en la Sociedad de Ingenieros del Petróleo (SPE 74649, 31 enero 2002 y SPE 80375, 29 enero 2003).

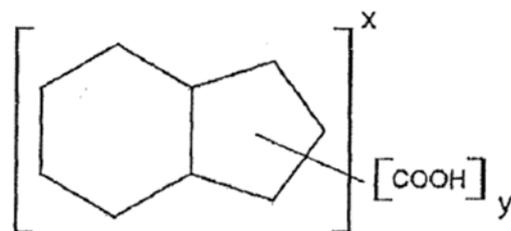
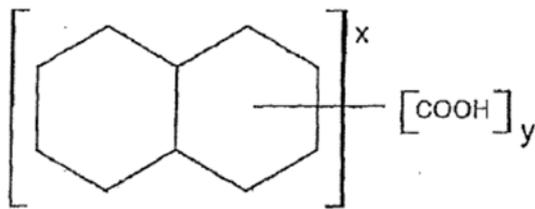
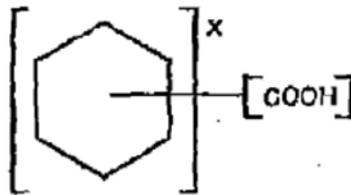
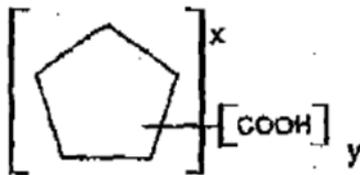
El documento US 2005/0241997 describe procedimientos para volver a disolver sales de naftenato de calcio una vez
60 formadas.

Resumen de la invención

La presente invención es un procedimiento útil para inhibir la formación de sólidos de ácido nafténico y/o emulsiones de ácido nafténico en petróleo crudo y/o aguas abajo de un pozo de petróleo tal como se describe en la reivindicación 1.

Descripción de las realizaciones preferidas

10 Tal como se utiliza comúnmente, el ácido nafténico es un término genérico para ciertos ácidos orgánicos presentes en distintos petróleos crudos. Altas concentraciones de estos ácidos orgánicos se encuentran con frecuencia en petróleos crudos pesados, particularmente, en aquellos que han sido sometidos a biodegradación. Aunque puede haber otros ácidos orgánicos presentes, se entiende que la fuente de sólidos de naftenato y emulsiones de naftenato en petróleos crudos se compone de ácidos que son de carácter nafténico o alifático, es decir, aquellos que tienen una
 15 estructura de anillo saturada tal como, pero no se limita a, las siguientes estructuras generales:



20

donde x e i pueden ser 1 o mayor. El peso molecular del ácido nafténico se puede extender en un amplio intervalo. A los efectos de esta invención, los ácidos nafténicos incluyen los otros ácidos grasos saturados que existen en petróleos crudos incluidos ácidos que tienen uno o más grupos ciclohexano y/o ciclopentano. También, mientras los grupos ácidos se pueden encontrar en los anillos, estos también pueden existir en cualquier otra parte de las moléculas tales

como en cadenas laterales alifáticas.

En una realización, la invención es un procedimiento para prevenir o mitigar la formación de sólidos de ácido nafténico. Sin deseo de limitarse a ninguna teoría, se cree que al menos un procedimiento por el cual se forman sólidos de ácido nafténico es por la interacción de aniones de ácido nafténico y cationes metálicos.

Los aditivos utilizados en la invención son tensioactivos catiónicos que son compuestos de amonio cuaternarios.

Los compuestos de amonio cuaternarios utilizados en la invención son:

10 cloruro de octadecilmetil [polioxietileno(15)] amonio, cloruro de octadecilmetil[polioxietileno(2)] amonio, cloruro de cocodecilmetil[polioxietileno(15)] amonio, cloruro de cocodecilmetil [polioxietileno(2)] amonio, cloruro de cocoalquilmetil-bis(2-hidroxietil) amonio, cloruro de cocoalquilmetil[polioxietileno(15)] amonio, cloruro de cocoalquilmetil[polioxietileno(2)] amonio, cloruro de oleilmetilbis(2-hidroxietil) amonio, acetato de tris(2-
15 hidroxieil)tallocalquil amonio, compuesto de amonio cuaternario etoxilado. También se pueden utilizar mezclas de estos compuestos.

En un procedimiento de la presente invención, el aditivo se introduce en el fondo del pozo antes de que el pH del petróleo crudo aumente por encima del pH de desprotonación para los ácidos nafténicos presentes en el petróleo
20 crudo. El pH donde puede tener lugar la desprotonación variará dependiendo de los ácidos nafténicos específicos presentes y de los otros compuestos presentes en el petróleo crudo. Este intervalo puede ser amplio y, posiblemente, puede variar de tan bajo como aproximadamente 4,5 a tan alto como aproximadamente 8. Sin embargo, en muchas aplicaciones, la desprotonación tendrá lugar a un pH de aproximadamente 5,5 y, en otras, a aproximadamente 6,5.

25 Mientras que el petróleo crudo incluye una fase de hidrocarburo, también incluirá al menos algo de salmuera que se produce conjuntamente desde el depósito. Los compuestos inorgánicos y orgánicos solubles en agua están presentes con frecuencia como una emulsión en petróleo crudo con salmuera que sirve para formar la emulsión. Con el fin de simplificar, en esta aplicación, el pH de los componentes acuosos se describe como el pH del petróleo crudo, pero que sabe que, estrictamente hablando, la fase de hidrocarburo no tiene un pH ya que el ion hidronio no está presente en
30 un ambiente no acuoso.

A medida que el petróleo crudo entra en el pozo y comienza a ascender a la superficie de la tierra, el petróleo crudo se somete a una presión decreciente. Como resultado, se puede desarrollar CO₂ a partir del petróleo crudo disminuyendo la acidez del petróleo crudo. Al introducir el aditivo en un punto en el pozo donde el petróleo crudo tiene
35 un pH inferior que o el mismo que el pH de desprotonación para los ácidos nafténicos presentes, el aditivo interactúa con los ácidos nafténicos mientras que estos aún están protonados o mientras se desprotonan. Sin deseo de limitarse a ninguna teoría, se cree que el aditivo y el ácido nafténico forman un complemento resistente a la formación de sólidos con iones metálicos y, por lo tanto, no forma sólidos ni emulsiones aguas abajo. También se cree que una vez que el ácido nafténico es desprotonado en presencia de un ion metálico, tal como calcio o sodio, el aditivo se vuelve menos
40 eficaz o, quizás, completamente ineficaz en prevenir la formación de sólidos y emulsiones. A pesar de esto, en una realización de la invención, el procedimiento se practica en ausencia sustancial de la adición de un ácido mineral o un ácido acético al aditivo o al fluido de producción antes de añadir el aditivo al fondo del pozo.

Además de interferir o suplantar la interacción de los iones metálicos con los ácidos nafténicos en el petróleo crudo,
45 los aditivos útiles con la presente invención pueden impartir también propiedades desemulsionantes y/o dispersantes que pueden inhibir además la formación de depósitos nafténicos.

Los aditivos de la presente invención se pueden introducir en petróleo crudo

50 en un procedimiento de producción de petróleo crudo donde el petróleo crudo tiene un pH que está o es inferior al punto de protonación para los ácidos nafténicos que se tratan. En la mayoría de las aplicaciones, esto será en el fondo del pozo. Los aditivos se pueden introducir en el petróleo crudo utilizando cualquier procedimiento conocido por personas con experiencia ordinaria en la técnica que sea útil. Por ejemplo, el aditivo se puede introducir utilizando una bomba de engranajes y un tubo capilar que van hacia abajo en el pozo. En una realización, el tubo va hacia el punto
55 en el fondo del pozo en el que el petróleo crudo entra en el fondo del pozo, con frecuencia, se refiere a este punto como la zona de producción del pozo de petróleo. En otra realización, se toma una serie de muestras de petróleo crudo del pozo en múltiples puntos y la ubicación exacta donde el pH del petróleo crudo es 5,5, se determina el punto de desprotonación para este pozo y se extiende el tubo capilar hasta este punto.

60 En una realización de la presente invención, se utiliza un sistema de inyección automático del aditivo para introducir

el aditivo en el petróleo crudo. Normalmente, tal sistema de inyección automático incluirá una fuente de aditivo, una bomba, al menos un controlador para establecer el caudal. En otra realización, el controlador es SENTRY SYSTEM®; un sistema de inyección de aditivo.

- 5 El aditivo de la presente invención se puede mezclar o inyectar conjuntamente con otros aditivos útiles en la producción de petróleo crudo. Por ejemplo, estos se pueden incorporar o administrar conjuntamente con antiespumantes, inhibidores de asfalteno, y cualquier otro material que no interfiera con la función de los aditivos de mitigar la formación de sólidos nafténicos. En una realización, los aditivos de la presente invención se inyectan conjuntamente con inhibidores de ácidos convencionales y desemulsionantes.
- 10 El procedimiento de la presente invención es particularmente útil con petróleos crudos que son difíciles de separar. Por ejemplo, sólidos nafténicos y emulsiones forman con frecuencia capas de desperdicios difíciles de manipular en separadores. También se ha observado como aglomerados pegajosos con arcillas y arena en otros equipos aguas abajo tales como deshidratadores, separadores de sólidos y filtros. Las emulsiones y sólidos pueden formar
- 15 sedimentos gruesos o, en casos extremos, pueden causar la formación de emulsiones estables que se vuelven inoperativas o, incluso, dañan el equipo aguas abajo. Cualquiera de estos fenómenos indica que los pozos de petróleo que producen el petróleo crudo objeto podrían ser un buen candidato para tratamiento utilizando el procedimiento de la presente invención.
- 20 La presente invención es para un aditivo que funciona al reducir la formación de sólidos y emulsiones tanto en un pozo de petróleo como en un equipo aguas abajo. A los efectos de la presente invención, el equipo aguas abajo se refiere a tuberías, oleoductos, recipientes, camiones y similares que se utilizan para transportar petróleo crudo del campo de petróleo a la refinería o a cualquier equipo con el que el petróleo crudo entra en contacto. Por ejemplo, tal equipo puede incluir, pero no se limita a, separadores, deshidratadores, filtros, centrifugados, ciclones y precipitadores
- 25 electrostáticos.

EJEMPLOS

- Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. No se pretende que los ejemplos limiten
- 30 el alcance de la presente invención y no se deben interpretar de ese modo. Las cantidades son en partes de volumen o porcentajes de volumen a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1. Ensayo de la botella de un aditivo inhibidor activo

- 35 Partes alícuotas de una salmuera representativa y un petróleo crudo se mezclaron en un vial de vidrio. Se añade el inhibidor a de 1 ppm a 50.000 ppm. La botella se agita y se observa la evolución de la agregación, almohadilla o capa ARN*. No se observó agregación, almohadilla o capa ARN con los siguientes compuestos:

40 cloruro de octadecilmetil[polioxietileno(15) amonio; cloruro de cocodecilmetil[polioxietileno(15) amonio; cloruro de cocoalquilmetil-bis(2-hidroxietil) amonio; cloruro de cocoalquilmetil[polioxietileno(15)] amonio; cloruro de andoleilmetilbis(2-hidroxietil) amonio.

Ejemplo comparativo A. Ensayo de la botella de un aditivo inhibidor no activo

- 45 El Ejemplo 1 se reproduce sustancialmente de manera idéntica excepto en que se utiliza un tanino modificado como aditivo. No se apreció ni agregación ni capa ARN.

*Una capa ARN es una capa "tipo plástico" que se forma en la superficie de contacto de las soluciones orgánicas y de salmuera, es un fuerte indicativo de naftenato de calcio y su formación o carencia proporciona, por lo tanto, una pista

50 visual muy buena de la actividad inhibitoria del producto añadido.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para inhibir la formación de sólidos de ácido nafténico y/o emulsiones de ácido nafténico en petróleo crudo y/o aguas abajo en un pozo de petróleo, dicho petróleo crudo incluye al menos algo de salmuera que se produce conjuntamente desde el depósito, dicho procedimiento comprende

introducir un aditivo eficaz para inhibir la formación de sólidos de ácido nafténico y/o emulsiones de ácido nafténico en un procedimiento de producción de petróleo crudo antes de desprotonación del ácido nafténico,

10 donde el aditivo se introduce antes de que el pH de los componentes acuosos del petróleo crudo aumente por encima del pH de desprotonación para los ácidos nafténicos presentes en el petróleo crudo, y

15 donde el aditivo es un tensioactivo catiónico seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro de octadecilmetil[polioxietileno(15)] amonio, cloruro de octadecilmetil[polioxietileno(2)] amonio, cloruro de cocodecilmetil[polioxietileno(15)] amonio, cloruro de cocodecilmetil [polioxietileno(2)] amonio, cloruro de cocoalquilmetil-bis(2-hidroxietyl) amonio, cloruro de cocoalquilmetil[polioxietileno(15)] amonio, cloruro de cocoalquilmetil[polioxietileno(2)] amonio, cloruro de oleilmetilbis(2-hidroxietyl) amonio, acetato de tris(2-hidroxietyl)tallowalquil amonio, compuesto de amonio cuaternario etoxilado.