



No. 13-235098- -00002-0000

Fecha: 2013-12-11 16:32:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 184

Carlos R. Olarte
Juan G. Moure

Alexander Agudelo
Carlos A. Parra
Juan Felipe Acosta
Andrés Rincón
Mónica Guevara
Andrés Alvarado
Ella Ponce
Liliana Galindo
María Clara Calderón
Mauricio Ávila
José Jairo Dangond
Gina Cáceres
Isabella Herrera
Zaava Ravid
Miguel Felipe Porras
Catalina Amaya
Laura M. Escobar

Medellín
María Clara Múnera
Eddie Manotas
Adrián Santamaría

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____ D. _____

Re: Expediente N°. 13-235.098

Solicitud de patente de invención titulada: "COMPOSICIÓN ESPUMANTE CON PROPIEDADES MODIFICADORAS DE LA MOJABILIDAD E INHIBITORIAS DE LA CORROSIÓN PARA ALTA TEMPERATURA Y ULTRA ALTA SALINIDAD "

Solicitante: INSTITUTO MEXICANO DE PETRÓLEO

Nuestra Ref.: P2013/000180

RESPUESTA AL OFICIO N° 19756 NOTIFICADO

POR FIJACION EN LISTA No. 042, DE FECHA 22 DE OCTUBRE DE 2013,

(EXAMEN DE FORMA)

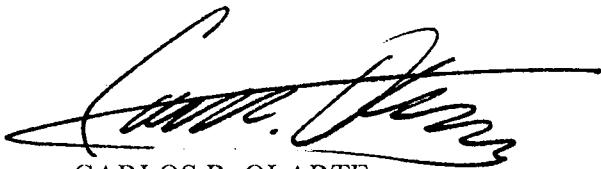
CARLOS R. OLARTE, mayor de edad y vecino de Bogotá, D.C., identificado tal como aparece al pie de mi firma, en mi carácter de apoderado de la sociedad en referencia, me permito dar respuesta al auto proferido por ese Despacho, dentro del término legal previsto en el artículo 39 de la Decisión 486 en los siguientes términos:

1. En respuesta a la única observación del Examinador, me permito aportar junto al presente memorial, un documento de cesión en los que consta la cesión de dieciséis (16) inventores al

solicitante, atendiendo las formalidades exigidas en el Decreto Ley No. 21447 del 11 de abril de 2012.

2. Finalmente, me permito me permito aportar junto al presente memorial copia legalizada del documento de prioridad No. MX/a/2012/014187 de fecha 05 de diciembre de 2012.

Atentamente,



CARLOS R. OLARTE
CC. No. 79.782.747 de Bogotá
T.P. 74.295

Adjunto: Lo mencionado

OLARTEMOURE

OLARTE MOURE & ASOCIADOS LTDA.

Carlos R. Olarte
Juan G. Moure

Alexander Agudelo
Carlos A. Parra
Gina Arias
Juan F. Acosta
Andres Rincon
Monica Guevara
Andres Alvarado
Juan S. Rengifo
Margarita Solorza

CESIÓN

Raúl HERNÁNDEZ ALTAMIRANO
Luis Silvestre ZAMUDIO RIVERA
Violeta Yasmín MENA CERVANTES
Erick Emanuel LUNA ROJERO
Enrique SERRANO SALDAÑA
José Manuel MARTÍNEZ MAGADÁN
Raúl OVIEDO ROA
David Aarón NIETO ALVAREZ
Eduardo BUENROSTRO GONZÁLEZ
Rodolfo CISNEROS DEVORA
María del Pilar ARZOLA GARCÍA
Mirna PONS JIMÉNEZ
América Elizabeth MENDOZA AGUILAR
Sung Jae KO KIM
Jorge Francisco RAMÍREZ PÉREZ
Tomás Eduardo CHÁVEZ MIYAUCHI

por medio de la presente y a cambio del pago de una contraprestación económica, cedo (cedemos) a

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

una entidad organizada bajo las leyes de los
Estados Unidos Mexicanos

domiciliada en

**AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NORTE No. 152, COL SAN BARTOLO
ATEPEHUACÁN, CP. 07730, MÉXICO**

(de ahora en adelante el "CESIONARIO"),
todos mis (nuestros) derechos, título e interés sobre mi (nuestra) invención tal como describe en:

**COMPOSICIÓN ESPUMANTE CON PROPIEDADES MODIFICADORAS DE LA
MOJABILIDAD E INHIBITORIAS DE LA CORROSIÓN PARA ALTA TEMPERATURA Y
ULTRA ALTA SALINIDAD**

Correspondiente al documento de prioridad No.
MX/a/2012/014187

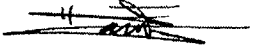
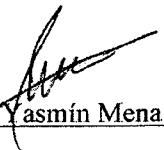
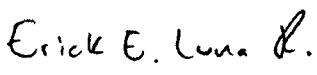
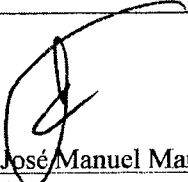
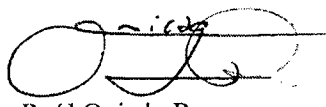
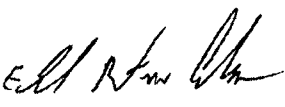
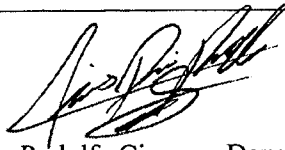
en lo que concierne a la República de Colombia.

OLARTEMOURE

OLARTE MOURE & ASOCIADOS LTDA.

Carlos R. Olarte
Juan G. Moure

Alexander Agudelo
Carlos A. Parra
Gina Arias
Juan F. Acosta
Andres Rincon
Monica Guevara
Andres Alvarado
Juan S. Rengifo
Margarita Solorza

 Raúl Hernández Altamirano Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México, D.F. 14/11/2013</u>	 Luis Silvestre Zamudio Rivera Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México, D.F. 14/11/2013</u>
 Violeta Yasmín Mena Cervantes Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México, D.F. 14/11/2013</u>	 Erick Emanuel Luna Rojero Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México, D.F. 14/11/2013</u>
 Enrique Serrano Saldaña Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>	 José Manuel Martínez Magadán Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México, D.F. 14/11/2013</u>
 Raúl Oviedo Roa Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México, D.F. 14/11/2013</u>	 David Aarón Nieto Alvarez Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>
 Eduardo Buenrostro González Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>	 Rodolfo Cisneros Devora Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>

OLARTEMOURE

OLARTE MOURE & ASOCIADOS LTDA.

Carlos R. Olarte
Juan G. Moure

Alexander Agudelo
Carlos A. Parra
Gina Arias
Juan F. Acosta
Andres Rincon
Monica Guevara
Andres Alvarado
Juan S. Rengifo
Margarita Solorza

<u>Arzola García Ma del Pilar</u> María del Pilar Arzola García Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>	<u>Mirna Pons Jiménez</u> Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>
<u>América Elizabeth Mendoza Aguilar</u> Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>	<u>Sung Jae Ko Kim</u> Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>
<u>Jorge Francisco Ramírez Pérez</u> Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>	<u>Tomás Eduardo Chávez Miyauchi</u> Cedente(s): Lugar y fecha: <u>México D.F. 14/11/2013</u>

"2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano"

COPIA CERTIFICADA

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia Exacta de -SOLICITUD, DESCRIPCIÓN, REIVINDICACIONES,... de Solicitud de Patente número -MX/a/2012/014187- presentada en este Organismo, con fecha 05 de Diciembre de 2012.

México D.F., 09 de Octubre de 2013.

COORDINADOR DEPARTAMENTAL
DE ARCHIVO DE PATENTES

Ing. César Enrique Rodríguez Hernández



INSTITUTO MEXICANO DE
LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
Dirección Divisinal de Patentes

☒ Solicitud de Patente
☐ Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad

☐ Solicitud de Registro de Diseño Industrial,
especifique cuál:
☐ Modelo Industrial ☐ Dibujo Industrial

Uso exclusivo Delegaciones y
Subdelegaciones de la Secretaría de
Economía y Oficinas Regionales de
IMPI.

Sello

Folio de entrada

Fecha y hora de recepción

Solicitud
Expediente: MX/a/2012/014187
Fecha: 5/DIC/2012 Hora: 13:28
Folio: MX/E/2012/089437 455462



Antes de llenar la forma lea las consideraciones generales al reverso

I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)

El solicitante es el inventor ☐ El solicitante es el causahabiente ☒

1) Nombre (s): INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

2) Nacionalidad (es): MEXICANA

3) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:
AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NORTE No. 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730

Población, Estado y País: MÉXICO, D. F., MÉXICO

4) Teléfono (clave): (55)9175-7563 5) Fax (clave): (55)9175-7561

II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)

6) Nombre (s): LOS DRES. RAÚL HERNÁNDEZ ALTAMIRANO, LUIS SILVESTRE ZAMUDIO RIVERA, VIOLETA YASMÍN MENA CERVANTES, ERICK EMANUEL LUNA ROJERO, ENRIQUE SERRANO SALDAÑA, JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ MAGADÁN, RAÚL OVIEDO ROA, DAVID AARON NIETO ALVAREZ, EDUARDO BUENROSTRO GONZÁLEZ, RODOLFO CISNEROS DEVORA, LA ING. MARÍA DEL PILAR ARZOLA GARCÍA, LA MTRA. MIRNA PONS JIMÉNEZ, LOS INGS. AMÉRICA ELIZABETH MENDOZA AGUILAR, SUNG JAE KO KIM, JORGE FRANCISCO RAMÍREZ PÉREZ Y TOMÁS EDUARDO CHÁVEZ MIYAUCHI.

7) Nacionalidad (es): EL CATORCEAVO DE NACIONALIDAD COREANA Y TODOS LOS DEMÁS DE NACIONALIDAD MEXICANA

8) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:
AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NORTE No. 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730

Población, Estado y País: MÉXICO, D. F., MÉXICO

9) Teléfono (clave): (55)9175-7563 10) Fax (clave): (55)9175-7561

III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO (S)

11) Nombre (s): LIC. CARMEN YOLANDA MEDRANO ROSALES 12) R G P: DDAJ-17925

13) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:
AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NORTE No. 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730

Población, Estado y País: MÉXICO, D. F., MÉXICO 14) Teléfono (clave): (55)9175-7563 15) Fax (clave): (55)9175-7561

16) Personas Autorizadas para oír y recibir notificaciones: INGS. RODOLFO ANGELES VÁZQUEZ, GUILLERMO SOTO CARRANZA, GREGORIO LARA BELTRÁN, FERNANDO THOMAS VELÁZQUEZ Y LOS LICS. JAIME PÉREZ DIMAS Y SALVADOR VELAZCO ARELLANO.

17) Denominación o Título de la invención:
COMPOSICIÓN ESPUMANTE CON PROPIEDADES MODIFICADORAS DE LA MOJABILIDAD E INHIBITORIAS DE LA CORROSIÓN PARA ALTA TEMPERATURA Y ULTRA ALTA SALINIDAD

18) Fecha de divulgación previa
Día Mes Año

19) Clasificación Internacional uso exclusivo del IMPI

20) Divisinal de la solicitud
Número Figura jurídica

21) Fecha de presentación
Día Mes Año

22) Prioridad Reclamada:
País Día Mes Año No. de serie

Lista de verificación (uso interno)

No. Hojas		No. Hojas	
X	Comprobante de pago de la tarifa	X	Documento de cesión de derechos
X	Descripción y reivindicación (es) de la invención	X	Constancia de depósito de material biológico
X	Dibujo (s) en su caso	X	Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa
X	Resumen de la descripción de la invención	X	Documento (s) de prioridad
X	Documento que acredita la personalidad del apoderado	X	Traducción
			TOTAL DE HOJAS

Observaciones:

Bajo protesta de decir verdad, manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos.

LIC. CARMEN YOLANDA MEDRANO ROSALES
Nombre y firma del solicitante o su apoderado

MÉXICO, D. F., A 5 DE DICIEMBRE DE 2012
Lugar y fecha

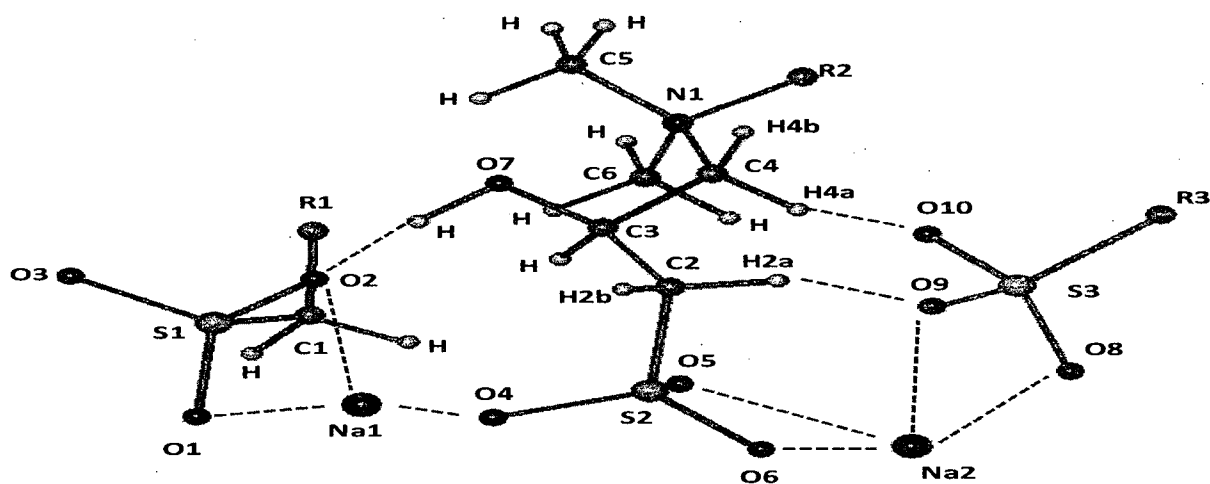
8

COMPOSICIÓN ESPUMANTE CON PROPIEDADES MODIFICADORAS DE LA MOJABILIDAD E INHIBITORIAS DE LA CORROSIÓN PARA ALTA TEMPERATURA Y ULTRA ALTA SALINIDAD.

DESCRIPCIÓN

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención está relacionada con la obtención y uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión que controlan la canalización de fluidos en yacimientos carbonatados naturalmente fracturados, alteran la mojabilidad de la roca de forma favorable en procesos de recuperación mejorada de aceite crudo y controlan problemas de corrosión uniforme que se presentan en aparejos de producción bajo condiciones de alta temperatura y ultra alta salinidad; mediante el efecto sinérgico derivado de la interacción supramolecular de alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxisulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio (1). Las composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión se caracterizan por ser tolerantes a altas concentraciones de iones divalentes tales como calcio, magnesio, estroncio y bario y en que para su aplicación al yacimiento se puede utilizar como medio de transporte agua de mar y/o agua congénita característica del yacimiento.



(1)

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Uno de los principales retos tecnológicos que existen actualmente a nivel mundial en yacimientos naturalmente fracturados carbonatados (YNFC) que presentan condiciones de alta temperatura y alta salinidad es el de incrementar el factor de recuperación de hidrocarburos a través del uso de productos químicos. Los YNFC se caracterizan por poseer bajas porosidades, presentar áreas de flujos preferenciales, debido a la existencia de fracturas y cavidades de disolución y exhibir mojabilidades al aceite o intermedias; por lo que los productos químicos que se utilicen en los mismos con el fin de incrementar el factor de recuperación deben de tener la capacidad de controlar la canalización de fluidos y alterar la mojabilidad de la roca de mojable al aceite a mojable al agua. Aunado a esto, si en los YNFC se presentan condiciones de alta temperatura y salinidad, es necesario que los productos químicos que se utilicen en procesos de recuperación mejorada sean tolerantes a altas salinidades y concentraciones de iones divalentes y controlen problemas de corrosión que se presentan en los aparejos de producción.

De manera tradicional la forma de controlar canalización de fluidos en los YNFC ha sido a través del uso de agentes espumantes y/o geles [SPE 145718, 2011, Development of a new foam EOR model from laboratory and field data of the naturally fractured Cantarell Field; SPE 130655, 2010, High-temperature conformance field application through coiled tubing a successful case history; SPE 129840, 2010, Application of gas for mobility control in chemical EOR in problematic carbonate reservoirs] y el desempeño de los mismos es una función de la temperatura del yacimiento, de la salinidad y concentración de iones divalentes que estén presentes en el agua de inyección y/o en el agua de formación y del tipo de aceite crudo que esté presente en el reservorio. Así mismo, los beneficios de utilizar agentes espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad que controlan problemas de canalización de gas e incrementan el factor de recuperación en YNFC ha sido demostrado recientemente en México [AIPM, 13-33, 2012, Control de movilidad del gas en el casquete en pozos del campo Akal perteneciente al Complejo Cantarell; SPE 145718, 2011, Development of a new foam EOR model from laboratory and field data of

the naturally fractured Cantarell Field] y se ha establecido como reto el desarrollar agentes espumantes con estabilidades mejoradas que tengan propiedades modificadoras de la mojabilidad y la capacidad de controlar problemas de corrosión que se presenta en los aparejos de producción.

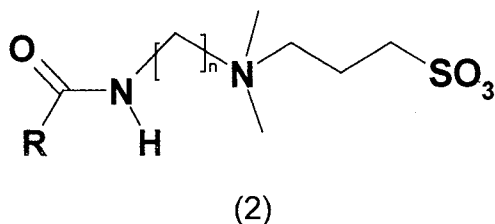
Dentro de las principales familias químicas de surfactantes que se han utilizado para generar espumas y que tienen aplicación en procesos de recuperación mejorada se encuentran: 1) Alquil aril sulfonatos (Patente **US 5,273,682**; Viscosity control additives for foaming mixtures), 2) Alcoxi alquil bencensulfonatos (Patente **US 5,049,311**; Alkoxyated alkyl substituted phenol sulfonates compounds and compositions, the preparation thereof and their use in various applications), 3) Alfa olefín sulfonatos (Patente **US 4,607,695**; High sweep efficiency steam drive oil recovery method), 4) Alquil amido Betaínas (Patente **US 7,104,327**; Methods of fracturing high temperature subterranean zones and foamed fracturing fluids therefor), 5) Alquil amido hidroxisultainas (Patente **US 7,407,916**; Foamed treatment fluids and associated methods) y 6) Alquil éter sulfatos (Reporte **DE-FC26-03NT15406** del Departamento de Energía de los Estados Unidos de América Surfactant-Based Enhanced Oil Recovery Processes and Foam Mobility Control;). Sin embargo, cuando en los yacimientos las condiciones de temperatura son elevadas (mayores a 70 °C), la salinidad es mayor a 30,000 ppm de sólidos totales y la concentración de iones divalentes tales como calcio y magnesio es mayor a 2,000 ppm, la estabilidad de la espuma que genera esta clase de familias químicas de surfactantes decrece drásticamente.

Con el fin de incrementar la estabilidad de las espumas y por ende su tolerancia a altas concentraciones de iones divalentes y/o temperatura, se han desarrollado formulaciones de agentes espumantes con propiedades mejoradas como los que se mencionan a continuación:

La patente **US 3,939,911** (Surfactant oil recovery process usable in high temperature formations containing water having high concentrations of polyvalent ions) describe un sistema de tres surfactantes aplicado a procesos de recuperación mejorada en

yacimientos con alta temperatura y cuya agua de formación contiene de 200 a 14,000 ppm de iones polivalentes disueltos, tales como calcio o magnesio. El sistema de tres surfactantes está compuesto de: 1) Una sal soluble en agua de un alquil o alquil aril sulfonato, donde la cadena alquílica puede tener de 5 a 25 átomos de carbono, 2) Un surfactante de éster fosfatado con un peso molecular promedio que no excede de 1000 UMA y 3) Un surfactante base sulfobetaina de la fórmula estructural (2) y donde R es un grupo alquilo de 12 a 24 átomos de carbono. La combinación es estable hasta al menos una temperatura de 107 °C y resistente a ataques de bacterias e inhibe la formación de incrustaciones.

10



15

La patente **US 4,703,797** (Sweep improvement in enhanced oil recovery) hace mención de un método de barrido mejorado durante procesos de recuperación mejorada de hidrocarburos. El método consiste en generar una espuma por la dispersión del fluido desplazamiento en una solución acuosa que contiene una formulación de surfactantes. La formulación de surfactantes consiste de un espumante base lignosulfonatos y un surfactante espumante. Dentro de los surfactantes espumantes se hace mención al grupo consistente de surfactantes aniónicos, no iónicos y anfotéricos.

20

25

La patente **US 5,295,540** (Foam mixture for steam and carbon dioxide drive oil recovery method) hace mención de un método a base de espumas para mejorar la producción de hidrocarburos en formaciones subterráneas y que consiste de: 1) Inyectar vapor y fluidos producidos dentro de la formación y 2) Inyectar una mezcla de vapor, un gas no condensable y una mezcla acuosa de surfactante y polisacáridos. Dentro de los surfactantes que menciona que pueden ser usados se encuentran lineal toluén sulfonatos, alquil aril sulfonatos, dialquil aril sulfonatos, alfa olefín sulfonatos y dimerizados alfa olefín sulfonatos.

30

La patente **US 5 542,474** (Foam mixture for carbon dioxide drive oil recovery method) hace mención de un método a base de espuma para mejorar el desempeño durante el suministro de vapor o dióxido de carbono en formaciones subterráneas que contienen aceite crudo y que están constituidas por al menos un pozo productor y un pozo inyector. La eficiencia de barrido en el proceso de recuperación de aceite a través de suministro de vapor es mejorada por: 1) Inyectar vapor hasta que éste comience a aparecer en el pozo productor y 2) Agregar posteriormente a la formación una mezcla de vapor, gas no condensable y una solución acuosa de un surfactante-polipéptido. La solución acuosa surfactante-polipéptido forma una espuma estable con el aceite de la formación a las condiciones de yacimiento. Dentro de los surfactantes que se utilizan como base del agente espumante se encuentran sales de sodio y amonio de alcoholes etoxilados sulfatados, alcoholes lineales etoxilados, lineal toluén sulfonatos.

El artículo intitulado "Improving the foam performance for mobility control and improved sweep efficiency in gas flooding" (*Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, **43**, 4413-4421) menciona que la estabilidad y viscosidad aparentes de una espuma generada por alfa olefín sulfonatos en salmuera con concentraciones de 30,000 y 120,000 ppm de sólidos totales disueltos son mejoradas sustancialmente al formularse con polímeros base poliacrilamida parcialmente hidrolizados o biopolímeros del tipo goma xantana. Así mismo, el artículo menciona que la estabilidad de espumas generadas por alfa olefín sulfonatos de doce carbonos es incrementada sustancialmente al formularse con surfactantes del tipo óxido de aminas.

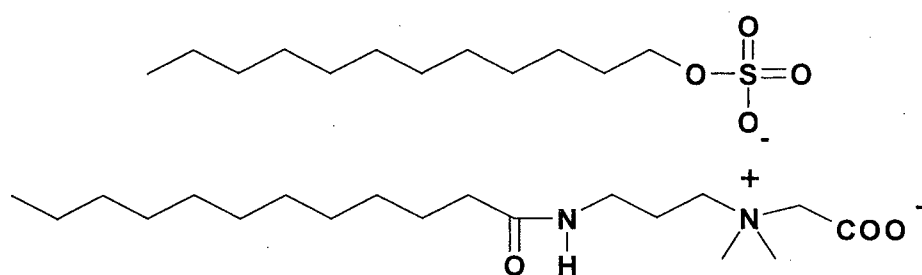
La patente **US 5,911,981** (Surfactant blends for generating a stable wet foam) hace mención a una mezcla de surfactantes que genera espumas esféricas estables. La mezcla de surfactantes contiene un surfactante no ionico o un surfactante anfotérico como el agente espumante principal, y suficiente cantidad de un lactilato de acilo para incrementar el volumen de espuma y proveer un remanente de espuma en forma esférica por periodos de tiempo de aproximadamente cuarenta minutos. Dentro de los surfactantes anfotéricos a los que se ha mención se encuentran betainas, sultainas y aminosultainas y de manera específica se menciona el uso de la

13
cocodimetilpropilsultaina, la estearildimetilpropilsultaina, la laurilbis (2 hidroxietil)propilsultaina y la cocoamidopropil hidroxisultaina.

La patente **US 7,104,327** provee métodos para fracturar zonas subterráneas de alta temperatura y fluidos de fracturamiento acuosos espumados y viscosos para este fin.

El fluido de fracturamiento de la invención comprende agua, un terpolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, acrilamida y ácido acrílico o sales de ellos, un gas, un agente espumante y un rompedor de viscosidad para controlar y reducir la viscosidad del fluido de fracturamiento. El agente espumante en dicha invención es seleccionado del grupo consistente de C₈-C₂₂ alquil amido betaína, alfa olefín sulfonato, cloruro de trimetiltaloil amonio, C₈-C₂₂ alquil etoxilado sulfato y cloruro de trimetilcoco amonio y se hace mención especial como agente espumante de la coco amido propil betaína.

El efecto sinérgico de alquil amido propil betaínas con surfactantes aniónicos del tipo alquil éter sulfato de sodio y alquil sulfato de sodio ha sido estudiado en la literatura (*Langmuir* **2000**, **16**, 1000-1013, *Langmuir* **2004**, **20**, 565-571, *Langmuir* **2004**, **20**, 5445-5453) y principalmente se indica la capacidad de las alquil amido propil betaínas de estabilizar y mejorar las propiedades reológicas (viscosidad) de las espumas que generan estos surfactantes aniónicos y que tienen aplicación en shampoos y acondicionadores para cabello. Así mismo, en el artículo intitulado "Synergistic sphere-to-rod micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocoamidopropyl betaine" (*Langmuir* **2004**, **20**, 565-571) se indica que el efecto sinérgico entre Cocoamidopropil betaína y dodecil sulfato de sodio se debe a una atracción electrostática entre las cabezas de ambos surfactantes (3).



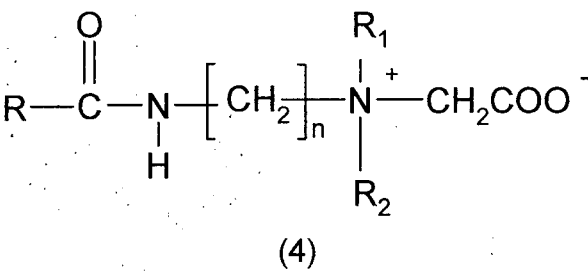
(3)

La patente **US 7,134,497** (Foamed treatment fluids and associated methods) hace mención de fluidos para tratamientos espumados que contienen agua, un gas y una espuma y mezclas de surfactantes estabilizadores de espumas compuestas por una sal de álcali de un alquil éter sulfato, donde la sal del álcali del alquil éter sulfato comprende una sal de álcali de un C₆₋₁₀ alquil éter sulfato, y una sal de álcali de un C₄ alquil éter sulfato, un alquil amido propil anfotérico surfactante seleccionado del grupo consistente de una alquil amido propil hidroxisultaina, una alquil amido propil betaina, y una combinación de ellos, y un óxido de alquil amido propil dimetilamina. La patente comprende los métodos para generar los fluidos para tratamientos espumados y para introducirlos en formaciones subterráneas. Así mismo, en ningún momento se menciona en la patente **US 7,134,497** el uso de alquil hidroxi sulfonatos de sodio y/o alfa olefín sulfonatos de sodio, ni que los fluidos para tratamientos espumados tengan propiedades modificadoras de la mojabilidad o inhibitorias de la corrosión.

La patente **US 7,287, 594** (Foamed Treatment Fluids and Associated Methods) hace mención de métodos de tratamiento para formaciones subterráneas usando fluidos espumados que contienen agua, un gas y una espuma y mezclas de surfactantes estabilizadores de espumas compuestas por una pluralidad de sales de álcali de alquil éter sulfatos, donde el grupo alquilo en cada uno de los alquil éter sulfatos esta en el intervalo de 4 átomos de carbono a 10 átomos de carbono, una alquil amido propil hidroxisultaina o una alquil amido propil betaina y un óxido de alquil amido propil dimetilamina. En la patente no se menciona el uso de alquil hidroxi sulfonatos de sodio y/o alfa olefín sulfonatos de sodio, ni que los fluidos espumados tengan propiedades modificadoras de la mojabilidad o inhibitorias de la corrosión.

En la patente **US 7,373,977** (Process for Oil Recovery Employing Surfactant Gels) se protegen una composición y proceso para recuperar hidrocarburos, que consisten en inyectar una solución acuosa dentro de una formación que contiene hidrocarburo, a través de uno o más pozos inyectoras, desplazar la solución dentro de la formación y recuperar el hidrocarburo a través de uno o más pozos productores. La solución acuosa contiene uno o más surfactantes anfotéricos del tipo alquil amido betaínas (4)

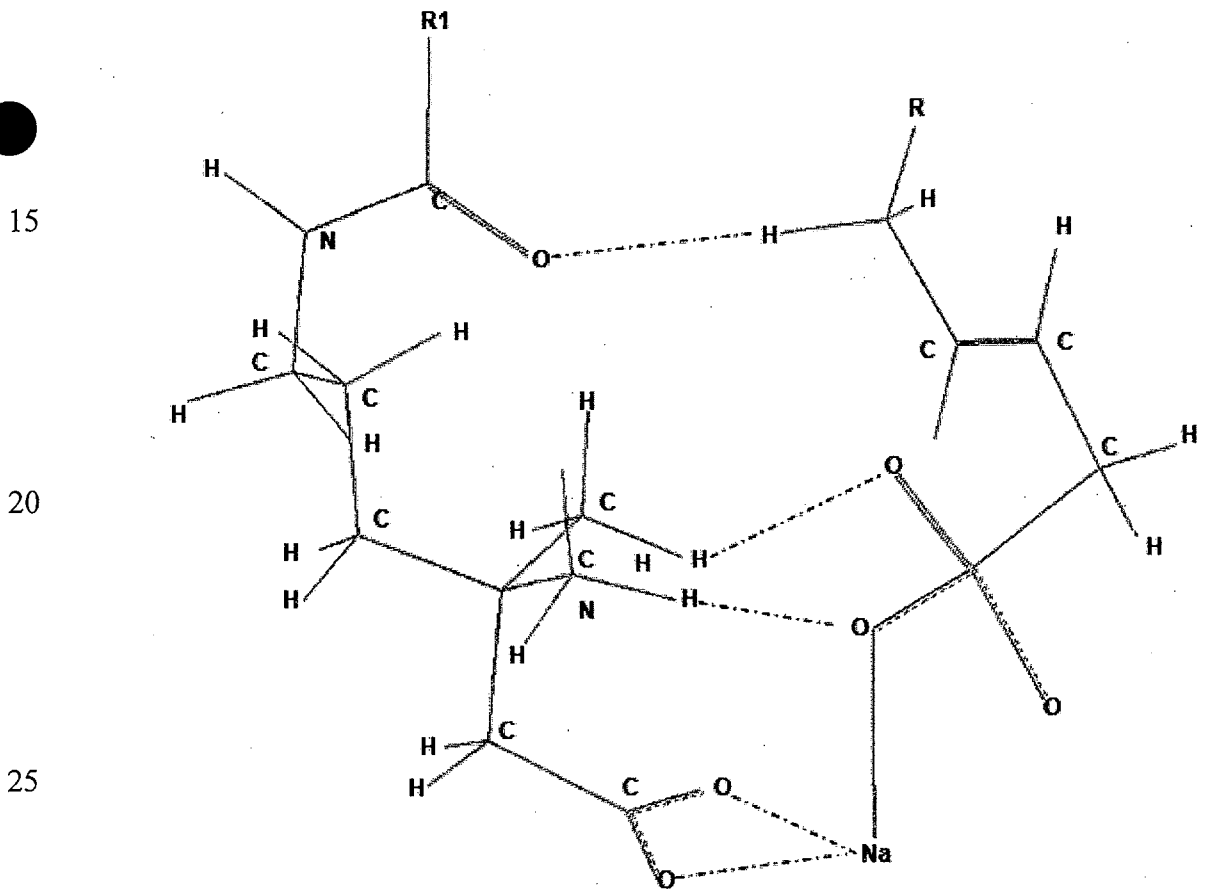
que forman un gel surfactante viscoelástico que puede reducir la tensión interfacial e incrementar la viscosidad del fluido de inyección simultáneamente en ciertos aceites y salmueras. Los geles viscoelásticos son tolerantes a electrolitos y cationes multivalentes y son particularmente útiles dentro de reservorios que tienen de mediana alta temperatura, altas salinidades, altas concentraciones de iones divalentes y baja porosidad. Dentro de la solicitud se menciona que la composición para recuperación de hidrocarburos contiene uno o más surfactantes anfotéricos seleccionados por su habilidad de bajar la tensión interfacial e incrementar la viscosidad simultáneamente, un medio acuoso, un surfactante secundario y opcionalmente uno o más polímeros para proveer viscosidad residual. La solicitud de patente indica que el surfactante secundario puede ser seleccionado del grupo de aniónicos, catiónicos o no iónicos y que el polímero que provee la viscosidad residual es seleccionado del grupo de poliacrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, goma xantana, hidroxietil celulosa o goma guar. Así mismo, la solicitud de patente menciona que la combinación de alquil amido betaínas con surfactantes secundarios del tipo lineal dodecil bencén sulfonato de sodio y aril alquil xilén sulfonato de sodio reduce la tensión interfacial e incrementa la viscosidad del sistema.



La patente **US 7,407,916** (Foamed treatment fluids and associated methods) hace mención de fluidos para tratamientos espumados que contienen agua, un gas y una espuma y mezclas de surfactantes estabilizadores de espumas compuestas por una sal de álcali de un alquil éter sulfato, donde la sal del álcali del alquil éter sulfato comprende una sal de álcali de un C₆₋₁₀ alquil éter sulfato, y una sal de álcali de un C₄ alquil éter sulfato, un alquil amido propil anfotérico surfactante seleccionado del grupo consistente de una alquil amido propil hidroxisultaina, una alquil amido propil betaina, y una combinación de ellos, y un oxido de alquil amido propil dimetilamina. La patente comprende los métodos para generar los fluidos para tratamientos espumados y para

introducirlos en formaciones subterráneas. Así mismo, en ningún momento se menciona en la patente **US 7,407,916** el uso de alquil hidroxi sulfonatos de sodio y/o alfa olefín sulfonatos de sodio, ni que los fluidos para tratamientos espumados tengan propiedades modificadoras de la mojabilidad o inhibitorias de la corrosión.

La patente Mexicana MX 297297 está relacionada con una composición espumante con estabilidad mejorada que controla la canalización de gas en yacimientos naturalmente fracturados carbonatados con condiciones de alta salinidad y temperatura, mediante el efecto sinérgico derivado de la interacción supramolecular de alfa olefín sulfonatos de sodio con alquil amido propil betainas (5),



(5)

donde R y R1 son cadenas alquílicas lineales o ramificadas independientes y cuya longitud varía de 1 a 30 átomos de carbono. La solicitud de patente hace mención de que los complejos supramoleculares derivado de la interacción de alfa olefín

sulfonatos de sodio con alquil amido propil betaínas pueden combinarse con surfactantes aniónicos, preferentemente del tipo 3-hidroxi-alquil-sulfonato de sodio, con surfactantes catiónicos del tipo sales cuaternarias de alquil amonio, preferentemente del tipo cloruro o bromuro de alquil trimetil amonio, con secuestrantes de iones divalentes, preferentemente oligómeros o copolímeros derivados del ácido itacónico y cuyo peso molecular promedio se encuentra en el intervalo de 200 a 20,000 Daltons, con geles derivados de polímeros o copolímeros seleccionados del grupo de poliacrilamidas, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, goma xantana, Poli(ácido itacónico), Poli(ácido acrílico), Poli(ácido itacónico-co-ácido acrílico), 10 Poli(itaconatos) y Poli(acrilatos). Así mismo, en la solicitud de patente se indica que las composiciones espumantes con estabilidad mejorada tienen aplicaciones en proceso de recuperación mejorada y/o aseguramiento de la producción. La solicitud de patente no hace mención a que se utilicen composiciones base de alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas, ni que las mismas tengan aplicación como 15 modificadores de la mojabilidad e inhibidores de corrosión.

En relación al uso como modificadores de la mojabilidad con aplicación en procesos de recuperación mejorada, la literatura especializada menciona que las principales familias de surfactantes que se han utilizado son: 1) Sales cuaternarias de tetralquil amonio (*Energy & Fuel* **2011, 25**, 2083-2088; Combined Surfactant-Enhanced Gravity Drainage (SEGD) of Oil and the Wettability Alteration in Carbonates: The Effect of Rock Permeability and Interfacial Tension (IFT)), 2) Alcoholes etoxilados (*Energy & Fuel* **2002, 16**, 1557-1564; An Evaluation of Spontaneous Imbibition of Water into Oil-Wet Carbonate Reservoir Cores Using a Nonionic and a Cationic Surfactant), 3) Sales 25 alcalinas de Alquil éter sulfatos (Solicitud de Patente **US 2011/0071057**; Method of Manufacture and Use of Large Hydrophobe Ether Sulfate Surfactants in Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications; *Langmuir* **2008, 24**, 14099-14107 ; Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs), 4) Alquil aril sulfonatos de sodio (Patente **US 4,836,283**, Divalent Ion 30 Tolerant Aromatic Sulfonates), 5) Interna olefin sulfonatos de sodio (SPE **115386**,

Recent Advances in Surfactant EOR), 6) Betainas (*Energy & Fuel* **2011, 25**, 2551-2558; Wettability Alteration of Clay in Solid-Stabilized Emulsions).

Asimismo, con el fin de incrementar el desempeño de los modificadores de la mojabilidad se han desarrollado formulaciones con propiedades mejoradas como las que se mencionan a continuación:

La patente **US 4270,607** (Emulsion Oil Recovery Process Usable in High Temperature, High Salinity Formations) hace mención al hecho de muchas formaciones contienen agua con alta salinidad y/o concentraciones de iones divalentes tales como calcio o magnesio, y adicionalmente tienen temperaturas que se ubican en el intervalo de 21 °C a 149 °C. Aunado a esto indica que la mayoría de los surfactantes y polímeros adecuados para generar fluidos o emulsiones usadas en operaciones de recuperación mejorada no funcionan adecuadamente en altas salinidades o altas durezas del agua, o no toleran las altas temperaturas que se encuentran en muchas formaciones. Así mismo, menciona que una emulsión viscosa que contiene un alquil aril polialcoxialquilen sulfonato soluble y/o dispersable en agua y un aditivo estabilizador de fase del tipo sulfonato del petróleo soluble y/o dispersable en agua es un fluido efectivo para inyectarse en formaciones de aceite que contienen salmueras cuya salinidad se encuentra en el intervalo de 70,000 a 220 000 ppm de sólidos totales disueltos y en donde se tiene temperaturas tan altas como 149 °C. La emulsión es una fase estable sobre un amplio intervalo de temperaturas de formaciones y valores de salinidades y durezas que se tengan en el agua.

La patente **US 6,828,281** (Surfactant Blends for Aqueous Solutions Useful for Improving Oil Recovery) ha mención a un fluido acuoso útil para la recuperación de hidrocarburos líquidos de yacimientos subterráneos y en donde el fluido acuoso está compuesto de un medio acuoso y una mezcla de surfactantes. La mezcla de surfactantes contiene al menos un surfactante sintético base poliisobutileno y un surfactante secundario seleccionado del grupo comprendido por surfactantes

sulfonados, alcoholes y surfactantes iónicos, la mezcla de surfactantes baja la tensión interfacial entre el hidrocarburo y el fluido acuoso.

La solicitud de patente **US 2009/0111717** (Enhanced Oil Recovery Surfactant Formulation and Method of Making the Same) hace mención a formulaciones para recuperación mejorada de hidrocarburo que están constituidas por: a) Un alquil aril sulfonato, b) Un olefin sulfonato isomerizado, c) Un solvente, d) un pasivador y e) Un polímero.

- 10 Por otra parte y debido al impacto que tiene el fenómeno de la mojabilidad en procesos de recuperación mejorada, a nivel internacional diferentes instituciones y compañías han trabajado en el desarrollo de nuevas estructuras químicas con propiedades mejoradas y como ejemplo se pueden citar la patente **US 7,629,299** (Process for Recovering Residual Oil Employing Alcohol Ether Sulfonates) y la
- 15 solicitud de patente **MX/a/2010/012348** (Composición Base Líquidos Zwitteriónicos Geminales como Modificadores de la Mojabilidad en Procesos de Recuperación Mejorada del Petróleo)

- En relación al uso como inhibidores de la corrosión con aplicación en procesos de explotación y transporte de hidrocarburos la literatura especializada menciona que las principales familias de productos químicos que se han utilizado son:
- 20 1) 1-heteroalquil-2-Alquil Imidazolinas (Patente **MX 254565**, Composición Inhibitoria de la Corrosión para Metales Ferrosos en Medios Ácidos; Patente **MX 260049**, Composición Inhibitoria de la Corrosión y el Ampollamiento por Hidrógeno para Metales Ferrosos
 - 25 en Medios Básicos) 2) Alquil Amido Aminas (Revista de la Sociedad Química de México **2002**, 46, 4, 335-340, Control de la Corrosión de Acero al Carbón en Ambientes de Ácido Sulfhídrico por 1-(2-Hidroxietil)-2-Alquil-Imidazolinas y sus correspondientes Precursores Amídicos; Applied Surface Science **2006**, 252, 6, 2139-2152, Surface Analysis of Inhibitor Films Formed by Imidazolines and Amides on Mild
 - 30 Steel in an Acidic Environment), 3) Polialquilen poliaminas (Patente **US 4,900,458**, Polyalkylenepolyamines as Corrosion Inhibitors; Patente **US 4,275,744**, Derivatives of

Polyalkylenepolyamines as Corrosion Inhibitors) 4) Alkoholes acetilénicos (Patente **US 5084210**, Corrosion inhibitors), 5) Alkoholes diacetilénicos (Patente **US 4,039,336**, Diacetylenic Alcohol Corrosion inhibitors), 6) Sales Cuaternarias de Amonio (Patente **US 6,521,028**, Low Hazard Corrosion Inhibitors and Cleaning Solutions Using Quaternary Ammonium Salts), 7) Bis-imidazolinas (Patente **MX 246603**, Inhibidores de la Corrosión Multifuncionales, Biodegradables y de Baja Toxicidad) y 8) Sales Bis-Cuaternarias de Amonio (Solicitud de patente **US 2006/0013798**, Bis-Quaternary Ammonium Salt Corrosión Inhibitors).

- 10 Aunado a esto y derivado del impacto que han tenido las 1-heteroalquil-2-Alquil-Imidazolinas en la industria petrolera, diversas compañías han logrado incrementar la su solubilidad en agua a través de: 1) Realizar la cuaternización de las mismas, dando origen a sales cuaternarias (Patente **US 6,475,431**, Corrosion Inhibitors with Low Environmental Toxicity), b) Introduciendo grupos etoxilos en su estructura (Patente **US 5,785,895**, Biodegradable Corrosion Inhibitors of Low Toxicity) y 3) Generando zwitterioniones a través de procesos de cuaternización (Patente **US 6,303,079**, Corrosion Inhibitor Compositions).

- 20 Asimismo, y debido al impacto que tiene el fenómeno de la corrosión en la industria petrolera cuando se tienen altas salinidades y concentraciones de iones divalentes, a nivel internacional diferentes instituciones y compañías han trabajado en el desarrollo de nuevas estructuras químicas con propiedades mejoradas y como ejemplo se pueden citar la patente **US 8,105,987** (Corrosion Inhibitors for an Aqueous Medium) y la solicitud de patente **US 2011/0138683** (Gemini Surfactants, Process of Manufacture and Use as Multifunctional Corrosion Inhibitors).

- 30 Por otra lado, la química supramolecular es la parte de la química que se encarga del estudio de sistemas que envuelven agregados de moléculas o iones que se encuentran unidos a través de interacciones no covalentes, tales como interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones de dispersión y efectos hidrofóbicos. La química supramolecular puede dividirse en dos grandes

áreas; 1) Química Hospedero-Huésped y 2) Auto-ensamblamiento. La diferencia entre estas dos grandes áreas es cuestión de tamaño y forma; donde no hay una diferencia significativa de tamaño y ninguna de las especies actúa como hospedero para la otra, la unión no covalente entre dos o más especies se denominada auto-ensamblamiento.

Desde el punto de vista energético las interacciones supramoleculares son mucho más débiles que las interacciones covalentes, las cuales se encuentran ubicadas en el intervalo energético de 150 a 450 Kj/mol para enlaces sencillos. El intervalo energético de las interacciones no covalentes se encuentra ubicado desde 2 kj/mol para interacciones de dispersión hasta 300 kj/mol para interacciones ion-ion (Tabla 1) y la suma de varias interacciones supramoleculares pueden dar origen a complejos supramoleculares altamente estables.

Tabla 1. Fuerza de Interacciones Supramoleculares

Interacción	Fuerza (Kj/mol)
Ion-ion	200-300
Ion-dipolo	50-200
Dipolo-dipolo	5-50
Puente de hidrógeno	4-120
Catión- π	5-80
π - π	0-50
Van der Waals	< 5
Hidrofóbicas	Relacionada con la energía de interacción solvente-solvente

La química computacional es una herramienta ampliamente utilizada a nivel mundial para predecir la estabilidad y estructura de sistemas químicos con potenciales propiedades mejoradas y ha encontrado aplicación a nivel industrial en el desarrollo de estudios de relación estructura-actividad cuantitativos. Dentro de los métodos

computacionales de cálculo que se han utilizado para este fin se encuentran los métodos de mecánica molecular, los métodos cuánticos, dentro de los que se tienen los métodos semiempírico y *ab initio*, y los métodos de teoría del funcional de la densidad. Como ejemplos en la literatura que demuestran el uso de la química computacional para predecir de manera precisa interacciones supramoleculares en sistemas químicos, y/o aspectos termodinámicos y cinéticos de procesos químicos se pueden citar los artículos intitulados: 1) Cornucopian Cylindrical Aggregate Morphologies from Self-Assembly of Amphiphilic Triblock Copolymer in Selective Media (*Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 21549-21555), 2) Density Functional Calculations, Synthesis, and Characterization of Two Novel Quadruple Hydrogen-Bonded Supramolecular Complexes (*Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, 108, 5258-5267), 3) Strong Decrease of the Benzene-Ammonium Ion Interaction upon Complexation with a Carboxylate Anion (*Journal of American Chemical Society*, **1999**, 121, 2303-2306).

Es importante resaltar que, en ninguna de las referencias mencionadas se habla acerca de la obtención y uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión que controlen la canalización de fluidos en yacimientos carbonatados naturalmente fracturados, alteren la mojabilidad de la roca de forma favorable en procesos de recuperación mejorada de aceite crudo y controlen problemas de corrosión uniforme que se presentan en aparejos de producción bajo condiciones de alta temperatura y ultra alta salinidad; mediante el efecto sinérgico derivado de la interacción supramolecular de alquil amido propil hidroxisultainas o alquil amino hidroxisultainas con alquil hidroxi sulfonatos de sodio y alfa olefín sulfonatos de sodio; y que hasta donde es de nuestro conocimiento, es la primera vez a nivel mundial que se desarrollan complejos supramoleculares con las propiedades multifuncionales mencionadas. Así mismo, los complejos supramoleculares objetos de la presente invención generan espumas que muestran estabildades superiores con respecto a la generada por productos que se utilizan actualmente a nivel mundial para este fin.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS DE LA INVENCION

A continuación se describe brevemente lo contenido en las figuras de la presente invención:

Figura 1. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de la coco amido propil hidrosultaína.

Figura 2. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de la coco amido propil hidrosultaína.

Figura 3. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de la mezcla del 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio.

10 **Figura 4.** Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de la mezcla del 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio.

Figura 5. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19.

15 **Figura 6.** Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19.

Figura 7. Espectro de Infrarrojo de la coco amido propil hidroxisultaina.

Figura 8. Espectro de Infrarrojo del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19.

20 **Figura 9.** Sistema utilizado en pruebas de generación de espuma que consta de las siguientes partes: cilindro de gas (**TG-1**), tubo espumómetro (**EPM-1**), lanza acoplada a difusor de 0.5μ (**DF-1**), flujómetro con una capacidad de 0 a $150\text{ cm}^3/\text{min}$. (**R-1**), baño térmico con recirculación (**BTR-1**), arreglo de válvulas para controlar el flujo de gas (**VR-1**, **VP-1**, **VP-2**, **VR-2**, **VP-3**, **VP-4**), indicadores de temperatura y presión (**T-1**, **P-1** y **P2**).

25 **Figura 10.** Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm^2 y 70°C en función del tiempo, preparada con salmuera descrita en el ejemplo 23 al 0.2 % en peso de los complejos supramoleculares descritos en los ejemplo 19, 20 y 21.

30 **Figura 11.** Comportamiento de las estabilidades de las espumas a 1 kg/cm^2 y 70°C en función del tiempo, preparadas con salmuera descrita en el ejemplo 23 al 0.2 % en peso de la coco amido propil hidroxisultaina, de la mezcla del 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, de los complejos

supramoleculares descritos en la patente mexicana MX 297297 y del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19.

5 **Figura 12.** Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm^2 y 70°C en función del tiempo, preparada con salmuera descrita en el ejemplo 23 al 0.2 % en peso de las formulaciones 1, 2, 3 y 4.

Figura 13. Comportamiento de las estabilidades de la espumas a 1 kg/cm^2 y 70°C en función del tiempo, preparadas con las salmueras 2, 3 y 4 descritas en el ejemplo 27 y el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19.

10 **Figura 14.** Comportamiento de las estabilidades de la espumas a 1 kg/cm^2 y 70°C en función del tiempo, preparadas con la salmuera 4 descrita en el ejemplo 27 y utilizando como gases nitrógeno, dióxido de carbono y metano.

15 **Figura 15.** Equipo para evaluación de la estabilidad de espuma a condiciones de alta presión y alta temperatura, donde: 1) Controlador de temperatura, 2) RPI (Regulador de presión inversa, 3) Mirilla, 4) Filtro , 5) Cilindros de transferencia, 6) Bombas de inyección y 7) Válvulas.

20 **Figura 16.** Secuencia de imágenes de la estabilidad de espuma para el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 utilizando la salmuera 4 cuya composición se describe en el ejemplo 27 a condiciones de alta presión y alta temperatura, donde: 1) Al inicio de la prueba, 2) 1hr., 3) 18 hrs., 4) 24 hrs., 5) 36 hrs., 6) 72 hrs., 7) 154 hrs. y 8) 168 hrs.

Figura 17. Comportamiento de la estabilidad de la espuma del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 a 3500psi y 150°C en función del tiempo, preparada con la salmuera 4 descrita en el ejemplo 27.

25 **Figura 18.** Gráfica de velocidad de corte contra esfuerzo cortante para el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 a 3500psi y 150°C .

Figura 19. Gráfica de velocidad de corte contra esfuerzo cortante para el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 a 3500psi y 150°C .

Figura 20. Ángulo de contacto al inicio de la formación de la primera gota a diferentes concentraciones del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19.

30 **Figura 21.** Ángulo de contacto justo antes del desprendimiento de la gota de aceite a diferentes concentraciones del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19.

Figura 22. Secuencia de fotografías del desprendimiento de gotas de aceite a diferentes concentraciones del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19.

Figura 23. Celda Amott que contiene padecería de roca tipo dolomía y al complejo supramolecular derivado del ejemplo 19.

5 **Figura 24.** a) Núcleo de caliza impregnado de aceite dentro de celda amott a 80°C y presión atmosférica y b) Recuperación de aceite en celda Amott a 80°C y presión atmosférica.

10 **Figura 25.** Reactor vidriado utilizado para proceso de imbibición a altas temperaturas, donde: a) Recirculador para calentamiento, b) Manómetro, c) Válvula de seguridad d) Entrada de gas, e) Recipiente de vidrio y f) soporte del reactor.

Figura 26. Sistema de imbibición a alta temperatura con el complejo supramolecular derivado del ejemplo 19, donde: a) Núcleo de caliza impregnado de aceite crudo, b) Núcleo de caliza impregnado del aceite al inicio de la prueba y c) Núcleo de caliza impregnado de aceite y recuperación del aceite.

15 **Figura 27.** Núcleo de caliza impregnado de aceite sometido a alta temperatura con salmuera aditivada con el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 donde, A) Formación de la primera gota de aceite y b) desprendimiento de la primera gota de aceite a 150°C.

20 **Figura 28.** Núcleos de caliza, donde: a) Núcleo de caliza antes de impregnar con aceite y b) núcleo de caliza sometido a impregnación con aceite crudo.

25 **Figura 29.** Sistema de imbibición a alta temperatura con imágenes de núcleos con medidas e impregnado con aceite crudo sometido a una salmuera aditivada con complejo supramolecular descrito del ejemplo 19, así como una secuencia de imágenes de la recuperación de aceite en el sistema de imbibición a alta temperatura para el complejo supramolecular descrito del ejemplo 19.

Figura 30. Gráfica del comportamiento de la velocidad de corte contra viscosidad para el aceite crudo y el aceite crudo aditivado con el complejo supramolecular derivado del ejemplo 19 a una temperatura de 25°C.

30 **Figura 31.** Gráfica del comportamiento de la velocidad de corte contra viscosidad para el aceite crudo y el aceite crudo aditivado con el complejo supramolecular derivado del ejemplo 19 a una temperatura de 40°C.

Figura 32. Apariencia de los cupones metálicos utilizados en la prueba de la rueda dinámica, donde: 1) Referencia, 2) Complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 y 3) Formulación 3 descrita en el ejemplo 23.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con el efecto sinérgico derivado de la interacción supramolecular de alquil amido propil hidroxisultainas o alquil amino hidroxisultainas con alquil hidroxisulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio y su aplicación en el desarrollo de composiciones espumantes con estabilidad mejorada que controlan la canalización de fluidos en yacimientos naturalmente fracturados carbonatados con condiciones de ultra alta salinidad y alta temperatura, alteran la mojabilidad de la roca de forma favorable en procesos de recuperación mejorada de aceite crudo y controlan problemas de corrosión uniforme que se presentan en aparejos de producción.

Los complejos supramoleculares desarrollados superan ampliamente en desempeño como agentes espumantes y modificadores de la mojabilidad a surfactantes comerciales. Los complejos supramoleculares base alquenil sulfonatos de sodio, alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas se caracterizan por ser tolerantes a salmueras con altas concentraciones de iones divalentes tales como calcio, magnesio, estroncio y bario y en que para su aplicación al yacimiento se puede utilizar como medio de transporte agua de mar y/o agua congénita característica del yacimiento.

Para el desarrollo de la presente invención se siguió un procedimiento que consta de las siguientes etapas: 1) Diseño molecular a través de química computacional, 2) Síntesis de complejos supramoleculares, 3) Caracterización espectroscópica de los complejos supramoleculares y 4) Evaluación experimental de las propiedades espumantes, modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión. La selección de la presente metodología se fundamenta en el hecho de que el punto clave para resolver la problemática de desarrollar agentes espumantes con

propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión tolerantes altas salinidades y concentraciones de iones divalentes y capaces de soportar condiciones de altas temperaturas y presiones es el entendimiento a nivel molecular de: 1) Como controlar la reacción de intercambio iónico entre el agente espumante y los iones divalentes presentes en el agua de inyección y/o en la salmuera de la formación; 2) Como generar pares dipolo dipolo entre el agente con propiedades modificadoras de la mojabilidad y los compuestos polares presentes en el hidrocarburo, y que los mismos sean capaces de alterar la mojabilidad de rocas carbonatadas de mojable al aceite a mojable al agua y 3) Como generar películas estable, derivado de la interacción entre el inhibidor de la corrosión y las superficies corroídas que están presentes en los aparejos de producción típicos de la industria petrolera.

1) DISEÑO MOLECULAR A TRAVÉS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL. Con fines de clarificación y antes de entrar en detalles, conviene mencionar que lo que se emplea hoy en día como primera etapa de todo proceso que involucra el desarrollo de productos químicos con aplicación a nivel industrial es el diseño a través de química computacional de las moléculas o complejos supramoleculares que tendrán la potencial capacidad de resolver la problemática en cuestión. Tal diseño molecular tiene como objetivo el direccionar de manera sistemática los esfuerzos encaminados a la síntesis de nuevas moléculas o nuevos complejos supramoleculares con propiedades mejoradas.

Una vez establecido lo anterior, lo primero en determinar en el diseño molecular es como controlar la reacción de intercambio iónico entre el agente espumante y los iones divalentes presentes en el agua de inyección y/o en la salmuera de la formación y. la primera premisa a considerar estriba en el hecho de que para que se lleve a cabo el fenómeno de espumación es necesario que esté presente en el agente espumante al menos un átomo de sodio o potasio y que dicho átomo monovalente es sustituido en agente espumantes tradicionales por iones divalentes, debido a que el proceso se ve favorecido termodinámicamente y cinéticamente acelerado conforme se incrementa la

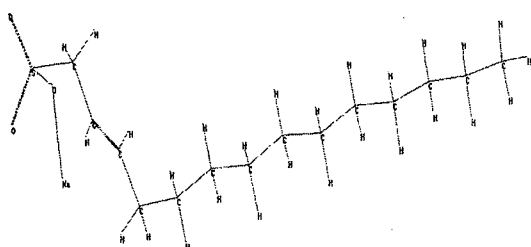
temperatura a la cual se encuentra el sistema (Patente Mexicana MX 297297, Composición Espumante para Alta Temperatura y Salinidad), por lo que sería necesario encontrar una forma de encapsular a los átomos de sodio o potasio a través de química supramolecular. Aunado a esto, se tiene documentado en la literatura especializada que el grupo sulfonato es tolerante a altas salinidades y concentraciones de iones divalentes disueltos; por lo cual está presente en una amplia gama de productos con propiedades antiincrustantes (Patente US 5,092,404, Polyvinyl Sulfonate Scale Inhibitor; Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50, 5852-5861, Effect of Various Cations on the Formation of Calcium Carbonate and Barium Sulfate Scale with and without Scale Inhibitors), por lo que como segunda premisa se puede considerar que la presencia del grupo sulfonato en los agentes espumantes les conferirá tolerancia a altas salinidades y concentraciones de iones divalentes. Así mismo, se encuentra documentado que en química supramolecular los procesos de autoensamblamiento pueden dar lugar a cavidades moleculares, las cuales en función de su estructura pueden ser capaces de comportarse como receptores y generar complejos de inclusión (Inorganic Chemistry, 2006, 45, 2553-2561, Boron Macrocycles Having a Calix-Like Shape. Synthesis, Characterization, X-ray Analysis, and Inclusion Properties; Chemical Communications. 2004, 24, 2834,2835, Boron-Nitrogen Macrocycles: A New Generation of calix[3]arenes), por lo que como tercera premisa se puede considerar que la interacción supramolecular de alquil amido propil hidroxisultainas o alquil amino hidroxisultainas con alquil hidrox sulfonatos de sodio y alfa olefín sulfonatos de sodio dará origen a nanocavidades, las cuales en un medio acuoso se comportaran como receptores moleculares que atrapan gas y forman complejos de inclusión caracterizados por el hecho de que en su parte polar los átomos de sodio o potasio provenientes del alquil hidrox sulfonato de sodio y/o del alquenil sulfonato de sodio están encapsulados y por ende los mismos podrán ser utilizados como agentes espumantes de alto desempeño en condiciones de alta salinidad, altas concentraciones de iones divalentes y altas temperaturas.

Con el fin de demostrar las premisas anteriores se realizaron cálculos teóricos en donde se simula el proceso de autoensamblamiento entre diversas alquil amido propil

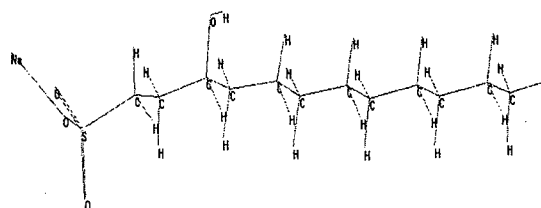
hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxi sulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio y los resultados obtenidos de los mismos se describen en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

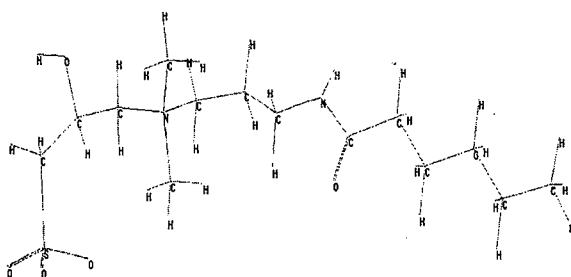
A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipírico MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría de los compuestos *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **1**, 3-hidroxidodecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidroxi sulfonato de sodio) **2** y pentil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido propil hidroxisultaina) **3**, así como la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los tres compuestos mencionados en relaciones moleculares 1:1:2 **4** (6).



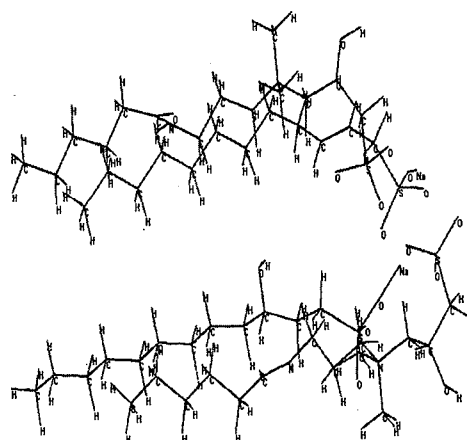
1



2



3



4

(6)

22

Los resultados energéticos, las distancias de enlaces más relevantes y las cargas atómicas de Mulliken principales para los compuestos mencionados y el complejo supramolecular correspondiente se muestran en las Tablas 2, 3 y 4 respectivamente.

Tabla 2. Energía de los compuestos **1**, **2** y **3** y del complejo supramolecular **4** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
1	-292,032.617	
2	-325,951.549	
3	-427,489.552	
4	-1,473,226.736	-263.466

Donde:

1 = *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio

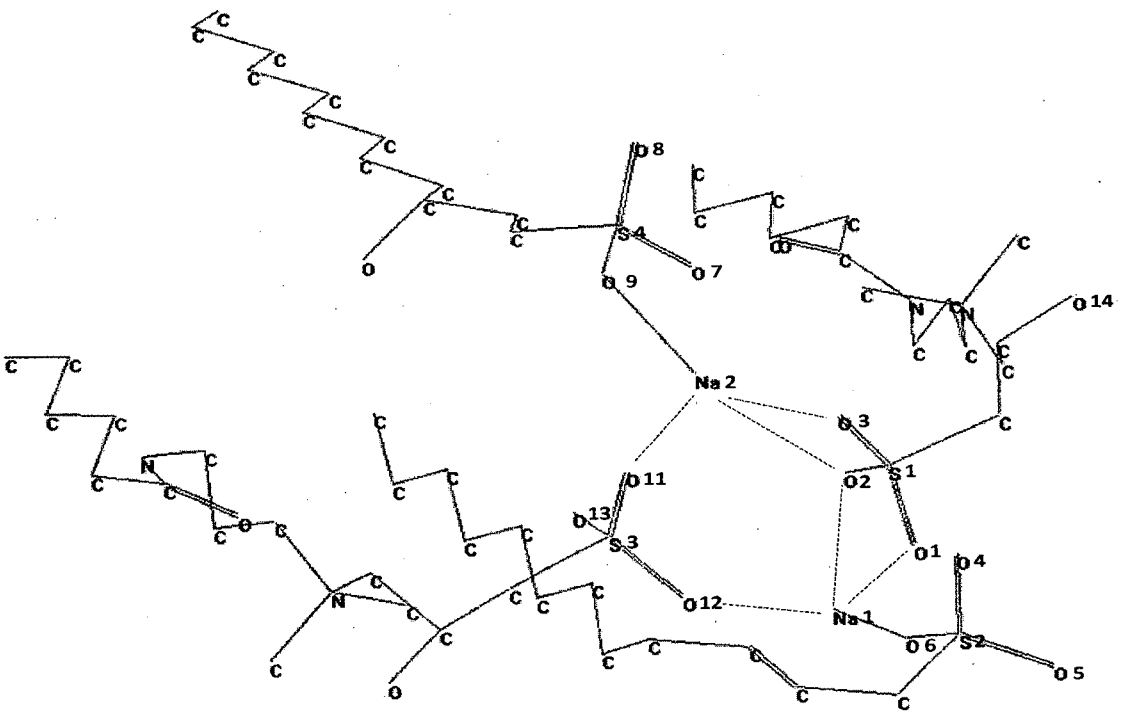
2 = 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio

3 = pentil-amido-propil-hidroxisultaina

4 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-dodec-2-eno-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio y pentil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

El análisis de los resultados de la Tabla 2 muestra que la formación del complejo supramolecular **4** a partir de la interacción molecular 1:1:2 de los compuestos **1**, **2** y **3** se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -263.340 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y/o una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

Tabla 3. Distancias de enlace principales en los compuestos 1, 2, 3 y en el complejo supramolecular 4.

*Modelo molecular del complejo supramolecular				
				
4				
Enlace o interacción	Distancia de enlace en el compuesto o complejo (Å)			
	1	2	3	4
O1...Na1				2.520
O2...Na1				2.407
O2...Na2				3.672
O3...Na2				2.247
O6...Na1	2.314			2.144
O9...Na2		2.245		2.330
O11...Na2				2.244
O12...Na1				2.270
S1-O1			1.505	1.522
S1-O2			1.510	1.530
S1-O3			1.517	1.525
S2-O4	1.495			1.515
S2-O5	1.540			1.508
S2-O6	1.540			1.535
S3-O11			1.505	1.522
S3-O12			1.510	1.523
S3-O13			1.517	1.509
S4-O7		1.545		1.534
S4-O8		1.501		1.506
S4-O9		1.547		1.535

* Los átomos de hidrógeno fueron removidos para una mejor visualización

El análisis de los resultados de la Tabla 3 muestra que las distancias de **2.520**, **2.407**, **3.672**, **2.247**, **2.244** y **2.270** Å para las interacciones **O1...Na1**, **O2...Na1**, **O2...Na2**, **O3...Na2**, **O11...Na2** y **O12...Na1** son menores que la suma de Radios de Van der

Waals de los átomos de oxígeno (Radio de Van der Waals de 1.52 Å) y sodio (Radio de Van der Waals de 2.27 Å) y son típicas de estructuras que contienen enlaces de coordinación **Na-O** y grupos sulfonatos (*Crystal Growth & Design* **2006**, 6[2], 514-518).

Así mismo, en el complejo supramolecular **4** se observa la presencia de una nanocavida, la cual podría actuar como receptora de gas y dar origen a complejos de inclusión que en medios acuosos se comportarían como agentes espumantes. Aunado a esto, se observa que en dicho complejo **4** los átomos de sodio han sido encapsulados, por lo cual los nuevos agentes espumantes deben de ser tolerantes a salmueras que contengas altas cantidades de iones divalentes y a altas temperaturas.

El análisis de los resultados de la Tabla 4 muestra que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na1** del complejo supramolecular **4** se reduce en 0.136 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **1**, mientras que las cargas atómicas de los átomos de Oxígeno **O1**, **O2** y **O12** sufren un decremento de 0.104, 0.126 y 0.103 unidades, con respecto a la pentil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina); este cambio significativo en las cargas atómicas de Mulliken

confirma que en el complejo supramolecular **4**, el átomo de sodio **Na1** está coordinado con los átomos de oxígeno **O1**, **O2** y **O12** y encapsulado entre las dos moléculas de pentil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **3** y la molécula del *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **1**. Así mismo, los resultados de la Tabla 3 muestran que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na2** del complejo supramolecular **4** se reduce en 0.301 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidroxi sulfonato de sodio) **2**, mientras que las cargas atómicas de los átomos de Oxígeno **O2**, **O3** y **O11** sufren un decremento de 0.126, 0.086 y 0.077 unidades, con respecto a la pentil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido propil hidroxisultaina) **3**; este cambio significativo en las cargas atómicas de Mulliken confirma que en el

complejo supramolecular **4**, el átomo de sodio **Na2** está coordinado

con los átomos de oxígeno **O2**, **O3** y **O11** y encapsulado entre las dos moléculas de pentil amido propilhidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **3** y la molécula del hidroxidodecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidroxisulfonato de sodio) **2**. Aunado los resultados de la tabla 4 confirman que en el complejo supramolecular **4** se tiene la presencia de una nanocavidad, la cual podría actuar como receptora de gas y dar origen a complejos de inclusión que en medios acuosos se comportarían como agentes espumantes.

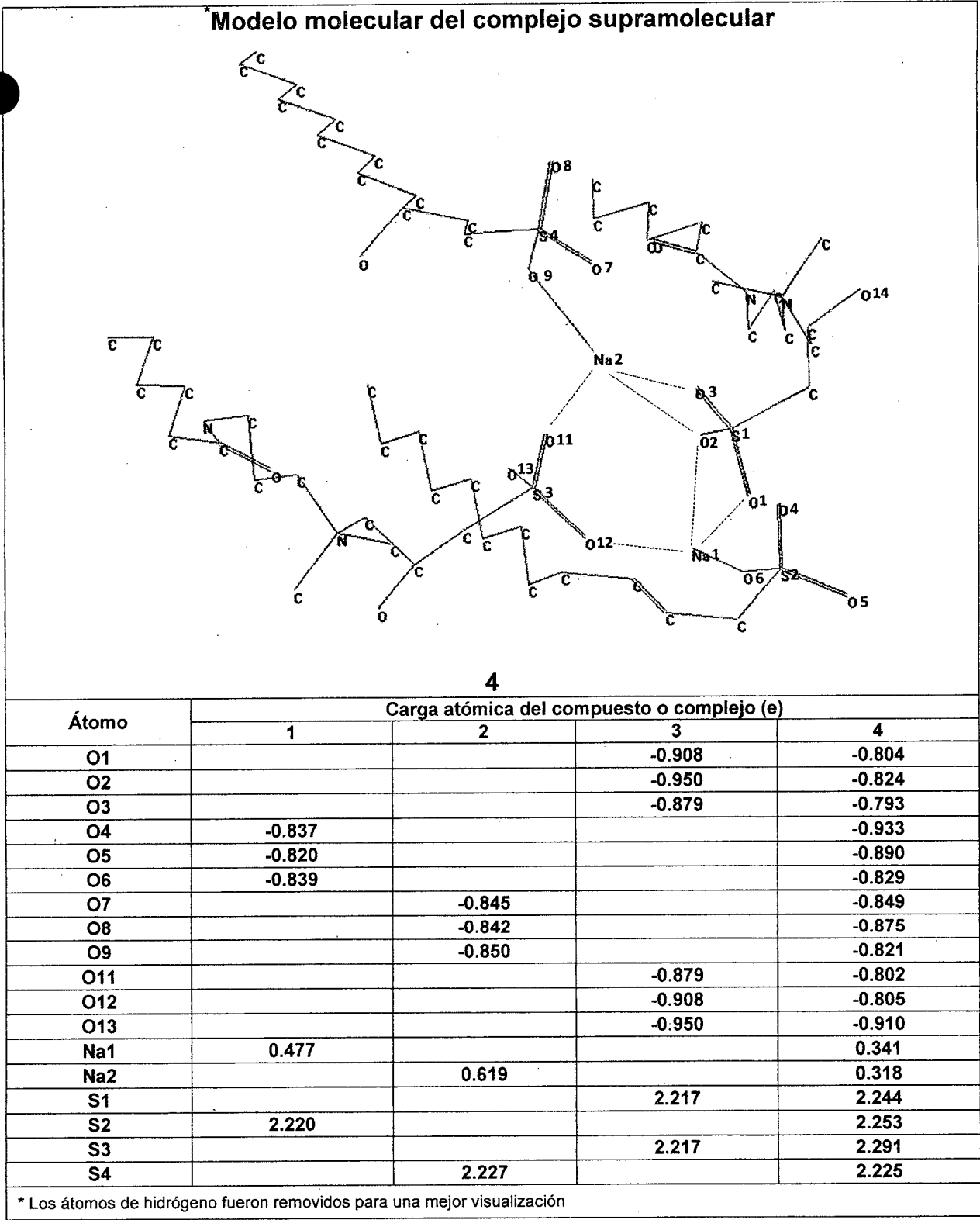
Ejemplo 2

A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semiempírico MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría de los compuestos *trans*-tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **5**, 3-hidroxitetradecil-1-sulfonato de sodio **6** (hidroxialquil sulfonato de sodio) y undecilamido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **7**, así como la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los tres compuestos mencionados en relaciones moleculares 1:1:2 **8** (7).

Los resultados energéticos, las distancias de enlaces más relevantes y las cargas atómicas de Mulliken principales para los compuestos mencionados y el complejo supramolecular correspondiente se muestran en las tablas 5, 6 y 7 respectivamente.

El análisis de los resultados de la Tabla 5 muestra que la formación del complejo supramolecular **8** a partir de la interacción molecular 1:1:2 de los compuestos **5**, **6** y **7** se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -264.160 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y/o una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

Tabla 4. Cargas atómicas de Mulliken de los compuestos **1**, **2**, **3** y del complejo supramolecular **4**.



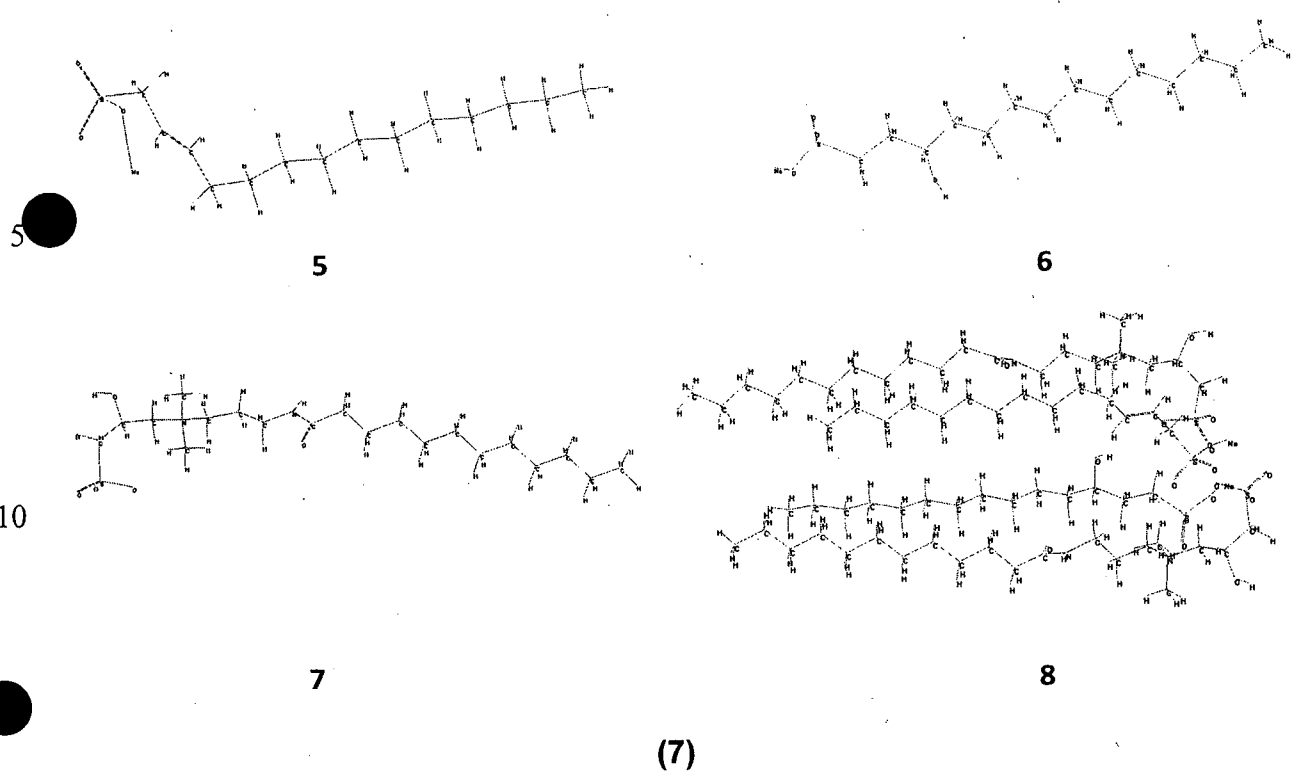


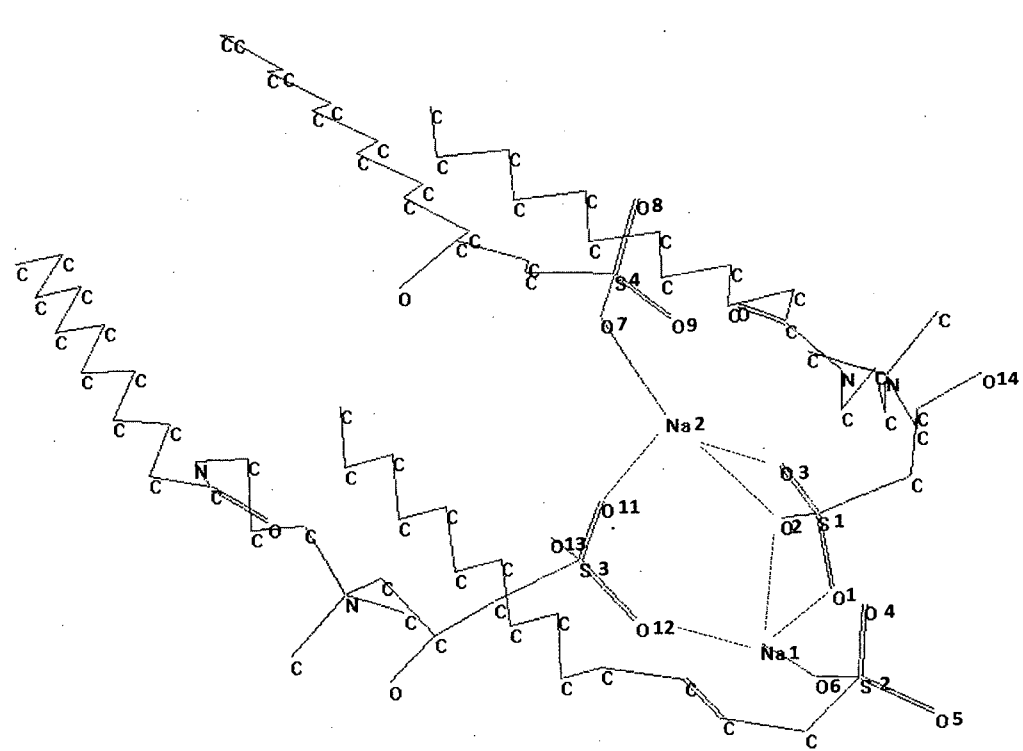
Tabla 5. Energía de los compuestos **5**, **6** y **7** y del complejo supramolecular **8** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d.

Compuesto o Complejo	método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
5	-322,083.2158	
6	-355,986.611	
7	-517,854.9422	
8	-1,714,043.871	-264.160

Donde:

- 5** = *trans*-tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio
- 6** = 3-hidroxi-tetradecil-1-sulfonato de sodio
- 7** = undecil-amido-propil-hidroxisultaina
- 8** = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-tetradecil-1-sulfonato de sodio y undecil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

Tabla 6. Distancias de enlace principales en los compuestos 5, 6, 7 y en el complejo supramolecular 8.

*Modelo molecular del complejo supramolecular 8				
				
Enlace o interacción.	Distancia de enlace en el compuesto o complejo (Å)			
	5	6	7	8
O1...Na1				2.519
O2...Na1				2.407
O2...Na2				3.681
O3...Na2				2.247
O6...Na1	2.312			2.144
O7...Na2		2.245		2.328
O11...Na2				2.243
O12...Na1				2.273
S1-O1			1.505	1.522
S1-O2			1.517	1.523
S1-O3			1.525	1.525
S2-O4	1.495			1.515
S2-O5	1.541			1.508
S2-O6	1.540			1.535
S3-O11			1.525	1.526
S3-O12			1.517	1.523
S3-O13			1.505	1.509
S4-O7		1.547		1.535
S4-O8		1.501		1.506
S4-O9		1.545		1.534
* Los átomos de hidrógeno fueron removidos para una mejor visualización				

El análisis de los resultados de la Tabla 6 muestra que las distancias de **2.519, 2.407, 3.681, 2.247, 2.243 y 2.273 Å** para las interacciones **O1...Na1, O2...Na1, O2...Na2, O3...Na2, O11...Na2 y O12...Na1** son menores que la suma de Radios de Van der Waals de los átomos de oxígeno (Radio de Van der Waals de 1.52 Å) y sodio (Radio de Van der Waals de 2.27 Å) y son típicas de estructuras que contienen enlaces de coordinación **Na-O** y grupos sulfonatos (*Crystal Growth & Design* **2006**, 6[2], 514-518). Así mismo, como en el modelo molecular del complejo **4**, en el complejo supramolecular **8** se observa la presencia de una nanocavida y que los átomos de sodio han sido encapsulados, por lo cual los nuevos agentes espumantes deben de ser tolerantes a salmueras que contengan altas cantidades de iones divalentes y a altas temperaturas.

El análisis de los resultados de la Tabla 7 muestra que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na1** del complejo supramolecular **8** se reduce en 0.136 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto *trans*-tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio (olefín sulfonato de sodio) **5**, mientras que las cargas atómicas de los átomos de Oxígeno **O1, O2 y O12** sufren un decremento de 0.104, 0.127 y 0.145 unidades, con respecto a la undecil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina); este cambio significativo en las cargas atómicas de Mulliken confirma que en el complejo supramolecular **8**, el átomo de sodio **Na1** está coordinado con los átomos de oxígeno **O1, O2 y O12** y encapsulado entre las dos moléculas de undecil -amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **7** y la molécula del *trans*-tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **5**. Así mismo, los resultados de la Tabla 7 muestran que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na2** del complejo supramolecular **8** se reduce en 0.301 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto 3-hidroxi-tetradecil -1-sulfonato de sodio (hidroxi alquil sulfonato de sodio) **6**, mientras que las cargas atómicas de los átomos de Oxígeno **O2, O3 y O11** sufren un decremento de 0.127, 0.086 y 0.077 unidades, con respecto a la undecil -amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido propil hidroxisultaina) **7**; este cambio significativo en las cargas atómicas de Mulliken confirma que en el complejo supramolecular **8**, el átomo de sodio **Na2** está

coordinado con los átomos de oxígeno **O2**, **O3** y **O11** y encapsulado entre las dos moléculas de undecil -amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **7** y la molécula del hidroxil- tetradecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidroxil sulfonato de sodio)

5 **6**. Aunado los resultados de la Tabla.7 confirman que en el complejo supramolecular **8** se tiene la presencia de una nanocavidad, la cual podría actuar como receptora de gas y dar origen a complejos de inclusión que en medios acuosos se comportarían como agentes espumantes.

Ejemplo 3

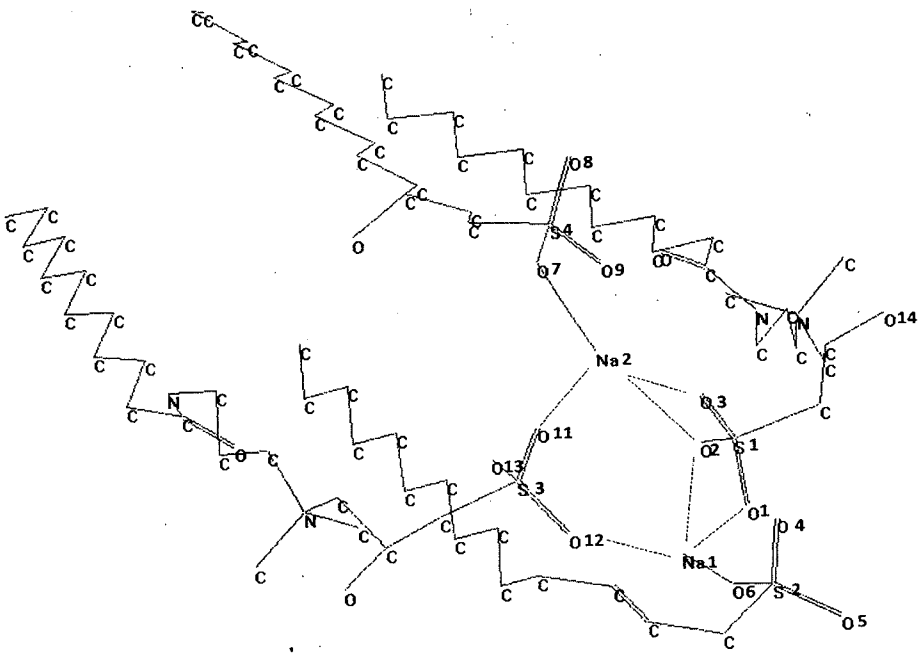
10 A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipirico MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría de los compuestos *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **9**, 3-hidroxil-dodecil-1-sulfonato de sodio **10** (alquil hidroxil sulfonato de sodio) y pentil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **11**, así como la geometría del complejo
15 supramolecular derivado de la interacción de los tres compuestos mencionados en relaciones moleculares 1:1:1 **12** (8).

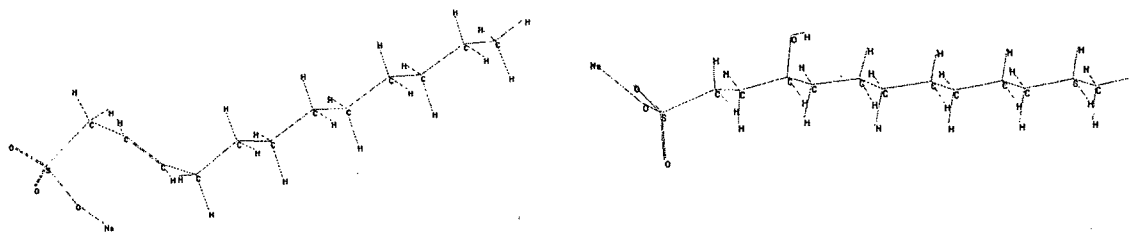
Los resultados energéticos, las distancias de enlaces más relevantes y las cargas atómicas de Mulliken principales para los compuestos mencionados y el complejo
20 supramolecular correspondiente se muestran en las tablas 8, 9 y 10 respectivamente.

El análisis de los resultados de la Tabla 8 muestra que la formación del complejo supramolecular **12** a partir de la interacción molecular 1:1:1 de los compuestos **9**, **10** y **11** se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo,
25 la energía de interacción de -201.987 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y/o una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

30

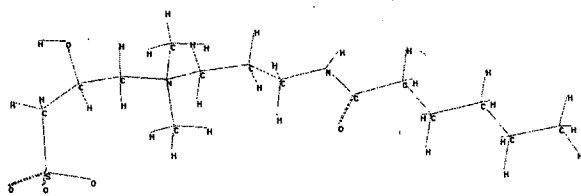
Tabla 7. Cargas atómicas de Mulliken principales en los compuestos 5, 6, 7 y en el complejo supramolecular 8.

*Modelo molecular del complejo supramolecular				
				
Átomo	Carga atómica en el compuesto o complejo (e)			
	5	6	7	8
O1			-0.907	-0.803
O2			-0.951	-0.824
O3			-0.879	-0.793
O4	-0.819			-0.933
O5	-0.838			-0.890
O6	-0.839			-0.829
O7		-0.849		-0.822
O8		-0.843		-0.875
O9		-0.846		-0.849
O11			-0.879	-0.802
O12			-0.951	-0.806
O13			-0.907	-0.910
Na1	0.477			0.341
Na2		0.618		0.317
S1			2.218	2.244
S2	2.220			2.253
S3			2.218	2.291
S4		2.226		2.225
* Los átomos de hidrógeno fueron removidos para una mejor visualización.				

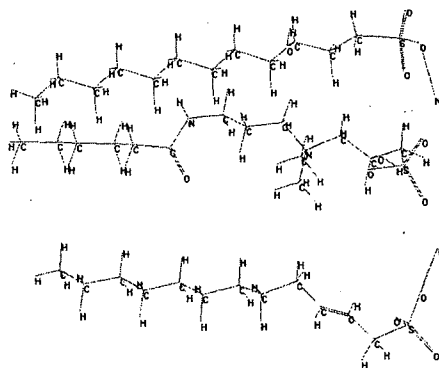


9

10



11



12

(8)

Tabla 8. Energía de los compuestos 9, 10 y 11 y del complejo supramolecular 12 obtenidos con el método semiempírico MNDO/d.

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
9	-291893.0889	
10	-325795.815	
11	-427285.3045	
12	-1045675.705	-201.987

Donde:

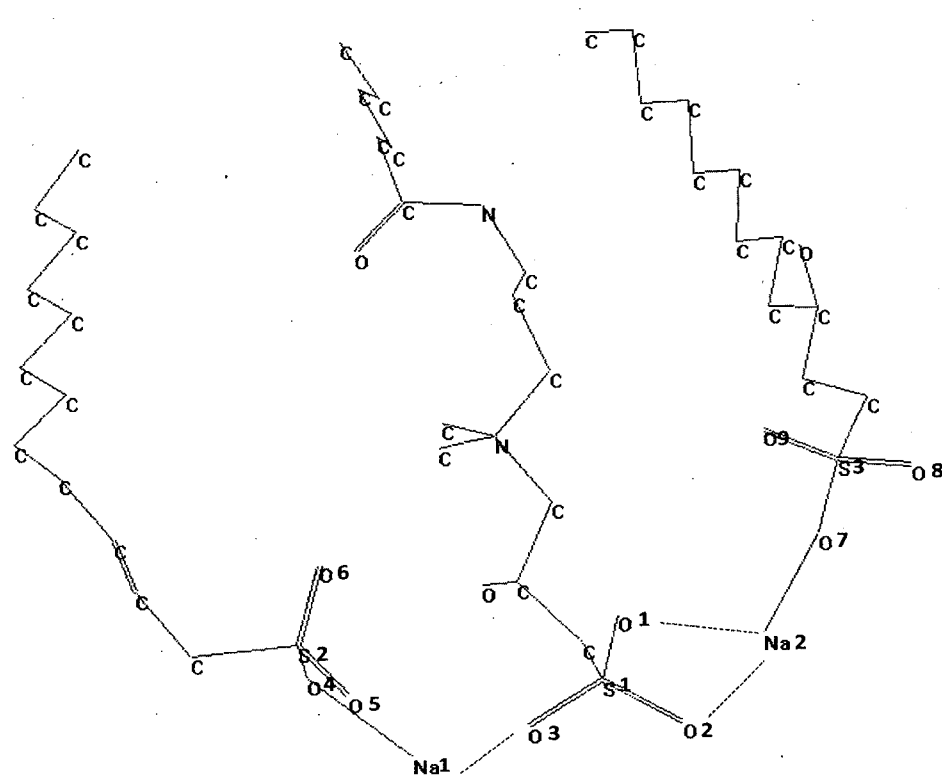
9 = *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio

10 = 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio

11 = pentil-amido-propil-hidroxisultaina

12 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio y pentil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:1.

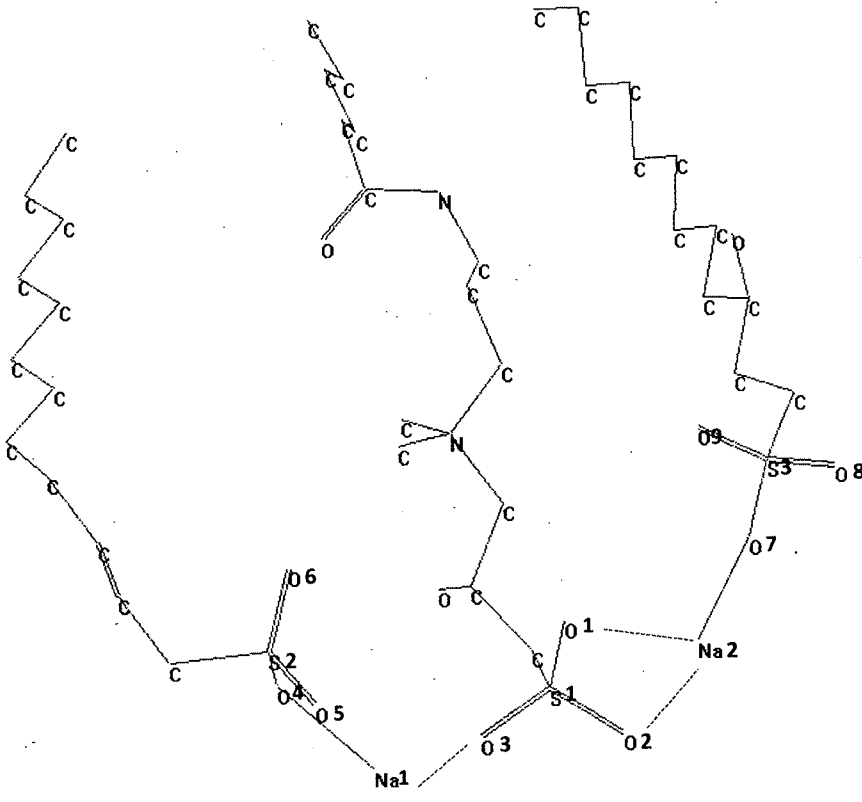
Tabla 9. Distancias de enlace principales en los compuestos **9**, **10**, **11** y en el complejo supramolecular **12**.

*Modelo molecular del complejo supramolecular				
				
12				
Enlace o interacción	Distancia de enlace en el compuesto o complejo (Å)			
	9	10	11	12
O1...Na2				2.414
O2...Na2				2.377
O3...Na1		2.245		2.163
O4...Na1				2.357
O7...Na2	2.314			2.090
S1-O1			1.505	1.526
S1-O2			1.517	1.526
S1-O3			1.525	1.525
S2-O4	1.495			1.541
S2-O5	1.540			1.539
S2-O6	1.540			1.507
S3-O7		1.545		1.542
S3-O8		1.501		1.506
S3-O9		1.547		1.515
* Los átomos de hidrógeno fueron removidos para una mejor visualización.				

El análisis de los resultados de la Tabla 9 muestra que las distancias de **2.414**, **2.377** y **2.163 Å** para las interacciones **O1...Na2**, **O2...Na2** y **O3...Na1**, son menores que la suma de Radios de Van der Waals de los átomos de oxígeno (Radio de Van der Waals de 1.52 Å) y sodio (Radio de Van der Waals de 2.27 Å) y son típicas de estructuras que contienen enlaces de coordinación **Na-O** y grupos sulfonatos (*Crystal Growth & Design* **2006**, 6[2], 514-518). Así mismo, en el complejo supramolecular **12** se observa que los átomos de sodio han sido encapsulados, por lo cual los nuevos agentes espumantes deben de ser tolerantes a salmueras que contengan altas cantidades de iones divalentes y a altas temperaturas, aunado al hecho de que para generar nanocavidades se requeriría de un proceso de dimerización del complejo supramolecular **12**.

El análisis de los resultados de la Tabla 10 muestra que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na1** del complejo supramolecular **12** se reduce en 0.019 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto *trans*- dodec - 2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **9**, mientras que la carga atómica del átomo de Oxígeno **O3** sufre un decremento de 0.073 unidades, con respecto a la pentil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **11**; este cambio significativo en la carga atómicas de Mulliken confirma que en el complejo supramolecular **12**, el átomo de sodio **Na1** está coordinado con el átomo de oxígeno **O3**. Así mismo, los resultados de la Tabla 10 muestran que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na2** del complejo supramolecular **12** se reduce en 0.152 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio (hidroxi alquil sulfonato de sodio) **10**, mientras que las cargas atómicas de los átomos de Oxígeno **O1** y **O2** sufren un decremento de 0.092 y 0.144 unidades, con respecto a la pentil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido propil hidroxisultaina) **11**; este cambio significativo en las cargas atómicas de Mulliken confirma que en el complejo supramolecular **8**, el átomo de sodio **Na2** está coordinado con los átomos de oxígeno **O1** y **O2**. Así mismo, en el complejo supramolecular **12** se confirma el hecho de que para generar nanocavidades se requeriría de un proceso de dimerización del mismo complejo supramolecular **12**.

Tabla 10. Cargas atómicas de Mulliken principales en los compuestos 9, 10, 11 y en el complejo supramolecular 12.

*Modelo molecular del complejo supramolecular				
				
12				
Átomo	Carga atómica en el compuesto o complejo (e)			
	9	10	11	12
O1			-0.908	-0.816
O2			-0.950	-0.806
O3			-0.879	-0.806
O4	-0.837			-0.856
O5	-0.820			-0.830
O6	-0.839			-0.880
O7		-0.845		-0.847
O8		-0.842		-0.877
O9		-0.850		-0.931
Na1	0.477			0.458
Na2		0.619		0.467
S1			2.217	2.258
S2	2.220			2.223
S3		2.227		2.258
* Los átomos de hidrógeno fueron removidos para una mejor visualización.				

Ejemplo 4

A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipiríco MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría de los compuestos *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **13**, 3-hidroxidodecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidroxi sulfonato de sodio) **14** y pentil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **15**, así como la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los tres compuestos mencionados en relaciones moleculares 1:1:2 **16** (9).

10

15

13

14

20

15

16

(9)

Los resultados energéticos, las distancias de enlaces más relevantes y las cargas atómicas de Mulliken principales para los compuestos mencionados y el complejo supramolecular correspondiente se muestran en las Tablas 11, 12 y 13 respectivamente.

Tabla 11. Energía de los compuestos **13**, **14** y **15** y del complejo supramolecular **16** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
13	-292,043.925	
14	-325,951.549	
15	-427,489.552	
16	-1,473,273.901	-299.323

Donde:

13 = *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio

14 = 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio

15 = pentil-amido-propil-hidroxisultaina

16 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio y pentil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

El análisis de los resultados de la Tabla 11 muestra que la formación del complejo supramolecular **16** a partir de la interacción molecular 1:1:2 de los compuestos **13**, **14** y **15** se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -299.323 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y/o una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

El análisis de los resultados de la Tabla 12 muestra que las distancias de **2.247**, **2.235**, **2.214** y **2.178** Å para las interacciones **O1...Na1**, **O3...Na2**, **O11...Na2** y **O12...Na1** son menores que la suma de Radios de Van der Waals de los átomos de oxígeno (Radio de Van der Waals de 1.52 Å) y sodio (Radio de Van der Waals de 2.27 Å) y son típicas de estructuras que contienen enlaces de coordinación **Na-O** y grupos sulfonatos (*Crystal Growth & Design* **2006**, 6[2], 514-518).

Asimismo, en el complejo supramolecular **16** se observa la presencia de una nanocavida, la cual podría actuar como receptora de gas y dar origen a complejos de inclusión que en medios acuosos se comportarían como agentes espumantes. Aunado

esto, se observa que en dicho complejo **16** los átomos de sodio han sido encapsulados, por lo cual los nuevos agentes espumantes deben de ser tolerantes a salmueras que contengan altas cantidades de iones divalentes y a altas temperaturas.

El análisis de los resultados de la Tabla 13 muestra que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na1** del complejo supramolecular **16** se reduce en 0.309 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto *trans*-dodec-

1-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **13**, mientras que las cargas atómicas de los átomos de Oxígeno **O1** y **O12** sufren un decremento de 0.067 y 0.100 unidades, con respecto a la pentil amido propil hidroxisultaina (alquil amido

hidroxisultaina) **15**; este cambio significativo en las cargas atómicas de Mulliken confirma que en el complejo supramolecular **16** el átomo de sodio **Na1** está coordinado con los átomos de oxígeno **O1** y **O12** y encapsulado entre las dos moléculas de pentil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **15** y la molécula del *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **13**.

Así mismo, los resultados de la Tabla 13 muestran que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na2** del complejo supramolecular **16** se reduce en 0.221 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto 3-hidroxidodecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidroxí sulfonato de sodio) **14**, mientras que las cargas atómicas de los átomos de Oxígeno **O3**, y **O11** sufren un decremento de 0.158 y 0.051 unidades, con respecto a la pentil amido propil hidroxisultaina (alquil amido propil hidroxisultaina) **15**; este cambio significativo.

En las cargas atómicas de Mulliken confirma que en el complejo supramolecular **16**, el átomo de sodio **Na2** está coordinado con los átomos de oxígeno **O3** y **O11** y encapsulado entre las dos moléculas de pentil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **15** y la molécula del 3-hidroxidodecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidroxí sulfonato de sodio) **14**. Aunado a esto, los resultados de la tabla 13 confirman que en el complejo supramolecular **16** se tiene la presencia de una

nanocavidad, la cual podría actuar como receptora de gas y dar origen a complejos de inclusión que en medios acuosos se comportarían como agentes espumantes.

5 **Tabla 13.** Cargas atómicas de Mulliken de los compuestos 13, 14, 15 y del complejo supramolecular 16.

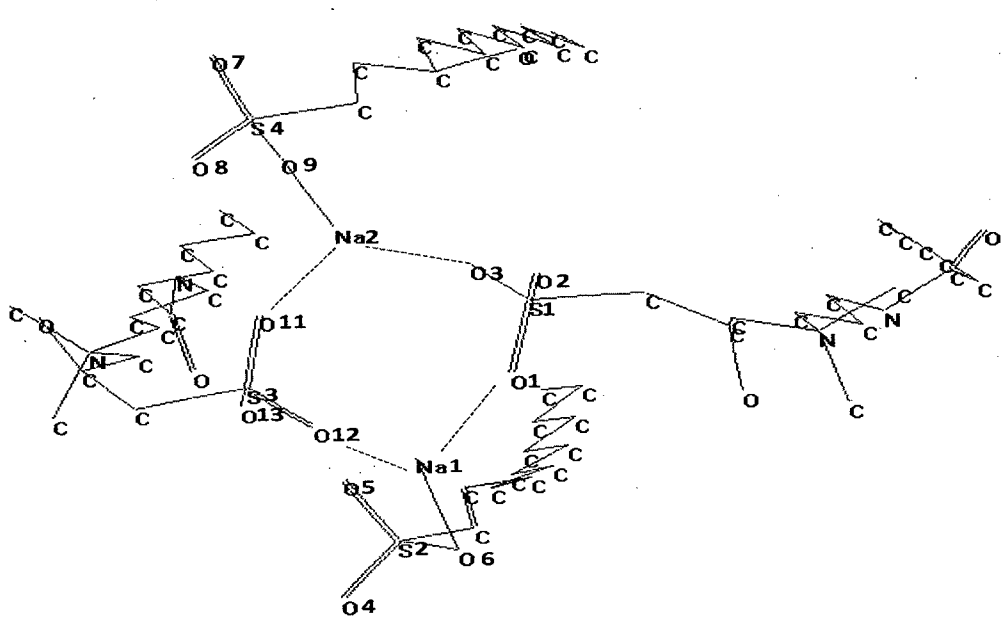
10

15

20

25

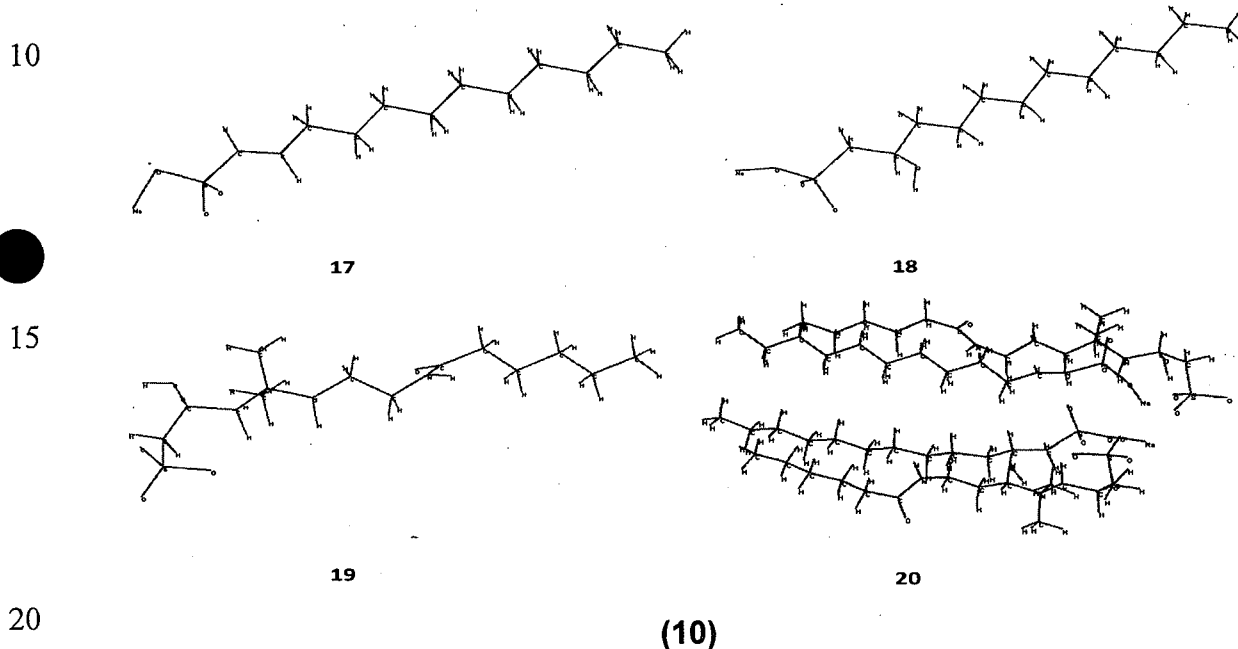
30

*Modelo molecular del complejo supramolecular				
				
16				
Átomo	Carga atómica del compuesto o complejo (e)			
	13	14	15	16
O1			-0.879	-0.812
O2			-0.908	-0.901
O3			-0.950	-0.792
O4	-0.852			-0.877
O5	-0.858			-0.870
O6	-0.854			-0.827
O7		-0.842		-0.879
O8		-0.845		-0.939
O9		-0.850		-0.835
O11			-0.879	-0.828
O12			-0.908	-0.808
O13			-0.950	-0.851
Na1	0.609			0.300
Na2		0.619		0.398
S1			2.217	2.273
S2	2.296			2.283
S3			2.217	2.275
S4		2.227		2.256

* Los átomos de hidrógeno fueron removidos para una mejor visualización

Ejemplo 5

A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipiríco MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría de los compuestos *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **17**, 2-hidroxidodecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidrox sulfonato de sodio) **18** y pentil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **19**, así como la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los tres compuestos mencionados en relaciones moleculares 1:1:2 **20** (10).



Los resultados energéticos, las distancias de enlaces más relevantes y las cargas atómicas de Mulliken principales para los compuestos mencionados y el complejo supramolecular correspondiente se muestran en las tablas 14, 15 y 16, respectivamente.

El análisis de los resultados de la Tabla 14 muestra que la formación del complejo supramolecular **20** a partir de la interacción molecular 1:1:2 de los compuestos **17**, **18** y **19** se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -291.521 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y/o una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

Tabla 14. Energía de los compuestos **17**, **18** y **19** y del complejo supramolecular **20** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
17	-292,099.739	
18	-326,010.249	
19	-427,571.250	
20	-1,473,544.009	-291.521

Donde:

- 10 **17** = *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio
- 18** = 2-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio
- 19** = pentil-amido-propil-hidroxisultaina
- 20** = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio, 2-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio y pentil-amido-propil-
15 hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

El análisis de los resultados de las Tablas 15 y 16 indica que en el complejo supramolecular **20** se tiene una nanocavida y que los átomos de sodio han sido encapsulados, por lo cual el mismo podría actuar como receptora de gas y dar origen
20 a complejos de inclusión que en medios acuosos se comportarían como agentes espumantes tolerantes a salmueras que contengas altas cantidades de iones divalentes y a altas temperaturas.

Ejemplo 6

- 25 A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipiríco MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría de los compuestos *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **21**, 2-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio (alquil hidroxi sulfonato de sodio) **22** y decil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **23**, así como la geometría del complejo
30 supramolecular derivado de la interacción de los tres compuestos mencionados en relaciones moleculares 1:1:2 **24** (11).

Tabla 15. Distancias de enlace principales en los compuestos 17, 18, 19 y en el complejo supramolecular 20.

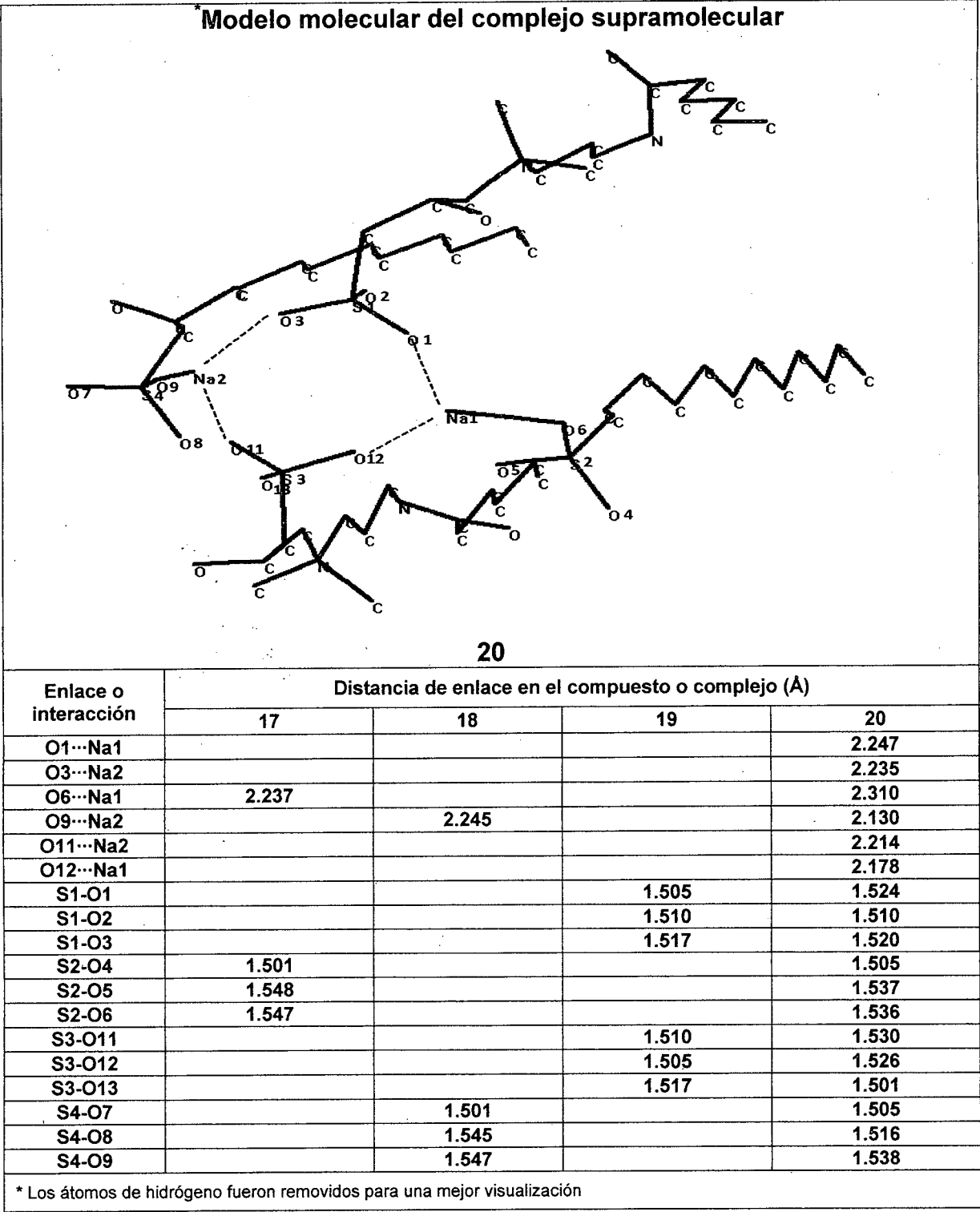
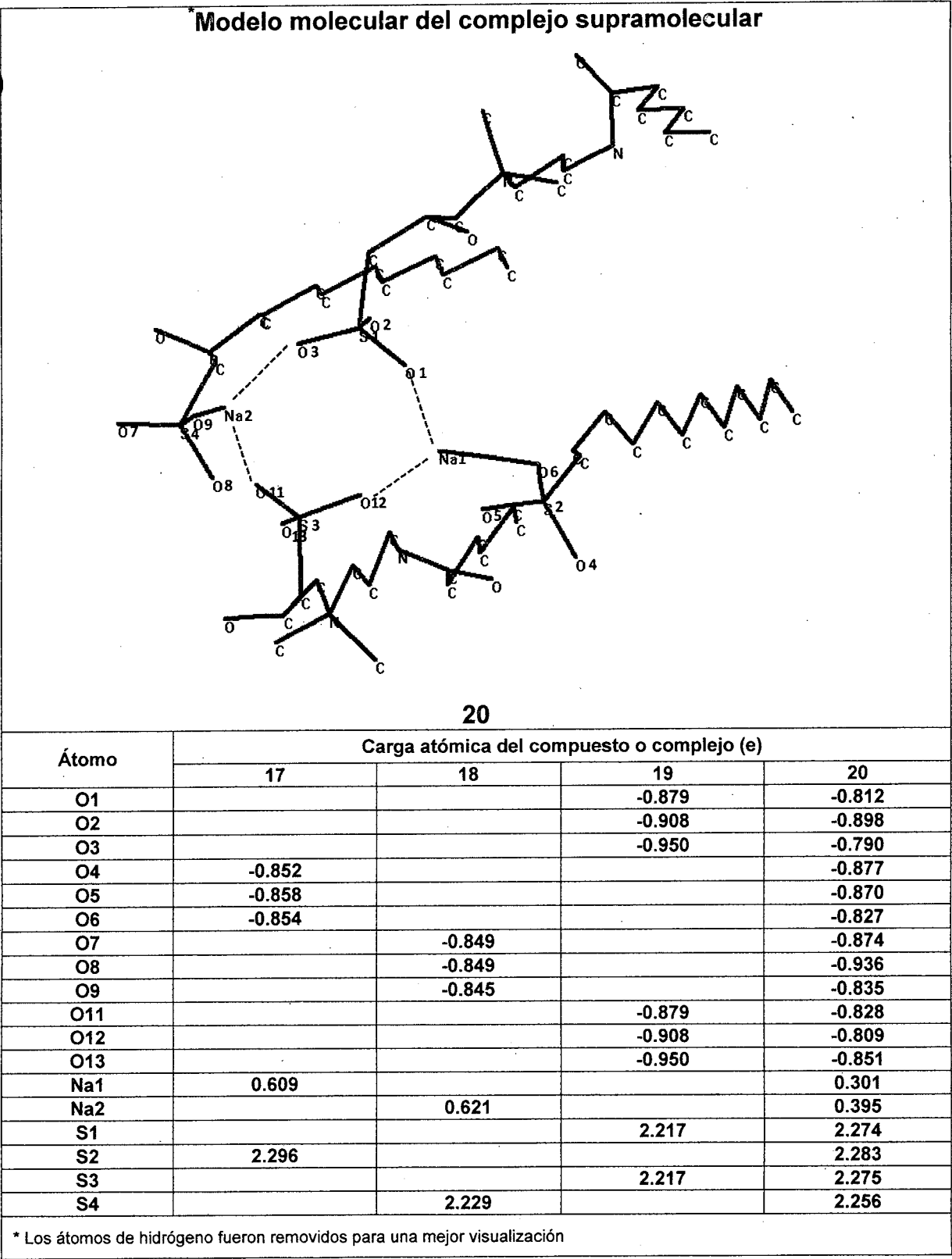


Tabla 16. Cargas atómicas de Mulliken de los compuestos 17, 18, 19 y del complejo supramolecular 20.



5

10

21

22

15

20

23

24

25

(11)

Los resultados energéticos, las distancias de enlaces más relevantes y las cargas atómicas de Mulliken principales para los compuestos mencionados y el complejo supramolecular correspondiente se muestran en las tablas 17, 18 y 19, respectivamente.

Tabla 17. Energía de los compuestos **21**, **22** y **23** y del complejo supramolecular **24** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
21	-292,099.739	
22	-326,010.249	
23	-392,976.201	
24	-1,404,343.201	-280.811

Donde:

21 = *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio

22 = 2-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio

23 = decil-hidroxisultaina

24 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-dodec-1-en-1-sulfonato de sodio, 2-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio y decil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

El análisis de los resultados de la Tabla 17 muestra que la formación del complejo supramolecular **24** a partir de la interacción molecular 1:1:2 de los compuestos **21**, **22** y **23** se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -280.811 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y/o una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

El análisis de los resultados de las Tablas 18 y 19 indica que en el complejo supramolecular **24** se tiene una nanocavida y que los átomos de sodio han sido encapsulados, por lo cual el mismo podría actuar como receptora de gas y dar origen a complejos de inclusión que en medios acuosos se comportarían como agentes espumantes tolerantes a salmueras que contengas altas cantidades de iones divalentes y a altas temperaturas.

Una vez que se ha demostrado a través de química computacional que el proceso de autoensamblamiento de las alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxí sulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio se ve favorecido termodinámicamente y da origen a complejos supramoleculares que presentan nanocavidades, se procedió a determinar a través de simulación molecular la capacidad de dichas nanocavidades para comportarse como receptores de gases que se utilizan a nivel mundial para generar espumas con aplicación en procesos de recuperación mejorada y/o control de movilidad y los resultados obtenidos para los casos de metano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono se presentan a continuación:

Ejemplo 7

A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipírico MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **25**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio **26** (alquil hidroxí sulfonato de sodio) y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **27** en relaciones moleculares 1:1:2 **28**, la geometría del metano **29** y la geometría del complejo inclusión **30** generado a partir de la interacción del complejo **28** con el metano **29** (12) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de inclusión (13) se muestran en la Tabla 20.

El análisis de los resultados de la tabla 20 muestra que la formación del complejo de inclusión **30** a partir de la interacción de la nanocavidad **28** con el metano **29** se vería favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -5.814 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo Van der Waals y que por lo tanto el complejo supramolecular **28** podría ser utilizado como agente espumante para controlar problemas de canalización de fluidos en pozos de donde se utilice metano como gas para formar la espuma.

Tabla 18. Distancias de enlace principales en los compuestos 21, 22, 23 y en el complejo supramolecular 24.

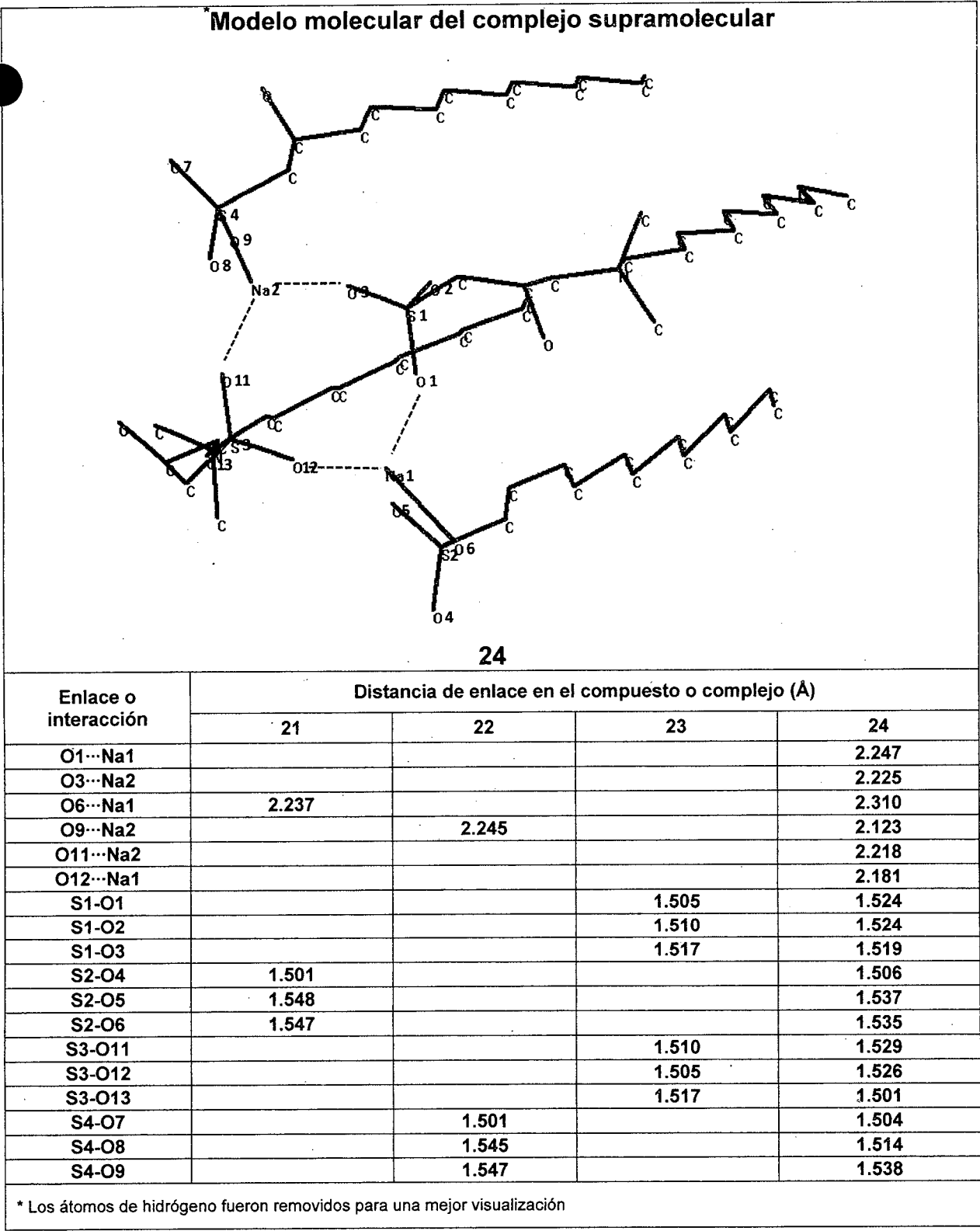
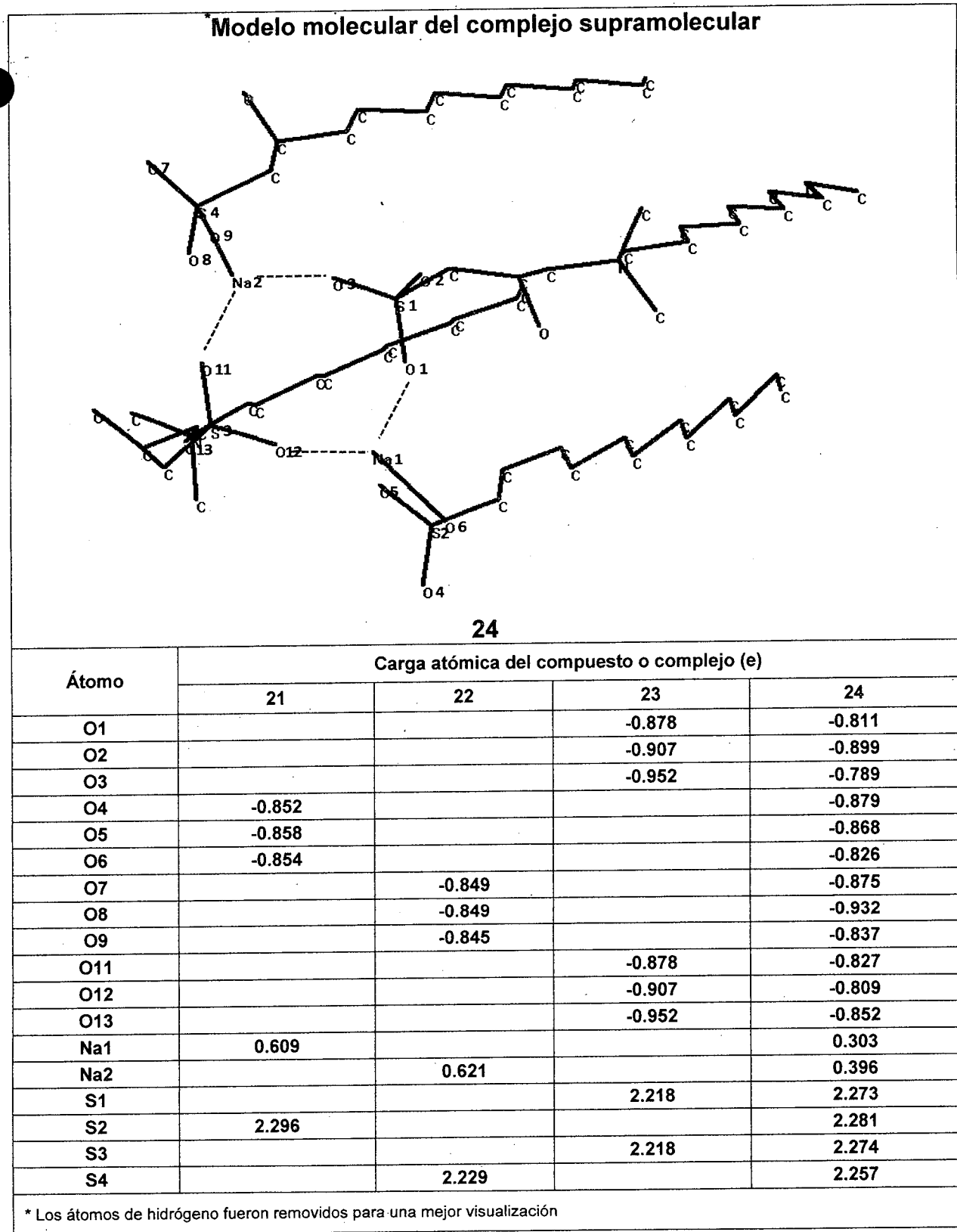
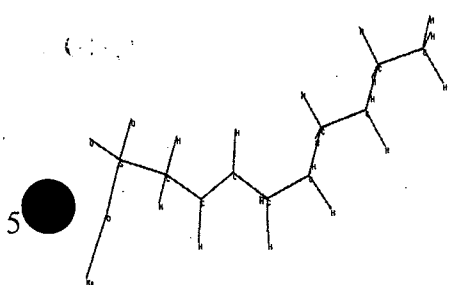
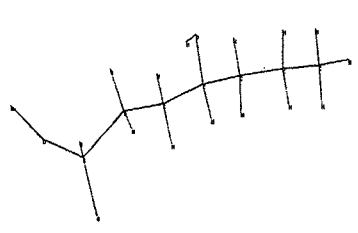


Tabla 19. Cargas atómicas de Mulliken de los compuestos 21, 22, 23 y del complejo supramolecular 24.

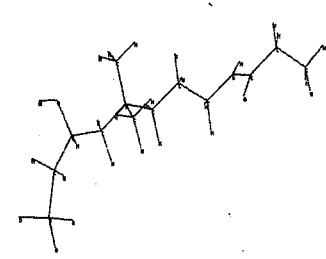




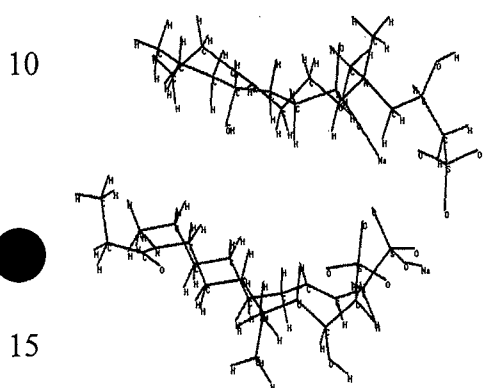
25



26



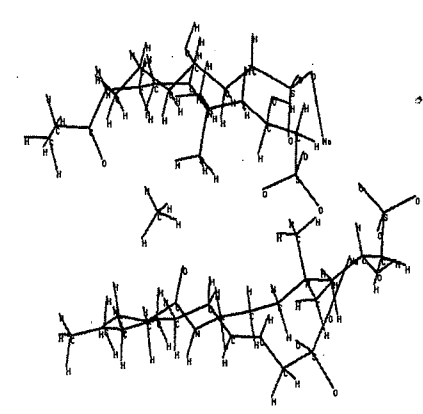
27



28

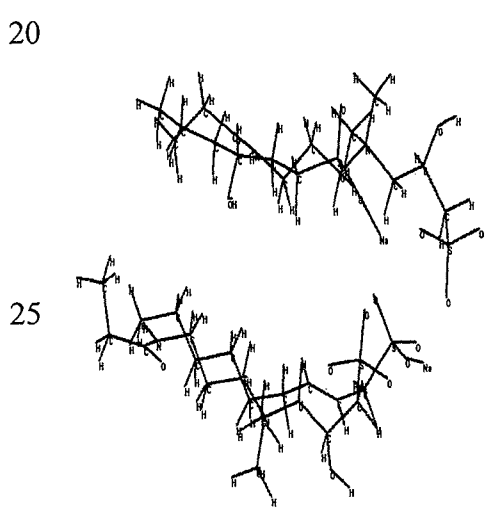


29



30

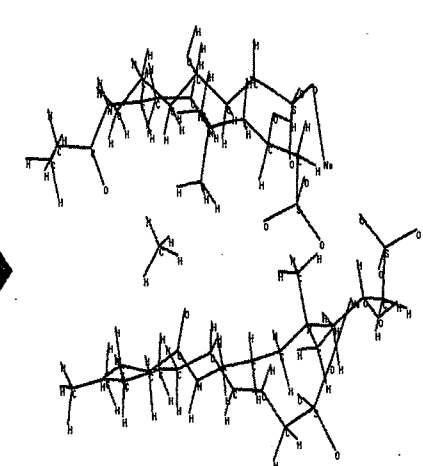
(12)



28



29



30

(13)

51

Tabla 20. Energías del complejo supramolecular **28**, el compuesto **29** y el complejo de inclusión **30** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
28	-1,246,965.736	
29	-17,871.020	
30	-1,264,842.57	-5.814

Donde:

28 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio y etil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

29 = metano

30 = Complejo de inclusión derivado de la interacción del complejo supramolecular **28** con metano **29**.

Ejemplo 8

A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipiríco MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **25**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio **26** (alquil hidroxi sulfonato de sodio) y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **27** en relaciones moleculares 1:1:2 **28**, la geometría del dióxido de carbono **31** y la geometría del complejo inclusión **32** generado a partir de la interacción del complejo **28** con dióxido de carbono **31** (14) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de inclusión (15) se muestran en la t

Tabla 21.

El análisis de los resultados de la Tabla 21 muestra que la formación del complejo de inclusión **32** a partir de la interacción de la nanocavidad **28** con dióxido de carbono **31** se vería favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -4.952 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones

supramoleculares del tipo Van der Waals y que por lo tanto el complejo supramolecular **28** podría ser utilizado como agente espumante para controlar problemas de canalización de fluidos en pozos de donde se utilice dióxido de carbono como gas para formar la espuma.

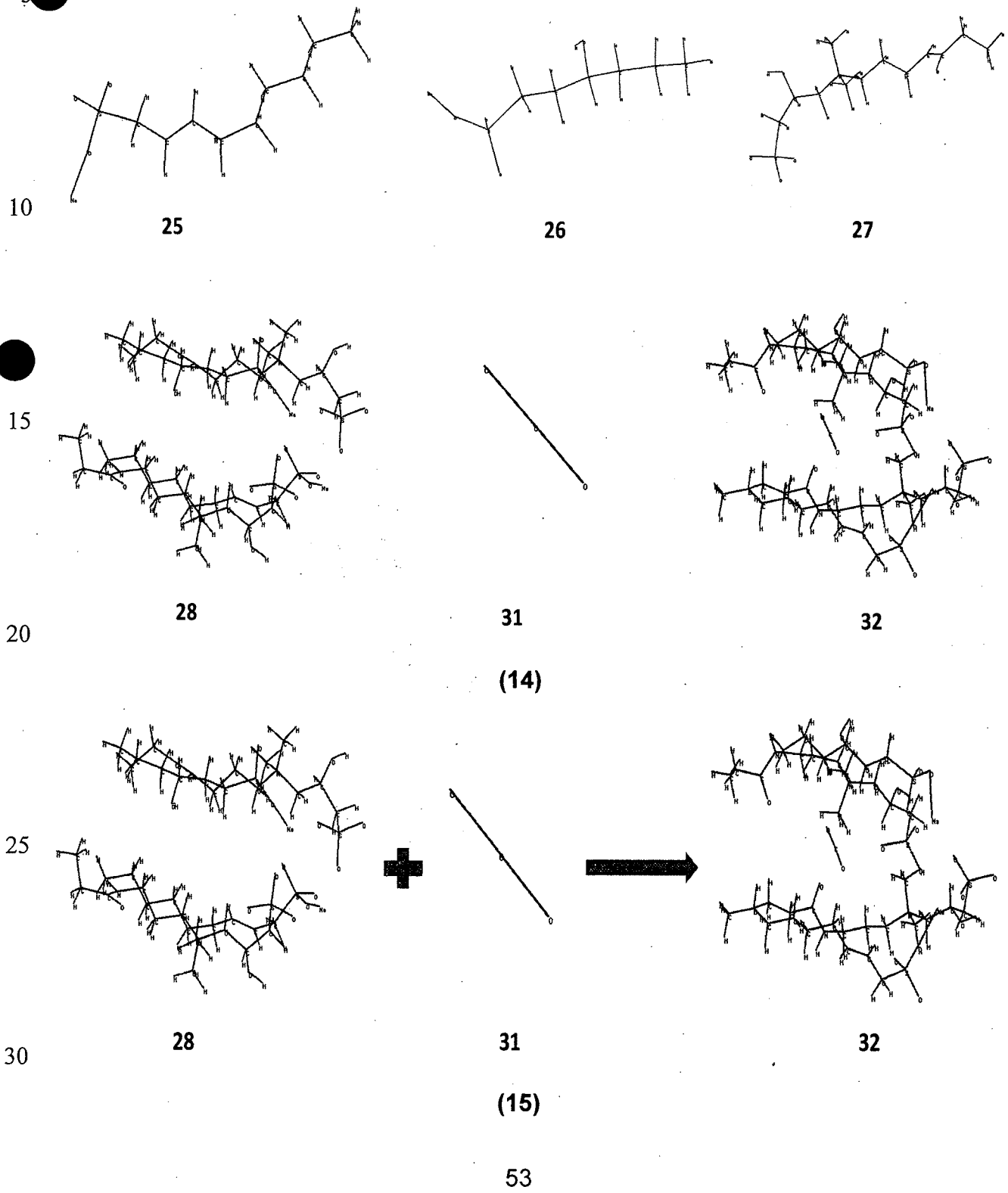


Tabla 21. Energías del complejo supramolecular **28**, el compuesto **31** y el complejo de inclusión **32** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
28	-1,246,965.736	
31	-74,544.802	
32	-1,321,515.490	-4.952

Donde:

28 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio y etil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

31 = Dióxido de carbono

32 = Complejo de inclusión derivado de la interacción del complejo supramolecular **28** con dióxido de carbono **31**.

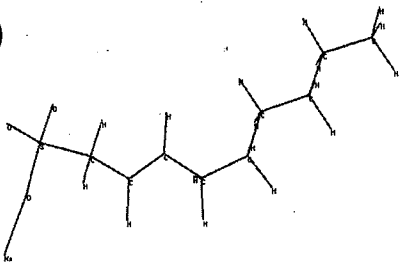
Ejemplo 9

A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipiríco MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **25**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio **26** (alquil hidroxi sulfonato de sodio) y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **27** en relaciones moleculares 1:1:2 **28**, la geometría del nitrógeno **33** y la geometría del complejo inclusión **34** generado a partir de la interacción del complejo **28** con nitrógeno **33** (16) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de inclusión (17) se muestran en la Tabla 22.

El análisis de los resultados de la Tabla 22 muestra que la formación del complejo de inclusión **34** a partir de la interacción de la nanocavidad **28** con nitrógeno **31** se vería favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -3.827 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo Van der Waals y que por lo tanto el complejo

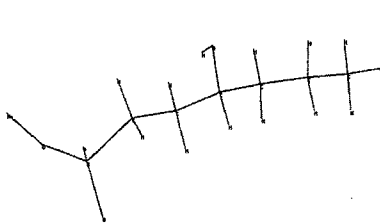
supramolecular **28** podría ser utilizado como agente espumante para controlar problemas de canalización de fluidos en pozos de donde se utilice nitrógeno como gas para formar la espuma.

5

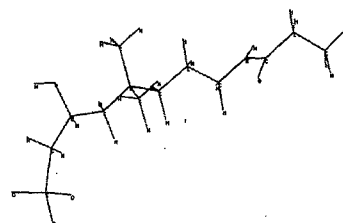


25

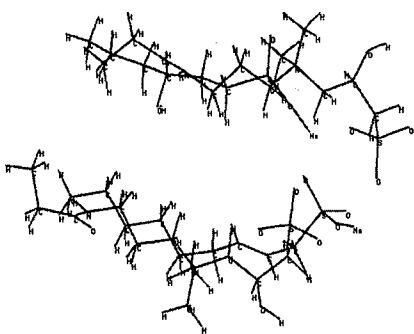
26



27



10

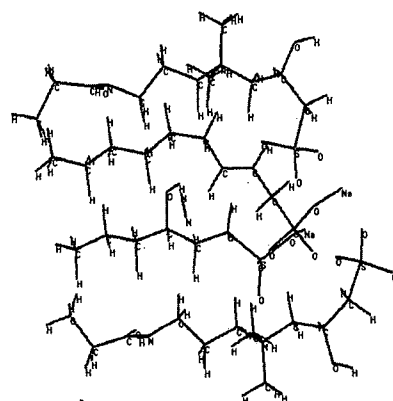


28

33



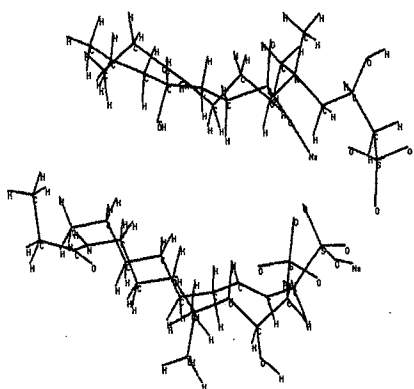
34



15

(16)

20



28

33



34

25

(17)

30

55

Tabla 22. Energías del complejo supramolecular **28**, el compuesto **33** y el complejo de inclusión **34** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
28	-1,246,965.736	
33	-40,027.922	
34	-1,286,997.484	-3.827

Donde:

28 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio y etil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

33 = Nitrógeno

34 = Complejo de inclusión derivado de la interacción del complejo supramolecular **28** con nitrógeno **33**.

Ejemplo 10

A través de química computacional y utilizando como nivel de teoría el método semipírico MNDO/d fueron optimizadas en fase gas la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **25**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio **26** (alquil hidroxi sulfonato de sodio) y etil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil-amido-hidroxisultaina) **27** en relaciones moleculares 1:1:2 **28**, la geometría del *n*-propano **35** y la geometría del complejo inclusión **36** generado a partir de la interacción del complejo **28** con *n*-propano **35** (18) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de inclusión (19) se muestran en la Tabla 23.

El análisis de los resultados de la Tabla 23 muestra que la formación del complejo de inclusión **36** a partir de la interacción de la nanocavidad **28** con *n*-propano **35** se vería favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -12.172 kJ/mol indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo Van der Waals y que por lo tanto el complejo

supramolecular **28** podría ser utilizado como agente espumante para controlar problemas de canalización de fluidos en pozos de donde se utilice *n*-propano como gas para formar la espuma.

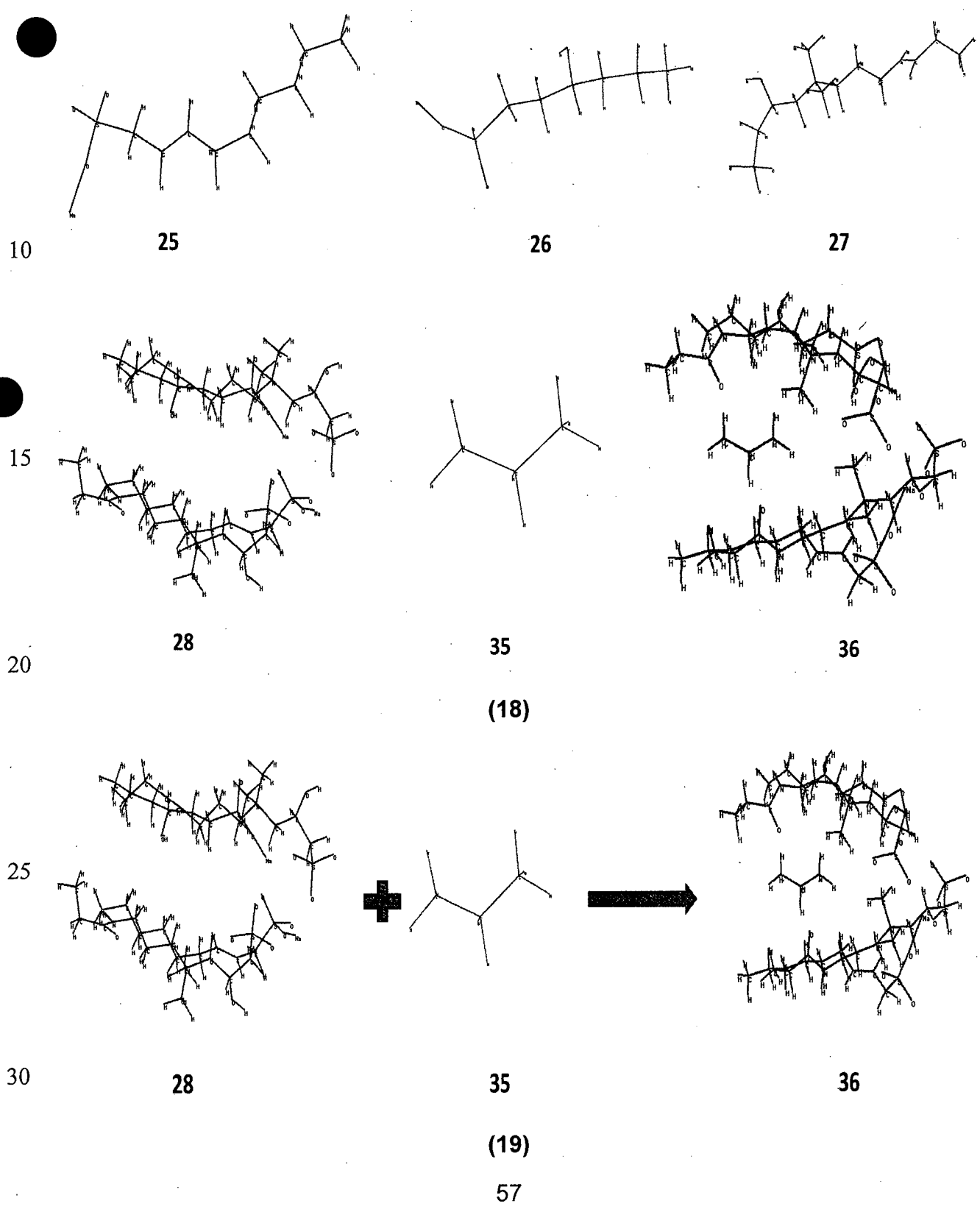


Tabla 23. Energías del complejo supramolecular **28**, el compuesto **35** y el complejo de inclusión **36** obtenidos con el método semiempírico MNDO/d

Compuesto o Complejo	Método semiempírico MNDO/d	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
28	-1,246,965.736	
35	-48,096.517	
36	-1,295,074.424	-12.178

- 10
- Donde:**

28 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio y etil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:2.

35 = *n*-propano

15

36 = Complejo de inclusión derivado de la interacción del complejo supramolecular **28** con *n*-propano **35**.

20

Una vez demostrado a través de química computacional que el proceso de autoensamblamiento de las alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxi sulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio se ve favorecido termodinámicamente y da origen a complejos supramoleculares que presentan nanocavidades capaces de actuar como receptoras de gases que se utilizan a nivel mundial para generar espumas con aplicación en procesos de recuperación mejorada y/o control de movilidad se procedió a determinar a través de simulación molecular la

25

capacidad de dichos complejos supramoleculares para secuestrar a iones divalentes, tales como calcio, magnesio estroncio o bario y los resultados obtenidos para el caso de cloruro de calcio se presenta a continuación:

Ejemplo 11

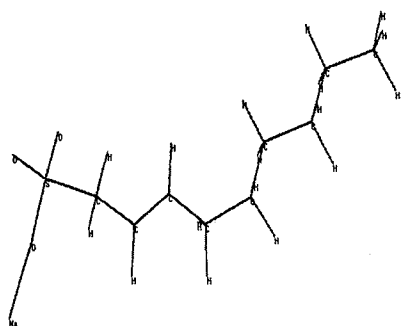
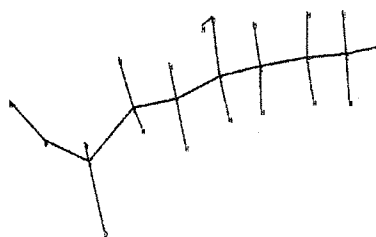
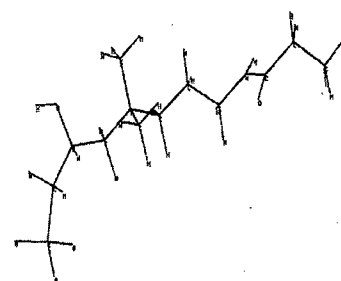
30

A través de química computacional y utilizando métodos cuánticos que emplean la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN fueron optimizadas

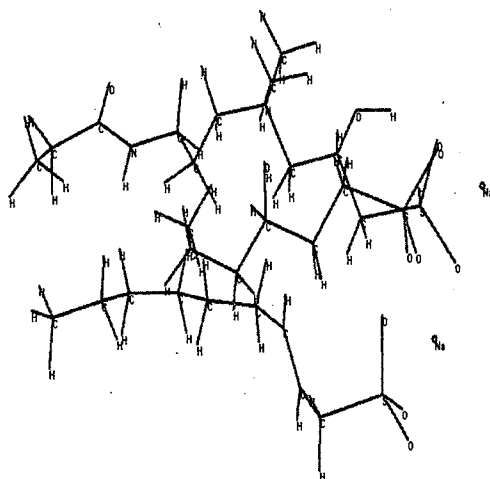
en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **25**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio **26** (alquil hidroxi sulfonato de sodio) y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **27** en relaciones moleculares 1:1:1 **37**, la geometría del CaCl_2 **38** y la geometría del complejo supramolecular **39** generado a partir de la interacción de 2 unidades del complejo supramolecular **37** con CaCl_2 **38** (20) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de secuestro del CaCl_2 **38** (21) se muestran en la Tabla 24.

10

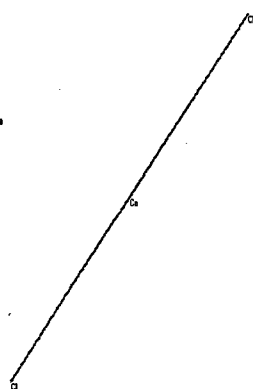
15

**25****26****27**

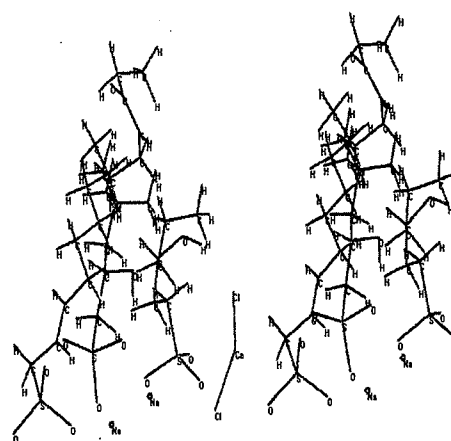
20

**37**

25

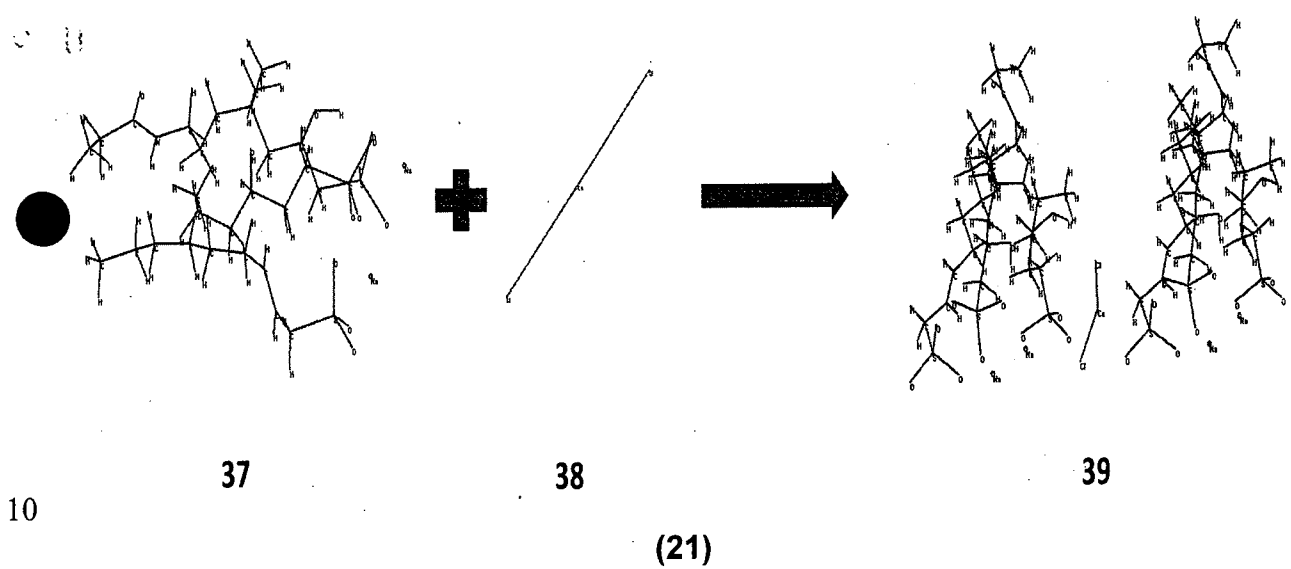
**38**

(20)

**39**

30

59



15 **Tabla 24.** Energías del complejo supramolecular **37**, el compuesto **38** y el complejo derivado del proceso de secuestración del CaCl_2 **39** obtenidas con la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN en un medio solvatado por agua.

20

Compuesto o Complejo	Teoría de los funcionales de la densidad, funcional LDA-VWN	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
37	-20,815,001.92	-173.212
38	-4,186,513.623	
39	-25,001,688.75	

Donde:

25 **37** = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio y etil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:1.

38 = Cloruro de calcio

39 = Complejo supramolecular generado a partir de la interacción de 2 unidades del complejo supramolecular **37** con CaCl_2 .

30 El análisis de los resultados de la Tabla 24 muestra que la formación del complejo de supramolecular **39** a partir de la interacción de dos unidades del complejo

supramolecular **37** con cloruro de calcio **38** se vería favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -173.212 kJ/mol indica que en el proceso de secuestro de iones calcio por parte del complejo supramolecular **37** se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion dipolo y que por lo tanto en medio acuoso el peso molecular del complejo supramolecular **37** se incrementaría como una función de la concentración de iones divalentes presentes en la solución. Este aspecto es relevante en procesos de recuperación mejorada en donde se pretenden utilizar surfactantes y salmueras con altos contenidos de iones divalentes con el fin de incrementar el factor de recuperación, debido a que con el complejo supramolecular **37** se podría incrementar de manera significativa la viscosidad de la salmuera, impactando con ello en reducir la movilidad del fluido desplazante y generando así un mayor barrido volumétrico de hidrocarburo.

15

Ejemplo 12

A través de química computacional y utilizando métodos cuánticos que emplean la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional GGA-PBE fueron optimizadas en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **25**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio **26** (alquil hidroxi sulfonato de sodio) y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **27** en relaciones moleculares 1:1:2 **28**, la geometría del CaCl_2 **38** y la geometría del complejo supramolecular **40** generado a partir de la interacción de 2 unidades del complejo supramolecular (nanocavidad) **28** con CaCl_2 **38** (22) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de secuestro del CaCl_2 **38** (23) se muestran en la Tabla 25.

El análisis de los resultados de la Tabla 25 muestra que la formación del complejo supramolecular **40** a partir de la interacción de dos unidades del complejo supramolecular **28** con cloruro de calcio **38** se vería favorecida desde el punto de vista termodinámico. Asimismo, la energía de interacción de -278.010 kJ/mol indica

que en el proceso de secuestro de iones calcio por parte del complejo supramolecular **28** se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion dipolo y que por lo tanto en medio acuoso el peso molecular del complejo supramolecular **28** se incrementaría como una función de la concentración de iones divalentes presentes en la solución.

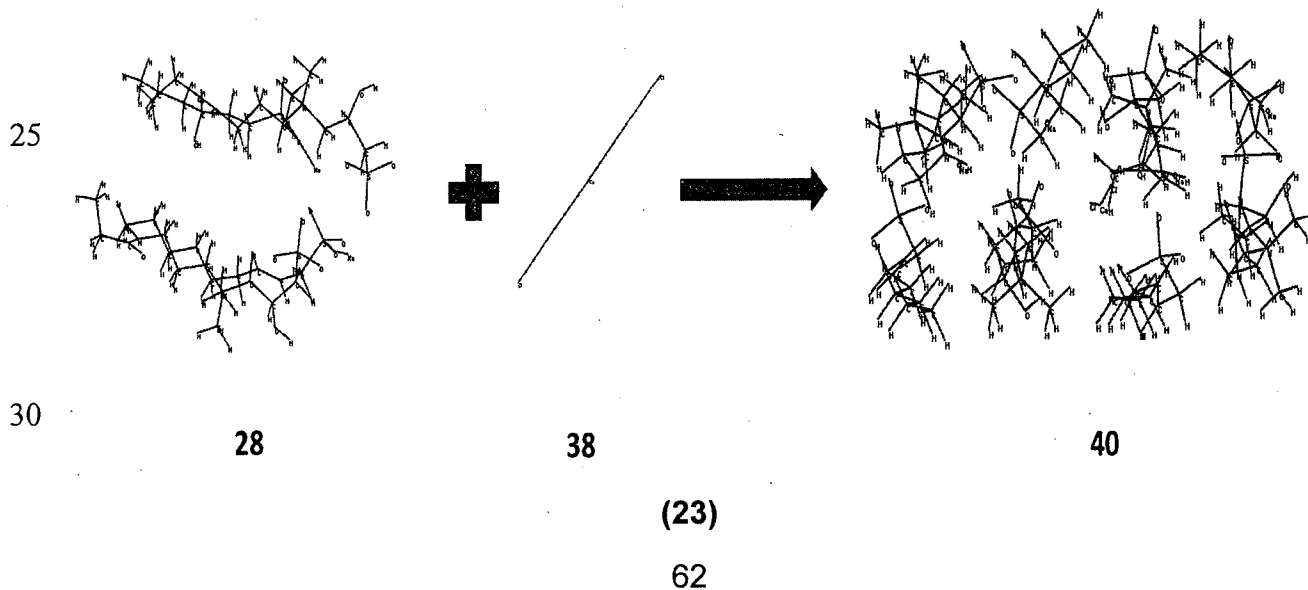
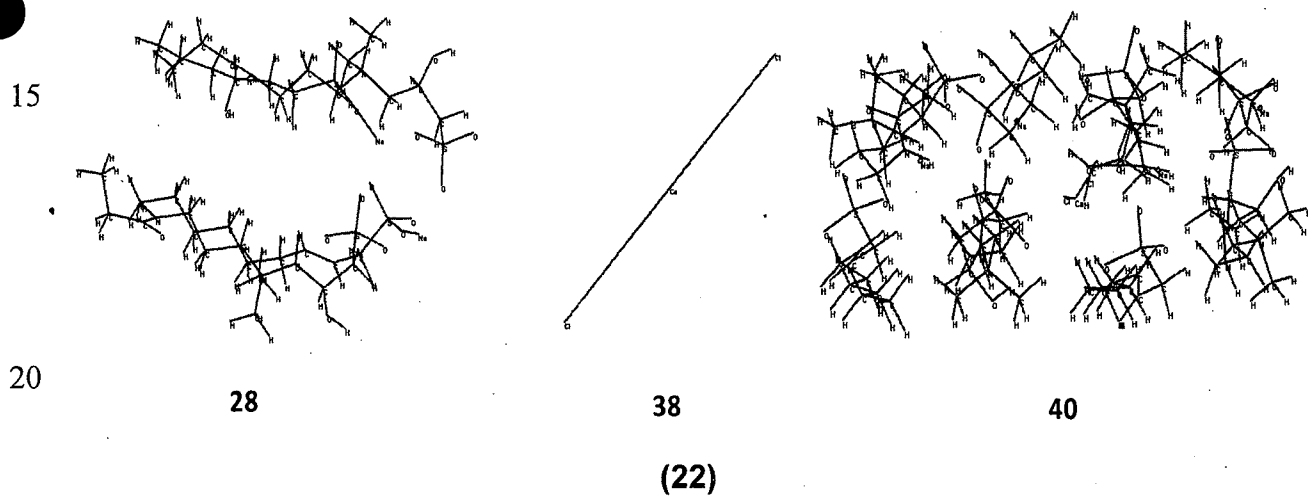
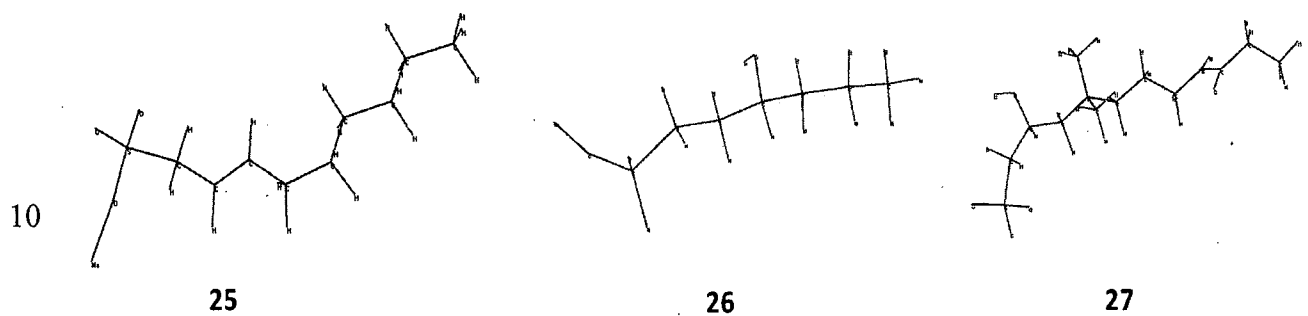


Tabla 25. Energías del complejo supramolecular **28**, el compuesto **38** y el complejo derivado del proceso de secuestación del CaCl_2 **40** obtenidas con la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional GGA-PBE en un medio solvatado por agua.

Compuesto o Complejo	Teoría de los funcionales de la densidad, funcional GGA-PBE	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
28	-12,793,323.940	-278.010
38	-4,197,515.942	
40	-29,784,441.830	

Donde:

28 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio y etil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:1.

38 = Cloruro de calcio.

40 = Complejo supramolecular generado a partir de la interacción de 2 unidades del complejo supramolecular **28** con CaCl_2 .

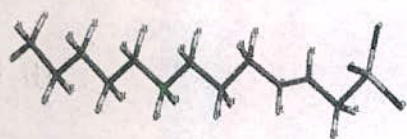
Una vez demostrado a través de química computacional que los complejos supramoleculares derivados del proceso de autoensamblamiento de las alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxisulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio tienen la capacidad de secuestra a iones divalentes, tales como calcio, y que tal aspecto impacta en el hecho de incrementar su peso molecular como una función de la concentración de iones divalentes presentes en la solución se procedió a determinar a través de simulación molecular la capacidad de dichos complejos supramoleculares para alterar la mojabilidad de rocas carbonatadas tales como caliza y dolomita. Para tal fin se considera el hecho de que los responsables de que rocas carbonatadas sean mojables al aceite son los compuestos orgánicos polares que se encuentran presentes en fracciones orgánicas pesadas del hidrocarburo, tales como asfaltenos y resinas (International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering; Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, June 10-15,

2012, 162-163; Abstract: Theoretical and Experimental Study of Ion-Dipole Pair Formation and its Impact on Spontaneous Water Imbibition Processes in Fractured Carbonate Reservoirs) y que para que se altere la mojabilidad de la roca es necesario que termodinámicamente los complejos supramoleculares objeto de la presente invención desplacen de la superficie de la roca a dichas fracciones. Así mismo, para representar a los asfaltenos o resinas se hace uso de modelos de estructuras moleculares promedios que representan de forma global las propiedades fisicoquímicas de los mismos (Energy & Fuels, 2000, 14, 6-10, Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior; García-Martínez; J.; Tesis de Maestría. 2004; Una aproximación a la estructura molecular de asfaltenos separados de aceites crudos mexicanos; Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México; México).

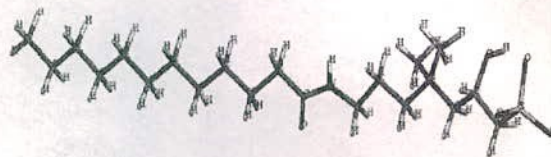
Ejemplo 13

A través de química computacional y utilizando métodos cuánticos que emplean la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN fueron optimizadas en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) 41, 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio 42 (alquil hidroxisulfonato de sodio) y undecil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) 43 en relaciones moleculares 1:1:1 44, la geometría de la superficie de calcita (CaCO₃) 45 y la geometría del producto de adsorción 46 generado a partir de la interacción del complejo supramolecular 44 con la superficie de calcita (CaCO₃) 45 (24) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de adsorción del complejo supramolecular 44 sobre la superficie de calcita (CaCO₃) 45 (25) se muestran en la tabla 26.

El análisis de los resultados de la tabla 26 muestra que el proceso de adsorción del complejo supramolecular 44 sobre la superficie de calcita (CaCO₃) 45 se ve favorecido desde el punto de vista termodinámico.



41

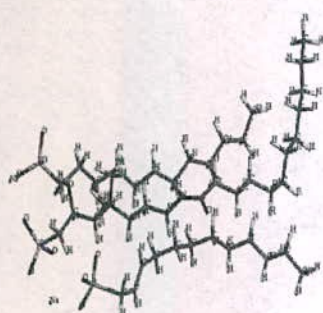


43



42

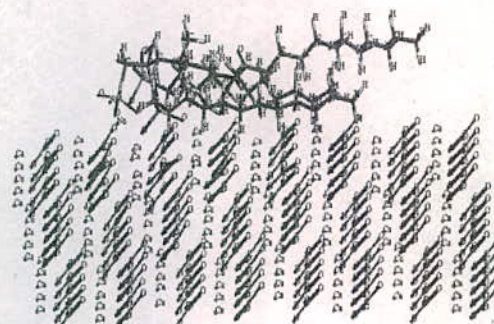
10



44



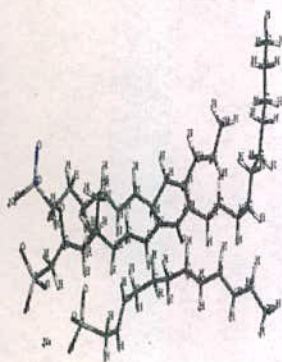
45



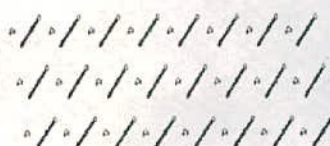
46

20

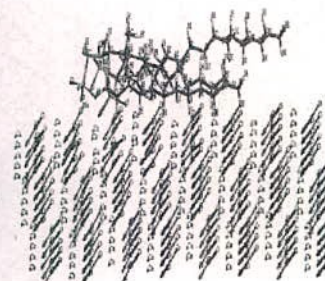
(24)



44



45



46

30

(25)

65

Tabla 26. Resultados energéticos obtenidos para el proceso de adsorción del complejo supramolecular **44** sobre la superficie de calcita (CaCO_3) **45** obtenidas con la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN en un medio solvatado por agua.

Compuesto o Complejo	Teoría de los funcionales de la densidad, funcional LDA-VWN	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
44	-11123870.531	-813.541
45	-295713262.347	
46	-306837946.420	

Donde:

44= Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio y undecil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:1.

45 = Superficie de calcita (CaCO_3).

46 = Producto de adsorción generado a partir de la interacción del complejo supramolecular **44** con la superficie de calcita (CaCO_3) **45**.

Ejemplo 14

A través de química computacional y utilizando métodos cuánticos que emplean la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN fueron optimizadas en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) la geometría de una estructura molecular modelo de asfalteno que representa las características de un aceite pesado proveniente de la Región Marina en México (García-Martínez; J.; Tesis de Maestría. **2004**; Una aproximación a la estructura molecular de asfaltenos separados de aceites crudos mexicanos; Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México; México) **47**, la geometría de la superficie de calcita (CaCO_3) **45** y la geometría del producto de adsorción **48** generado

a partir de la interacción de estructura molecular modelo de asfalto **47** con la superficie de calcita (CaCO_3) **45** (26) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de adsorción de la estructura molecular modelo de asfalto **47** sobre la superficie de calcita (CaCO_3) **45** (27) se muestran en la Tabla 27.

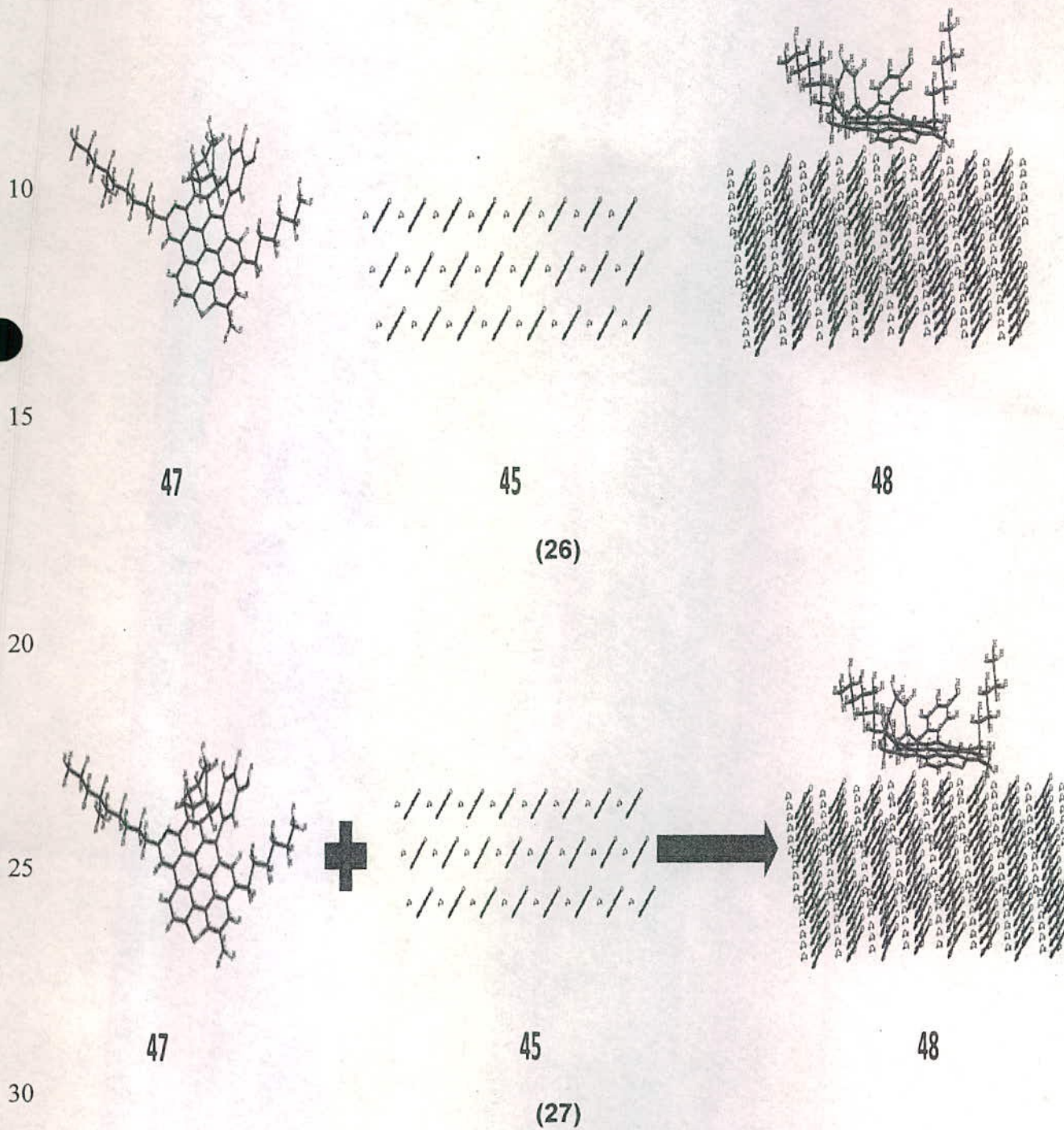


Tabla 27. Resultados energéticos obtenidos para el proceso de adsorción de una estructura molecular modelo de asfalto **47** sobre la superficie de calcita (CaCO_3) **45** obtenidas con la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN en un medio solvatado por agua.

Compuesto o Complejo	Teoría de los funcionales de la densidad, funcional LDA-VWN	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
45	-295713262.347	-789.798
47	-7,229,540.274	
48	-302943592.420	

Donde:

- 45**= Superficie de calcita (CaCO_3).
- 47** = Estructura molecular modelo de asfalto que representa las características de un aceite pesado proveniente de la Región Marina en México.
- 48** = Producto de adsorción generado a partir de la interacción Estructura molecular modelo de asfalto **47** con la superficie de calcita (CaCO_3) **45**.

El análisis de los resultados de la tabla 27 muestra que el proceso de adsorción de la estructura molecular modelo de asfalto **47** sobre la superficie de calcita (CaCO_3) **45** se ve favorecido desde el punto de vista termodinámico.

Ejemplo 15

A través de química computacional y utilizando métodos cuánticos que emplean la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN fueron optimizadas en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) la geometría del agua **49**, la geometría de la superficie de calcita (CaCO_3) **45** y la geometría del producto de adsorción **50** generado a partir de la interacción del agua **49** con la superficie de calcita (CaCO_3) **45** (28) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de

adsorción del agua 49 sobre la superficie de calcita (CaCO_3) 45 (29) se muestran en la Tabla 28.

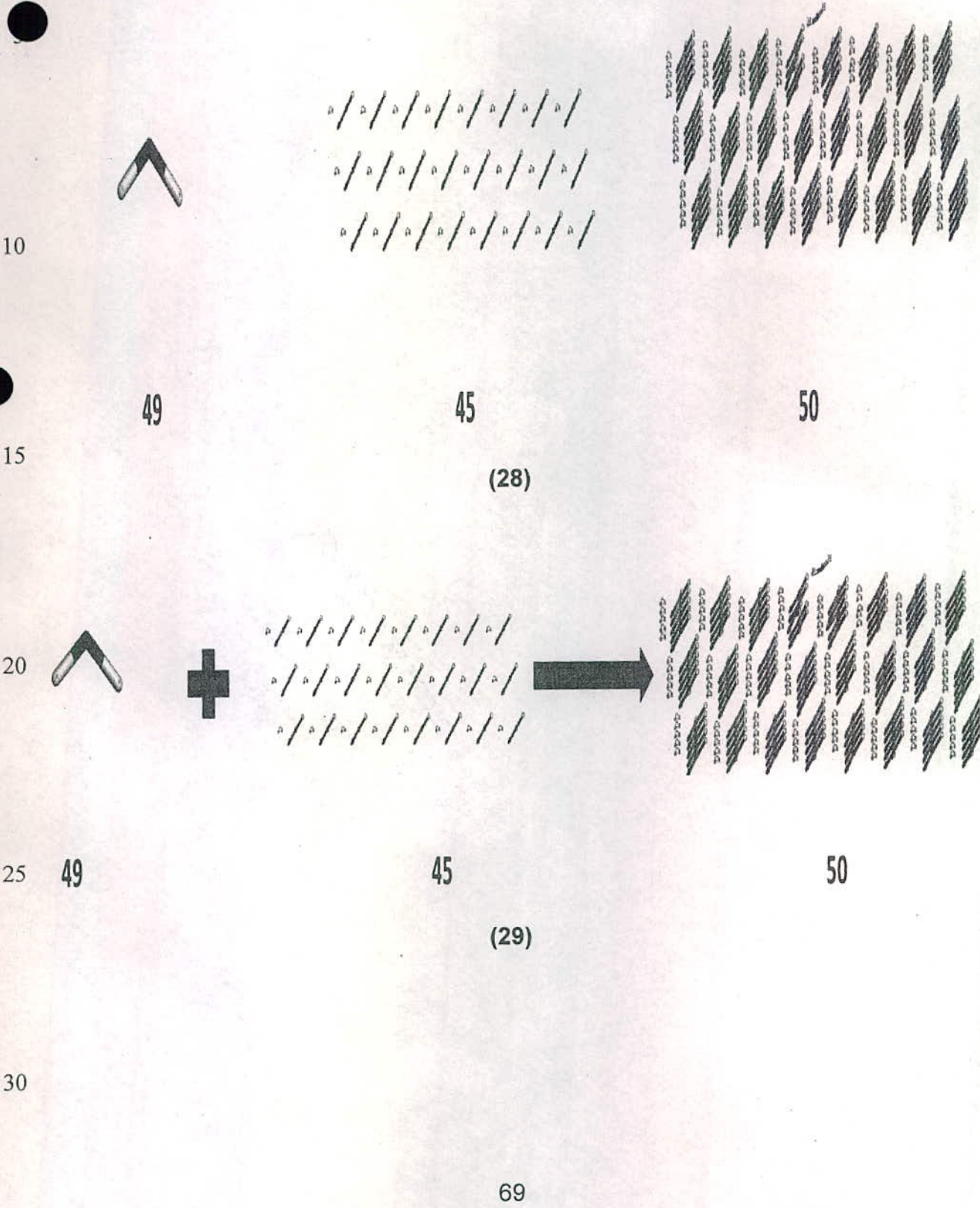


Tabla 28. Resultados energéticos obtenidos para el proceso de adsorción de agua **49** sobre la superficie de calcita (CaCO_3) **45** obtenidas con la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN en un medio solvatado por agua.

Compuesto o Complejo	Teoría de los funcionales de la densidad, funcional LDA-VWN	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
45	-295713262.347	-113.236
49	-199,362.156	
50	-295,912,737.700	

Donde:

45= Superficie de calcita (CaCO_3).

49 = Estructura molecular del agua

50 = Producto de adsorción generado a partir de la interacción del agua **49** con la superficie de calcita (CaCO_3) **45**.

El análisis de los resultados de la Tabla 28 muestra que el proceso de adsorción del agua **49** sobre la superficie de calcita (CaCO_3) **45** se ve favorecido desde el punto de vista termodinámico.

Una comparación de los resultados de adsorción obtenidos a través de simulación molecular para los casos del complejo supramolecular **44**, la estructura molecular modelo de asfalto que representa las características de un aceite pesado proveniente de la Región Marina en México **47** y el agua **49** sobre superficies de calcita (CaCO_3) **45** indica que termodinámicamente el complejo supramolecular **44** desplazaría al asfalto **47** de la superficie de calcita (CaCO_3) **45** y por lo tanto tendría la capacidad de alterar la mojabilidad de la roca, así mismo se observar que el asfalto **47** tendría la capacidad de desplazar al agua **49** de la superficie de calcita (CaCO_3) **45** y tal hecho esta en concordancia con la teoría que existe en la industria

petrolera, de que inicialmente en el medio poroso (roca carbonatada) existía agua y que la misma al paso de los años fue desplazada por el hidrocarburo debido a procesos termodinámicos.

Una vez demostrado a través de química computacional que los complejos supramoleculares derivados del proceso de autoensamblamiento de las alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxisulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio tienen la capacidad de alterar la mojabilidad de la roca de mojabable al aceite a mojabable al agua se procedió a determinar a través de simulación molecular la capacidad de dichos complejos supramoleculares para reducir la viscosidad de hidrocarburos pesados con alto contenido de asfaltenos. Para tal fin se considera el hecho de que para reducir la viscosidad de estos hidrocarburos es necesario debilitar las interacciones supramoleculares responsables de la agregación de los asfaltenos y para ello es necesario que los reductores de viscosidad formen con estos un complejo huésped-hospedero, en donde el huésped es el reductor de viscosidad y el hospedero son los asfaltenos. Los resultados obtenidos para el caso del complejo supramolecular **44** como reductor de viscosidad se presentan a continuación:

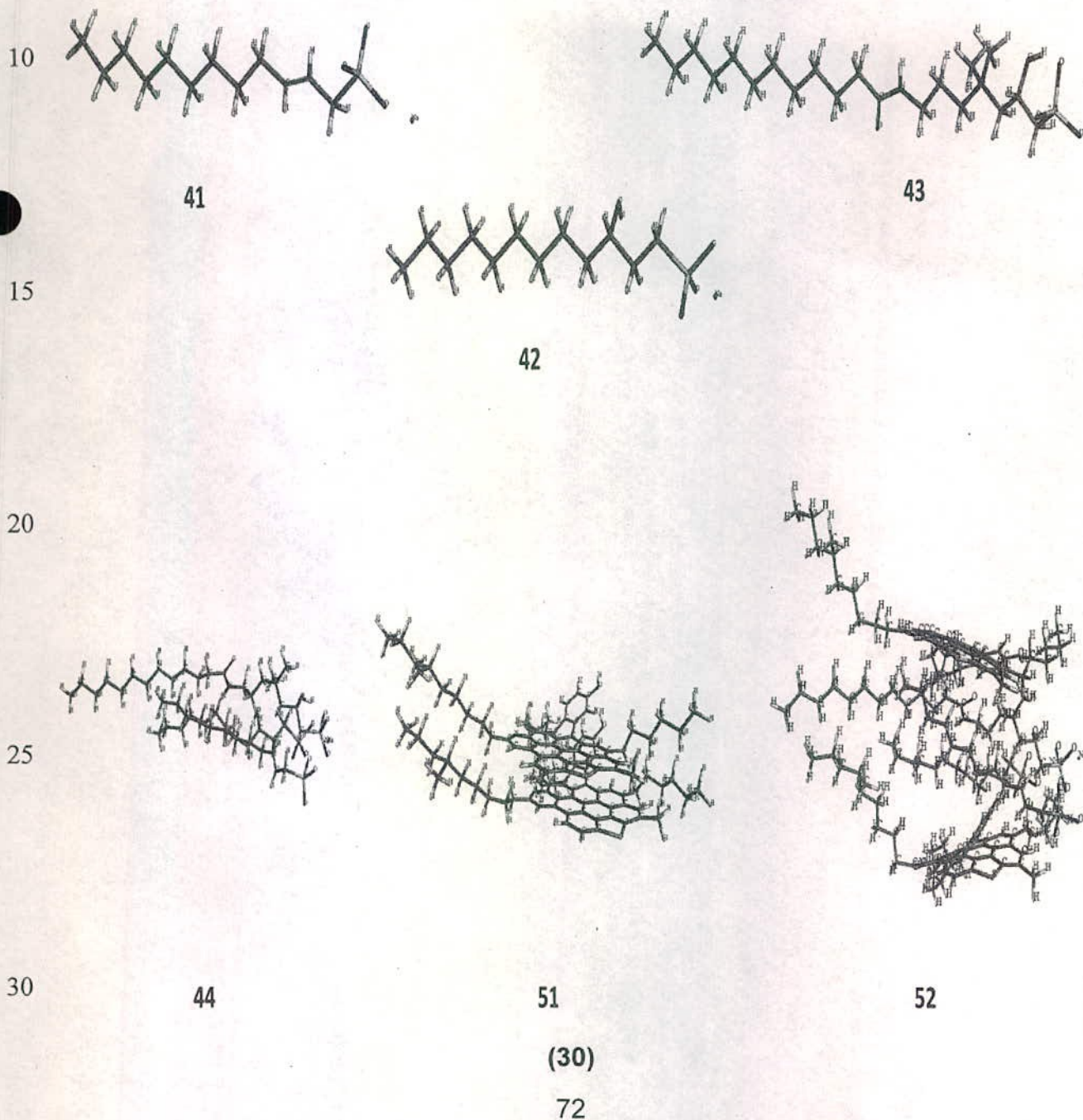
20

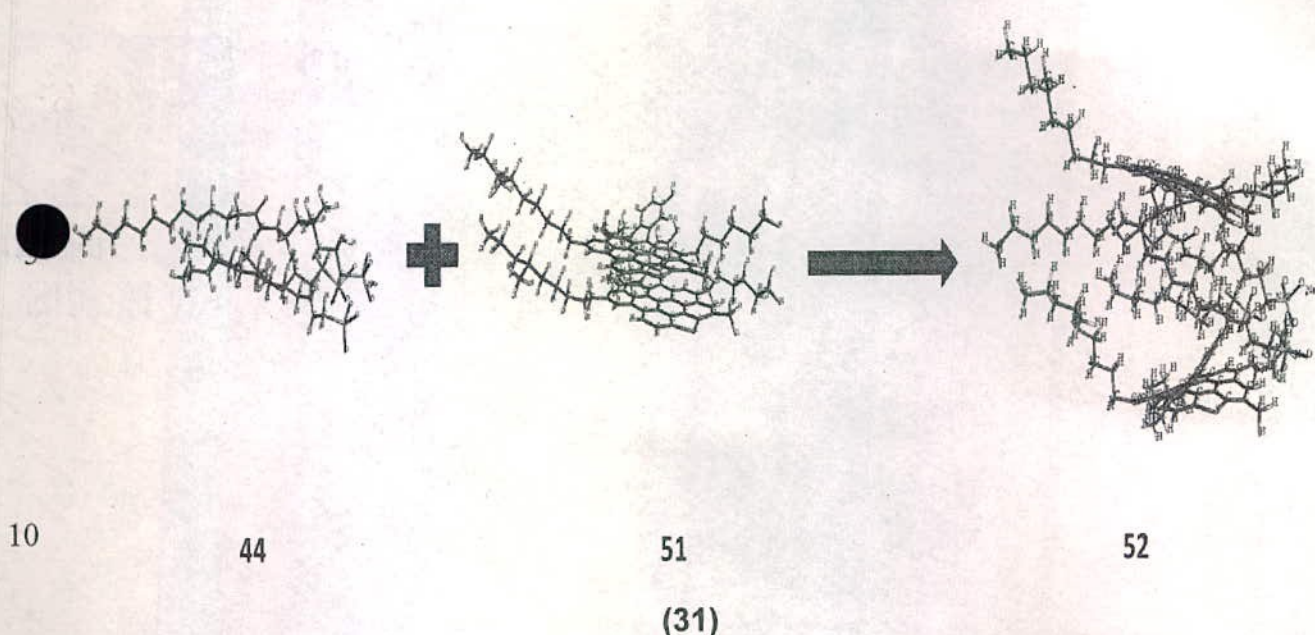
Ejemplo 16

A través de química computacional y utilizando métodos cuánticos que emplean la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN fueron optimizadas en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **41**, 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio **42** (alquil hidroxisulfonato de sodio) y undecil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **43** en relaciones moleculares 1:1:1 **44**, la geometría de un dímero proveniente de la interacción de dos estructuras moleculares modelo de asfalteno que representa las características de un aceite pesado proveniente de la Región Marina en México **51** y la geometría del complejo huésped-hospedero **52** generado a partir de la interacción del complejo supramolecular **44** con el dímero de

asfalteno **51** (30) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de formación del complejo huésped-hospedero **52** (31) se muestran en la Tabla 29.

El análisis de los resultados de la Tabla 29 muestra que el proceso de formación del complejo huésped-hospedero **52** se ve favorecido desde el punto de vista termodinámico y que por lo tanto es factible que el complejo supramolecular **44** pueda ser utilizado como reductor de viscosidad en aceites crudos pesados.





15 **Tabla 29.** Resultados energéticos obtenidos con la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN en un medio solvatado por agua para el proceso de formación del complejo huésped-hospedero **52** a partir de la interacción del complejo supramolecular **44** con el dímero de asfalteno **51**

Compuesto o Complejo	Teoría de los funcionales de la densidad, funcional LDA-VWN	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
44	-1,112,3870.531	-474.783
51	-14460253.447	
52	-25687110.211	

20 **Donde:**

25 **44** = Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-dodecil-1-sulfonato de sodio y undecil-amido-propil-hidroxisultaina en relación molecular 1:1:1.

51 = Dímero proveniente de la interacción de dos estructuras moleculares modelo de asfalteno que representa las características de un aceite pesado proveniente de la Región Marina en México

30 **52** = Complejo huésped-hospedero generado a partir de la interacción del complejo supramolecular **44** con el dímero de asfalteno **51**.

Una vez demostrado a través de química computacional que los complejos supramoleculares derivados del proceso de autoensamblamiento de las alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxisulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio tienen la capacidad de generar espumas, alterar la mojabilidad de la roca y reducir la viscosidad de aceites crudos pesados, se procedió a determinar a través de simulación molecular la capacidad de dichos complejos supramoleculares para actuar como inhibidores de la corrosión en ambientes típicos que se presentan en la industria petrolera. Para tal efecto se considera el hecho de que para que un producto funcione como inhibidor de corrosión debe de formar una película protectora sobre la superficie metálica que se pretende proteger y que bajo las condiciones de operación que se tienen en la industria petrolera las superficies que se generan debido a procesos electroquímicos y que deben protegerse contra la corrosión están constituidas principalmente de hematita y/o pirita (*Revista de la Sociedad Química de México* **2002**, 46[4], 335-340; *Langmuir* **1996**, 12, 6419-6428).

Los resultados obtenidos como inhibidor de corrosión para el caso del complejo supramolecular **56** derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **53**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio **54** (alquil hidroxisulfonato de sodio) y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **55** en relaciones moleculares 1:1:1 se presentan a continuación:

Ejemplo 17

A través de química computacional y utilizando métodos cuánticos que emplean la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN fueron optimizadas en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **53**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio **54** (alquil hidroxisulfonato de sodio) y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) **55** en relaciones moleculares 1:1:1 **56**, la geometría de la superficie de hematita (α -Fe₂O₃) **57** y la geometría del producto de adsorción **58** generado a partir de la interacción del complejo supramolecular **56** con la superficie de hematita (α -Fe₂O₃) **57** (32) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso

de adsorción del complejo supramolecular **56** sobre la superficie de hematita (α - Fe_2O_3) **57** (33) se muestran en la Tabla 30.

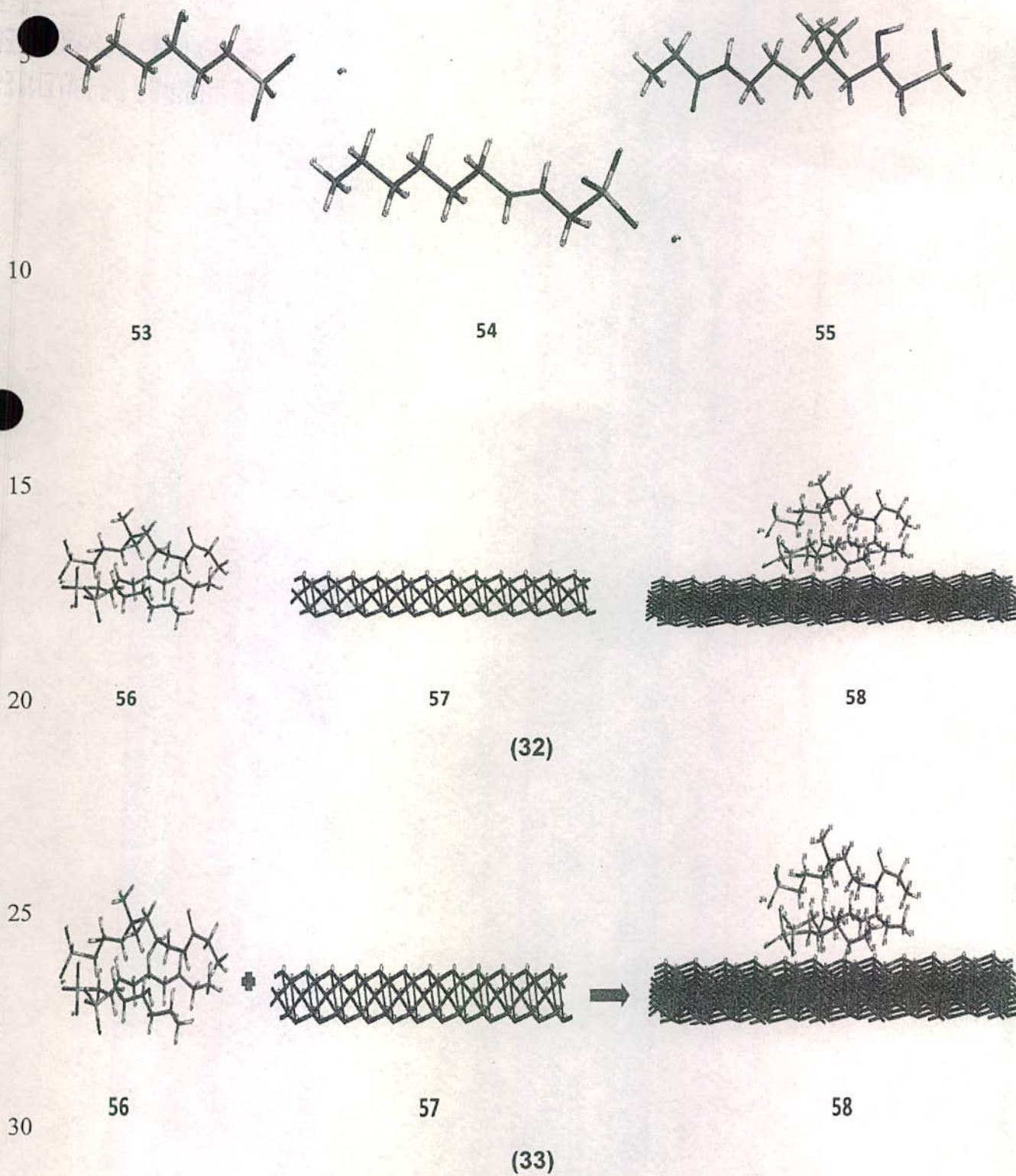


Tabla 30. Resultados energéticos obtenidos para el proceso de adsorción del complejo supramolecular **56** sobre la superficie de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) **57** obtenidos con la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN en un medio solvatado por agua.

Compuesto o Complejo	Teoría de los funcionales de la densidad, funcional LDA-VWN	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
56	-9,281,383.014	-3,443.136397
57	-74,372,646.45	
58	-83,657,472.61	

Donde:

56= Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) en relaciones moleculares 1:1:1.

57 = Superficie de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

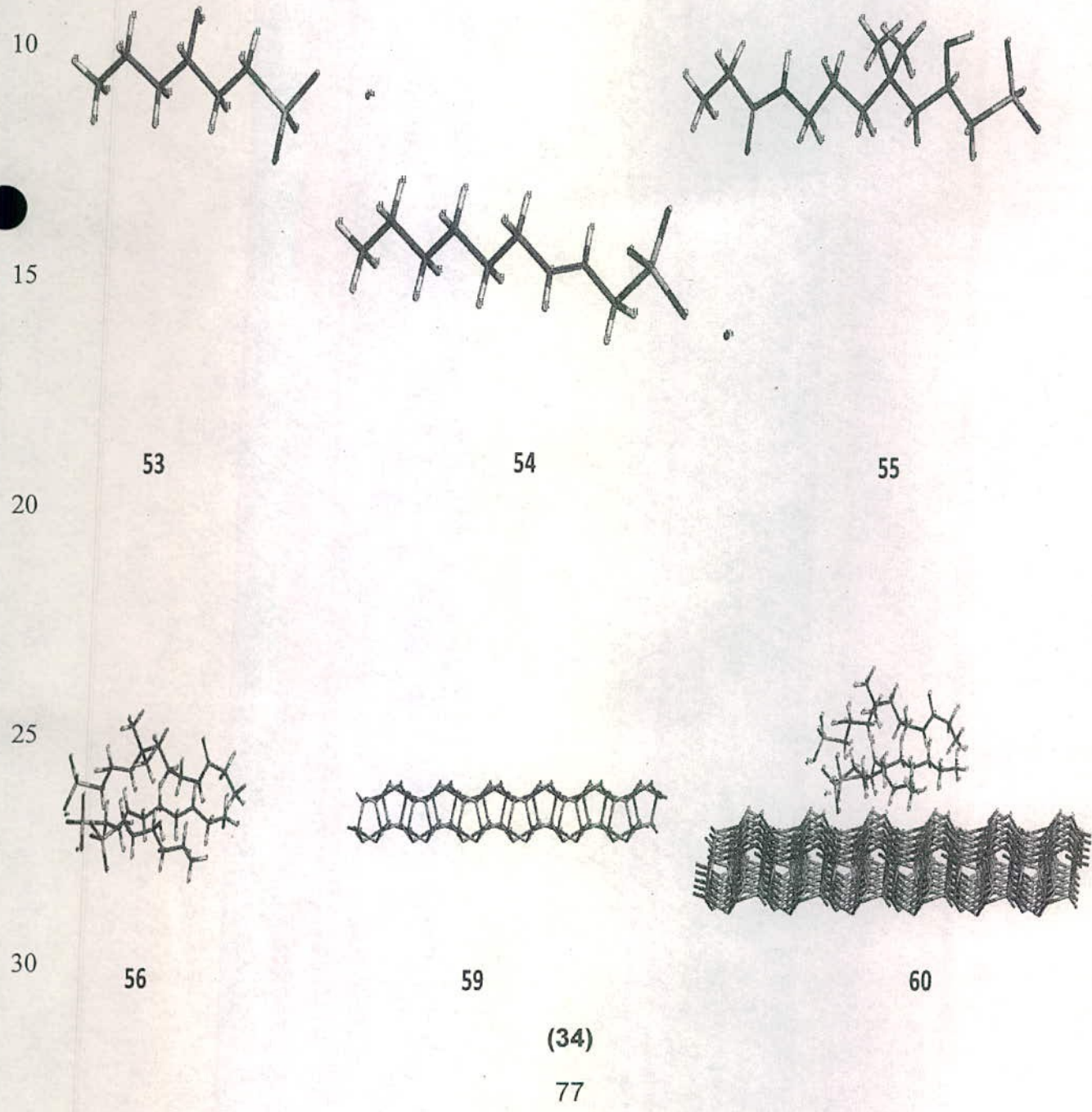
58 = Producto de adsorción generado a partir de la interacción del Complejo supramolecular **56** con la superficie de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) **57**.

El análisis de los resultados de la Tabla 30 muestra que el proceso de adsorción del complejo supramolecular **56** sobre la superficie de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) **57** se ve favorecido desde el punto de vista termodinámico y por lo tanto la formación de la película protectora es espontanea y el complejo supramolecular **56** podría ser utilizado como inhibidor de corrosión en ambientes característicos de la industria petrolera.

Ejemplo 18

A través de química computacional y utilizando métodos cuánticos que emplean la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el funcional LDA-VWN fueron optimizadas en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) la geometría del complejo supramolecular derivado de la interacción de los compuestos *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio (alquenil sulfonato de sodio) **53**, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de

sodio **54** (hidroxi alquil sulfonato de sodio) y etil-amido-propil-hidroxisultaina (alquil amido-hidroxisultaina) **55** en relaciones moleculares 1:1:1 **56**, la geometría de la superficie de pirita (Fe_2S) **59** y la geometría del producto de adsorción **60** generado a partir de la interacción del complejo supramolecular **56** con la superficie de pirita (Fe_2S) **59** (34) y los resultados energéticos obtenidos para el proceso de adsorción del complejo supramolecular **56** sobre la superficie de pirita (Fe_2S) **59** (35) se muestran en la Tabla 31.





20

25

56= Complejo supramolecular derivado de la interacción del *trans*-non-2-en-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxi-hexil-1-sulfonato de sodio y etil amido propil hidroxisultaina (alquil amido hidroxisultaina) en relaciones moleculares 1:1:1.

30

60 = Producto de adsorción generado a partir de la interacción del Complejo supramolecular **56** con la superficie de pirita (Fe_2S) **59**.

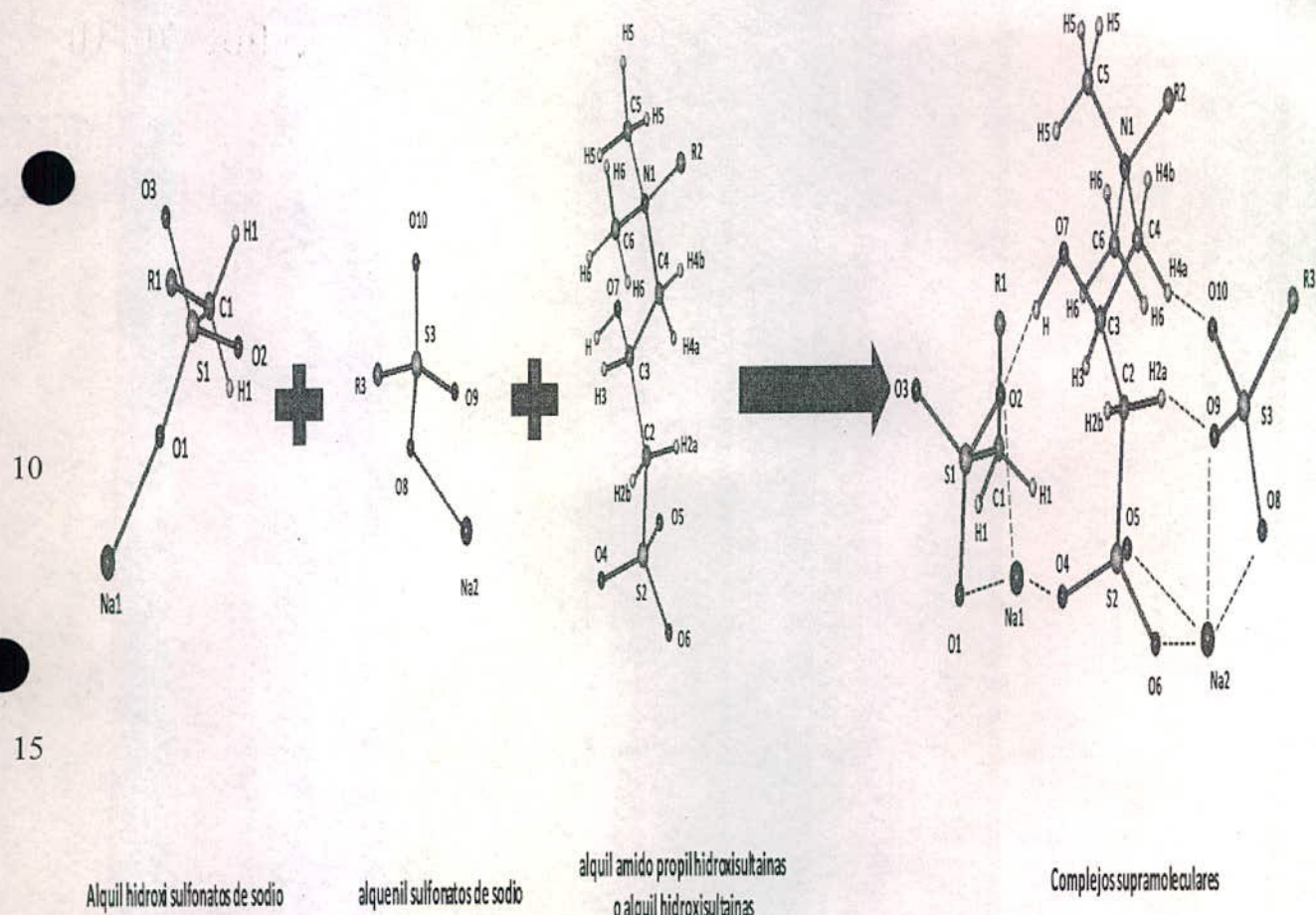
El análisis de los resultados de la Tabla 31 muestra que el proceso de adsorción del complejo supramolecular **56** sobre la superficie de pirita (Fe_2S) **59** se ve favorecido desde el punto de vista termodinámico y por lo tanto la formación de la película protectora es espontánea y el complejo supramolecular **56** podría ser utilizado como inhibidor de corrosión en ambientes característicos de la industria petrolera.

Una comparación de los resultados de adsorción obtenidos a través de simulación molecular para el caso del complejo supramolecular **56** sobre las superficies de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y pirita (Fe_2S) **59** indica que la película protectora que formaría el complejo supramolecular **56** sobre la superficie de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sería más estable que la que formaría sobre la superficie de pirita (Fe_2S) **59** y que en ambos tipos de superficies el complejo supramolecular **56** podría ser utilizado como inhibidor de corrosión.

2) SÍNTESIS DE COMPLEJOS SUPRAMOLECULARES. Los complejos supramoleculares derivados de la presente invención, se obtienen de acuerdo al procedimiento de síntesis (**36**) que consiste en mezclar a temperatura ambiente y presión atmosférica alquil hidroxisulfonatos de sodio, alquenil sulfonatos de sodio con alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas.

La relación molar en la que se forman los complejos supramoleculares se encuentra en los intervalos de 1:1:7 a 7:7:1, respectivamente, siendo las relaciones molares que encuentran en el intervalo de 1:1:2 a 1:2:4 las preferidas.

La formación de los complejos supramoleculares a partir de alquil hidroxisulfonatos de sodio, alquenil sulfonatos de sodio con alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas puede llevarse a cabo en agua, salmueras, alcoholes o una mezcla agua-alcoholes, siendo el medio acuoso el preferido. La concentración final en peso de los complejos supramoleculares en la mezcla puede variar de 0.1% a 50%, preferentemente en el intervalo de 20% a 50%.



(36)

20

25

30

Dentro de los alquenil sulfonatos de sodio útiles para la presente invención se encuentran el but-2-en-1-sulfonato de sodio, el pent-2-en-1-sulfonato de sodio, el hex-2-en-1-sulfonato de sodio, el hept-2-en-1-sulfonato de sodio, el oct-2-en-1-sulfonato de sodio, el non-2-en-1-sulfonato de sodio, el dec-2-en-1-sulfonato de sodio, el undec-2-en-1-sulfonato de sodio, el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, el tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio, el hexadec-2-en-1-sulfonato de sodio y la mezcla de dos o más de estos alquenil-sulfonatos de sodio. Dentro de los alquil hidroxisulfonatos de sodio útiles para la presente invención se encuentran el 3-hidroxibutano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxipentano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxihexano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxiheptano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxi octano-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxinonano-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxidecano-1-sulfonato de sodio, 3-

hidroxiundecano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxidodecano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxitetradecano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxihexadecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxibutano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxipentano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxihexano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxiheptano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxi octano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxinonano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxidecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxiundecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxidodecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxitetradecano-1-sulfonato de sodio y el 2-hidroxihexadecano-1-sulfonato de sodio y la mezcla de dos o más de estos alquil hidroxisulfonatos de sodio. Dentro de las alquil amido propil hidroxisultainas útiles para la presente invención se encuentran la etil-amido-propil-hidroxisultaina, la propil-amido-propil-hidroxisultaina, la butil-amido-propil-hidroxisultaina, la pentil-amido-propil-hidroxisultaina, la hexil-amido-propil-hidroxisultaina, la heptil-amido-propil-hidroxisultaina, la octil-amido-propil-hidroxisultaina, la nonil-amido-propil-hidroxisultaina, la decil-amido-propil-hidroxisultaina, la undecil-amido-propil-hidroxisultaina, la dodecil-amido-propil-hidroxisultaina, la tetradecil-amido-propil-hidroxisultaina, hexadecil-amido-propil-hidroxisultaina, la octadecil-amido-propil-hidroxisultaina, la coco-amido-propil hidroxisultaina y mezclas de dos o más de estas alquil amido propil hidroxisultainas. Dentro de las alquil hidroxisultainas útiles para la presente invención se encuentran la etil-hidroxisultaina, la propil-hidroxisultaina, la butil-hidroxisultaina, la pentil-hidroxisultaina, la hexil-hidroxisultaina, la heptil-hidroxisultaina, la octil-hidroxisultaina, la nonil-hidroxisultaina, la decil-hidroxisultaina, la undecil-hidroxisultaina, dodecil-hidroxisultaina, la tetradecil-hidroxisultaina, la hexadecil-hidroxisultaina, la coco-hidroxisultaina y mezclas de dos o más de estas alquil hidroxisultainas.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la síntesis de los complejos supramoleculares objeto de la presente invención.

Ejemplo 19

En un matraz balón de dos bocas de 1000 mL equipado con un agitador magnético y un termómetro, se mezclaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica con

agitación vigorosa 160.6 gr de agua destilada, 250.0 gr de una solución acuosa que contenía 43.5% en peso (0.278 mol) de coco-amido-propil-hidroxisultaina con 81.0 gr de una solución acuosa que contenía 47.8% en peso de una mezcla de 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, y la cual se caracteriza por tener 47.4% en peso (0.0636 mol) del 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y 52.6% en peso (0.0753 mol) del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio. La mezcla se agita vigorosamente por espacio de 8 horas para dar origen a 490.7 gr de un líquido viscoso de color amarillo ambar que contiene 30% en peso de los complejos supramoleculares que se caracterizan por tener como formula estructural base la indicada en (36) y en donde R1 corresponde al radical 2-hidroxiundecil, R2 corresponde al radical coco-amido-propil y R3 corresponde al radical dodec-2-enil.

Ejemplo 20

En un matraz balón de dos bocas de 1000 mL equipado con un agitador magnético y un termómetro, se mezclaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica con 165.3 gr de agua destilada, 198 gr de una solución acuosa que contenía 43.5% en peso (0.220 mol) de coco-amido-propil-hidroxisultaina con 128.5 gr de una solución acuosa que contenía 47.8% en peso de una mezcla de 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, y la cual se caracteriza por tener 47.4% en peso (0.100 mol) del 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y 52.6% en peso (0.120 mol) del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio. La mezcla se agita vigorosamente por espacio de 8 horas para dar origen a 490.4 gr de un líquido viscoso de color amarillo ambar que contiene 30% en peso de los complejos supramoleculares que se caracterizan por tener como formula estructural base la indicada en (36) y en donde R1 corresponde al radical 2-hidroxiundecil, R2 corresponde al radical coco-amido-propil y R3 corresponde al radical dodec-2-enil.

Ejemplo 21

En un matraz balón de dos bocas de 1000 mL equipado con un agitador magnético y un termómetro, se mezclaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica con 224.1 gr de agua destilada, 250 gr de una solución acuosa que

10 contenía 49% en peso (0.380 mol) de dodecil-hidroxisultaina con 110.9 gr de una solución acuosa que contenía 47.8% en peso de una mezcla de 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, y la cual se caracteriza por tener 47.4% en peso (0.087 mol) del 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y 52.6% en peso (0.100 mol) del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio. La mezcla se agita vigorosamente por espacio de 8 horas para dar origen a 584.8 gr de un líquido viscoso de color amarillo ambar que contiene 30% en peso de los complejos supramoleculares que se caracterizan por tener como formula estructural base la indicada en (36) y en donde R1 corresponde al radical 2-hidroxiundecil, R2 corresponde al radical dodecil y R3 corresponde al radical dodec-2-enil.

3) CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS COMPLEJOS SUPRAMOLECULARES.

15

Ejemplo 22

Caracterización espectroscópica a través de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C y de Infrarrojo del complejo supramolecular derivado de la interacción de la coco-amido-propil hidroxisultaina, 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, cuyo proceso de síntesis fue descrito en el ejemplo 19, que se caracteriza por tener como formula estructural base la indicada en (36) y en donde R1 corresponde al radical 2-hidroxiundecil, R2 corresponde al radical coco-amido-propil y R3 corresponde al radical dodec-2-enil.

25 En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H obtenido en agua deuterada de los complejos supramoleculares descritos en el ejemplo 19, se observan las siguientes señales características: 1) señales múltiples en el intervalo de 3.14 a 3.29 para los protones metílicos **H5 Y H6** y 2) señales múltiples en el intervalo de 3.48 a 3.77 ppm para los protones metilénicos **H2 y H4** y el protón metínico **H3**; mientras que en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H de la coco-amido-propil hidroxisultaina que se utiliza como materia prima se observan las siguientes señales características: 1) señales múltiples en el intervalo de simple para los protones

metílicos **H5 y H6** en el intervalo de 3.13 a 3.30 ppm, 2) señales múltiples en el intervalo de 3.51 a 3.67 para los protones metilénicos **H2 y H4** y el protón metínico **H3**. La desprotección que sufren los protones metilénicos **H2 y H4** y el protón metínico **H3** en los complejos supramoleculares con respecto a los que se tienen en la coco-amido-propil hidroxisultaina, indica la existencia de interacciones que dan origen a los complejos supramoleculares objetos de la presente invención (36).

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de los complejos supramoleculares se observan las siguientes señales características: 1) una señal simple para el carbono metínico **C3** que contiene al grupo hidroxilo en 72.2 ppm, 2) señales simples en el intervalo de 62.6 a 67.4 ppm para los carbonos metilénicos **C2 y C4**, 3) señales simples en el intervalo de 51.7 a 52.1 ppm para los carbonos metílicos **C5 y C6**, mientras que en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de la coco-amido-propil hidroxisultaina que se utiliza como materia prima se observan las siguientes señales características: 1) una señal simple para el carbono metínico **C3** que contiene al grupo hidroxilo en 74.8 ppm, 2) señales simples en el intervalo de 62.6 a 67.4 ppm para los carbonos metilénicos **C2 y C4**, 3) señales simples en el intervalo de 54.7 a 54.9 ppm para los carbonos metílicos **C5 y C6**. La protección que sufren el carbono metínico **C3** que contiene al grupo hidroxilo en los complejos supramoleculares con respecto a los que se tienen en la coco-amido-propil hidroxisultaina, indica la existencia de interacciones que dan origen a los complejos supramoleculares objetos de la presente invención (36).

El espectro de infrarrojo (IR) de los complejos supramoleculares del ejemplo 19 fue obtenido a través de ATR y en el mismo se observan las siguientes bandas de vibración principales: 1) Una banda de tensión simétrica intensa ancha en 1648 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo carbonilo de amida, 2) Una banda de tensión asimétrica intensa ancha en 1550 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo carbonilo de amida, 3) Una banda de tensión asimétrica intensa ancha en 1175 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo sulfonato y 4) una banda de tensión simétrica de intensidad media en 1037 cm^{-1} asignadas a la vibración del grupo sulfonato. Así mismo, en el espectro

q2101

de IR de la coco-amido-propil hidroxisultaína que se utiliza como materia prima se observan las siguientes señales características: 1) Una banda de tensión simétrica intensa ancha en 1641 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo carbonilo de amida, 2) Una banda de tensión asimétrica intensa ancha en 1549 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo carbonilo de amida, 3) Una banda de tensión asimétrica intensa ancha en 1189 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo sulfonato y 4) una banda de tensión simétrica de intensidad media en 1039 cm^{-1} asignadas a la vibración del grupo sulfonato.

10 Las variaciones observadas en las frecuencias de vibración del grupo amida y sulfonato en los complejos supramoleculares con respecto a los que se obtienen en la coco-amido-propil hidroxisultaína que se utiliza como materia prima, confirma la existencia de interacciones que dan origen a los complejos supramoleculares (36) objeto de la presente invención.

15

En las Figuras Nos. 1, 2, 3 y 4, se muestran los espectros típicos de RMN de ^1H y ^{13}C de las materias primas coco-amido-propil hidroxisultaína y la mezcla del 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, respectivamente, en las Figuras Nos. 5 y 6 se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los complejos supramoleculares (36) descritos en el Ejemplo 19 y en las figuras 7 y 8 se muestran los espectros de Infrarrojo de la coco-amido-propil hidroxisultaína y de los complejos supramoleculares (36) descritos en el Ejemplo 19, respectivamente.

20

25 **4) EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO EXPERIMENTAL DE LOS COMPLEJOS SUPRAMOLECULARES.** El desempeño como agentes espumantes, modificadores de la mojabilidad e inhibidores de corrosión en ambientes de ultra alta salinidad y alta temperatura de los complejos supramoleculares derivados de la interacción de alquil hidroxi sulfonatos de sodio, alquenil sulfonatos de sodio con alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas (36) fue determinado a través de diversas pruebas experimentales que se describen a continuación:

30

93102

I) Evaluación de la estabilidad de fase en salmueras con ultra altas salinidades y alto contenido de iones divalentes.

Ejemplo 23

Se llevó a cabo un estudio de estabilidad de fase de los complejos supramoleculares objeto de la presente invención, descritos en los Ejemplos 19, 20 y 21 y cuya fórmula estructural base se indica en (36).

10 Todos los productos fueron evaluados a una concentración de 0.2% peso disueltos en diferentes aguas con alta salinidad y concentración de iones divalentes, a través de la medición de la turbidez en unidades NTU (Unidades nefelométricas de turbidez). Dicho valor indica que tan turbia o cristalina es la solución agua/producto químico, entre más cercano a cero es el valor, la solución es más cristalina y entre más grande es el valor más turbia es la solución.

15

La medición se fundamenta en la aplicación de la técnica nefelométrica mediante el empleo de un fotómetro. El método estándar se basa en la comparación de la magnitud de la luz dispersada por las partículas coloidales presentes en una muestra de agua, con la intensidad de la luz que emerge a través de la misma muestra.

20

En la Tabla 32 se muestran las composiciones de las salmueras que se utilizaron en la evaluación de la estabilidad de fase de los complejos supramoleculares descritos en los Ejemplos 19, 20 y 21 y en la Tabla 33 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación correspondiente a temperatura ambiente. Es importante mencionar que para pasar esta prueba no se debe de rebasar un valor de 30 NTU.

25

El análisis de la Tabla 33 indica que los complejos supramoleculares descritos en los Ejemplos 19, 20 y 21 son solubles y tolerantes a salinidades y durezas que se encuentran en los intervalos de 32803 a 253859 ppm y de 6420 a 87700 ppm; respectivamente.

30

74 102

Con el fin de demostrar la ventaja tecnológica del uso de los complejos supramoleculares, objetos de la presente invención (36), en salmueras con ultra altas salinidades se realizaron pruebas comparativas de estabilidad de fase con respecto a las materias primas que se utilizaron para la síntesis de los mismos y con complejos supramoleculares descritos en la patente mexicana MX 297297. Los resultados se muestran en la Tabla 34.

Tabla 32

	SALMUERA 1	SALMUERA 2	SALMUERA 3
pH	8.33	7.33	6.38
CATIONES	mg/L	mg/L	mg/L
SODIO	11742	44223.39	59809.5
CALCIO	448	12720	31880
MAGNESIO	1288.4	826.54	1944.8
ESTRONCIO	6.9	710	1450
BARIO	0.2	1.84	25.3
ANIONES	mg/L	mg/L	mg/L
CLORUROS	19900	92800	154000
SULFATOS	3650	225	300
CARBONATOS	13.2	0	0
BICARBONATOS	84.2	256.2	148.84
Dureza total como CaCO ₃	6420	35200	87700
Salinidad como NaCl	32803.9	152974.9	253859.1

95 703
104

Tabla 33

PRODUCTO QUÍMICO	SALMUERA 1 TURBIDEZ (NTU)	SALMUERA 2 TURBIDEZ (NTU)	SALMUERA 3 TURBIDEZ (NTU)
Blanco o referencia	1.6	1.9	3.8
Complejos supramoleculares descritos en el Ejemplo 19	6.0	6.5	8.5
Complejos supramoleculares descritos en el Ejemplo 20	6.0	9.0	25
Complejos supramoleculares descritos en el Ejemplo 21	7.8	8.1	9.1

Tabla 34

PRODUCTO QUÍMICO	SALMUERA 1 TURBIDEZ (NTU)	SALMUERA 2 TURBIDEZ (NTU)	SALMUERA 3 TURBIDEZ (NTU)
Mezcla de 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio	1.02	5.94	53
Coco amido-propil hidroxisultaina	1.09	1.68	3.9
Complejo derivado de la coco-amido propil betaina, alfa olefin sulfonato de sodio y cloruro de dodecil trimetil amonio. ¹	27.4	93	145.0
Complejo derivado de la coco-amido propil betaina, alfa olefin sulfonato de sodio, cloruro de dodecil trimetil amonio y poli(ácido)itaconico. ²	13.9	7.2	40.8

^{1,2} Patente mexicana MX 297297

30 El análisis de la Tabla 34 indica que mezcla de 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio y los complejos supramoleculares de la patente

96 706
105

Mexicana MX 297297 presentan problemas de estabilidad de fase a partir de salinidades de 253859 ppm y durezas de 87700 ppm (ver Tabla 32). Así mismo, una comparación de los resultados de las Tablas Nos. 33 y 34 demuestra la ventaja de utilizar los complejos supramoleculares (36) objetos de la presente invención en salmueras con ultra altas salinidades y altas durezas.

10 Por otra parte, con el fin de determinar cuál sería el efecto que tendría sobre la estabilidad de fase de los complejos supramoleculares (36) el agregar inhibidores de corrosión base líquidos zwitteriónicos geminales, descritos en la solicitud de patente americana US 2011/0138683 A1, agentes viscosificantes del tipo poli-(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfonato de sodio), agentes viscosificantes del tipo terpolimeros base acrilamida/N-vinil pirrolidona/2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfonato de sodio y estabilizadores de espuma base copolímeros derivados del ácido itacónico y del vinil sulfonato de sodio (Hernández-Altamirano, Raúl; Tesis de Doctorado 2010; Desarrollo de productos químicos multifuncionales con aplicación potencial en la solución de problemáticas de corrosión, incrustación, asfaltenos y recuperación mejorada de hidrocarburos que se presentan en la industria petrolera; Instituto Mexicano del Petróleo; México) se procedió a preparar las formulaciones que se muestran en la Tabla 35 y a evaluar la estabilidad de fase de las mismas y los resultados se muestran en la Tabla 36.

25 El análisis de la Tabla 36 indica que el adicionar a los complejos supramoleculares (36) inhibidores de corrosión base líquidos zwitteriónicos geminales, descritos en la solicitud de patente americana US 2011/0138683 A1, agentes viscosificantes del tipo poli-(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfonato de sodio), agentes viscosificantes del tipo terpolimeros base acrilamida/N-vinil pirrolidona/2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfonato de sodio y estabilizadores de espuma base copolímeros derivados del ácido itacónico y del vinil sulfonato de sodio no genera ningún problema de estabilidad de fase.

30

97 705
406

Tabla 35

Formulación	Composición	% peso
1	Complejos supramoleculares descritos en el Ejemplo 19	75.00
	Poli-(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfonato de sodio)	25.00
2	Complejos supramoleculares descritos en el Ejemplo 19	75.00
	Terpolímeros base acrilamida/N-vinil pirrolidona/2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfonato de sodio	25.00
3	Complejos supramoleculares descritos en el Ejemplo 19	95.75
	Líquidos zwitteriónicos geminales	4.25
4	Complejos supramoleculares descritos en el Ejemplo 19	91.50
	Copolímeros derivados del ácido itacónico y del vinil sulfonato de sodio	8.50

Tabla 36

PRODUCTO QUÍMICO	SALMUERA 1 TURBIDEZ (NTU)	SALMUERA 2 TURBIDEZ (NTU)	SALMUERA 3 TURBIDEZ (NTU)
Formulación 1	9.1	17	14.5
Formulación 2	11.0	21	26.5
Formulación 3	10.5	18	25.1
Formulación 4	8.7	7.3	6.5

II) Evaluación experimental de las propiedades espumantes de los complejos supramoleculares.

La evaluación de la capacidad espumante de los complejos supramoleculares derivados de la interacción de alquil hidroxisulfonatos de sodio, alquenil sulfonatos de sodio y alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas objeto de la presente invención (36) se realizó a través de dos diferentes pruebas: a) Medición de la estabilidad de la espuma a condiciones de presión atmosférica (Prueba de espumación a presión atmosférica), b) Medición de la estabilidad de la espuma a condiciones de alta presión, alta temperatura y ultra alta salinidad (Prueba de espumación a alta presión) y c) Determinación de las propiedades reológicas.

a) **Prueba de espumación a presión atmosférica.** El sistema de generación de espuma a presión atmosférica, que se utilizó es una modificación del sistema descrito en la patente Mexicana MX 297297 y está diseñado para evaluar la estabilidad de las espumas generadas por surfactantes a temperaturas de hasta 75 °C y el mismo se muestra en la Figura 9.

El sistema de espumación esta constituido por tres subsistemas, el primero consiste en el cuerpo del espumómetro integrado por dos tubos concéntricos de vidrio. El tubo exterior mide 1.35 m de alto con un diámetro de 0.0762 m y el tubo interior tiene una altura de 1.15 m, con un diámetro de 0.0508 m. En el tubo interior se carga la solución a evaluar (salmuera más producto químico) y se lleva a cabo la generación y confinamiento de la espuma. Mientras que en el tubo exterior tiene como función alojar al líquido de calentamiento mediante el cual se controla la temperatura de la prueba. El segundo subsistema es el que controla el flujo de gas y está constituido por un tanque de almacenamiento mediante el cual se regula la presión de descarga del gas y un segundo tanque de estabilización de dimensiones menores cuya función es precisamente contribuir a la regulación del flujo de gas y evitar el arrastre de condensados. En la línea de gas se cuenta con un arreglo de tres válvulas para controlar la dirección y magnitud del flujo de gas, la primera es una válvula de desfogue conectada al tanque estabilizador, a continuación se

cuenta con una válvula de paso, que permite la alimentación del gas hacia un flujómetro calibrado (flujo máximo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$) y finalmente una de tres vías que sirve para controlar el paso del gas hacia el cuerpo del espumómetro así como abrir el sistema a la atmósfera. Al final de este subsistema, se cuenta con un tramo de tubing de acero inoxidable o lanza en cuyo extremo inferior se encuentra unido un dispersor o difusor sinterizado (que puede ser de vidrio o de acero), a través del cual se inyecta el gas a la fase líquida con el fin de distribuir de forma homogénea el flujo de gas y lograr una textura de espuma monodispersa.

10 Finalmente el tercer subsistema es el de control de la temperatura que se hace en el espacio anular a través del flujo de un aceite de calentamiento controlado por un baño térmico de recirculación digital

15 Para llevar a cabo la medición de la estabilidad de la espuma y su capacidad de espumar, se desarrolló un proceso que consta de 18 etapas y que se describen a continuación: 1) Preparar la solución de estudio a la concentración requerida por el análisis, 2) Verificar la limpieza del tubo de vidrio interior, 3) Encender el baño térmico y fijar una temperatura de 70°C (dicho proceso dura aproximadamente 1 hora), 4) Abrir las válvulas del tanque de gas, 5) Desfogar las válvulas tanto del
20 tanque de gas como del espumómetro, 6) Asegurar que la presión se encuentre a 50psi, 7) Inyectar 60 ml de la solución a estudiar mediante una jeringa y una manguera, 8) Introducir y centrar la lanza de acero y dejarla por espacio de 10 minutos para que se homogenice la temperatura en la lanza, 9) Conectar la línea de gas a la lanza, 10) Colocar una banda de calentamiento en la parte superior del
25 espumómetro con el fin de evitar condensación de vapores, 11) Registrar la altura inicial del líquido, 12) Abrir la válvula de paso del gas, 13) Abrir el rotámetro y controlar el flujo hasta alcanzar los 50 y mantenerlo, 14) Iniciar el cronómetro en cuanto aparezca la primera burbuja de gas en el líquido, 15) Después de 45 segundos cerrar la válvula de paso del gas, abrir la válvula de desfogue del gas y
30 medir la altura de la espuma (altura máxima) y del líquido así como se reiniciar el cronómetro, 16) Realizar mediciones de la alturas de la espuma y el líquido cada

minuto durante 10 minutos para determinar la velocidad de drene y la calidad de la espuma, 17) Registrar las alturas de la espuma y del liquido cada 10 minutos hasta que la altura de la espuma alcance el 30% de la altura máxima y, 18) Determinar el porcentaje de estabilidad de la espuma a cada tiempo y con base en esto construir un diagrama de estabilidad de la espuma en el tiempo.

La estabilidad de la espuma se define como la variación de la altura inicial de la espuma respecto al tiempo y se determina de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2.

$$10 \quad H_t - H_i = H_s \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

H_s = altura de la espuma

H_L = altura de la solución

H_t = altura total del experimento

15

El experimento se finaliza cuando se alcanza el 30% de la estabilidad de la espuma.

El cálculo para obtener la estabilidad de la espuma es el siguiente:

$$20 \quad \frac{H_s}{H_{sMAX}} \times 100 = E \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

H_s = altura de la espuma

H_{sMAX} = altura máxima de la espuma

E = Estabilidad de la espuma

25

En donde H_{sMAX} es la H_s calculada a los 45 segundos del experimento.

Se llevó a cabo un estudio de estabilidad de fase de los complejos supramoleculares objeto de la presente invención, descritos en los ejemplos 19, 20 y 21 y cuya fórmula estructural base se indica en (36).

101 709
X^o

En base a la metodología descrita se llevó a cabo la determinación de la estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares objeto de la presente invención, descritos en los Ejemplos 19, 20 y 21 y cuya fórmula estructural base se indica en (36) y los resultados obtenidos se presentan en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 24

Las estabilidades de las espumas generadas por los complejos supramoleculares descritos en los ejemplos 19, 20 y 21 y cuya fórmula estructural base se indica en (36) fueron evaluadas a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 70°C, utilizando una salmuera que contenía 32804 ppm de sólidos totales disueltos, de los cuales 1736 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una dureza total como CaCO₃ de 6420 ppm y una concentración de complejos supramoleculares al 0.2% en peso y para formar la espuma se utilizó gas nitrógeno (N₂).

En la Tabla 37 se muestra la composición de la salmuera utilizada para diluir el complejo supramolecular.

Tabla 37

	SALMUERA 1
CATIONES	mg/L
SODIO	11742.1
CALCIO	448
MAGNESIO	1288.4
ANIONES	mg/L
CLORUROS	19900
SULFATOS	3650
CARBONATOS	13.2
BICARBONATOS	84.2
DUREZA TOTAL COMO CaCO ₃	6420
SALINIDAD COMO NaCl	32803.9

102
770
HT

El tiempo establecido para obtener cada parámetro (altura de la espuma y del líquido) fue de 45 segundos y el porcentaje mínimo de estabilidad de espuma que se registró fue del 30%.

En la Figura 10 se muestra la gráfica de tiempo contra estabilidad de la espuma obtenida con complejos supramoleculares descritos en los Ejemplos 19, 20 y 21 y cuya fórmula estructural base se indica en (36), de la cuál se observa que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 385, 360 y 345 minutos, respectivamente.

10

Con el fin de demostrar que los complejos supramoleculares presentan ventajas tecnológicas al usarse como agentes espumantes con respecto a las materias primas que se utilizaron para la síntesis de los mismos y con complejos supramoleculares descritos en la patente mexicana MX 297297, se determinaron las estabilidades de la espumas que generan bajo las mismas condiciones experimentales que se mencionan en el Ejemplo 24.

15

Ejemplo 25

Se llevó a cabo un estudio de estabilidad de espuma de la cocoamido propil hidroxisultaina, mezcla de 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio y los complejos supramoleculares de la patente Mexicana MX297297.

20

Los resultados obtenidos de estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 0.2% en peso de la cocoamido propil hidroxisultaina, mezcla de 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y dodec-2-en-1-sulfonato de sodio y los complejos supramoleculares de la patente Mexicana MX 297297 se muestran en la Figura 11, de la cuál se observa que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 60, 30, 170 y 330 minutos, respectivamente.

25

30

10377
42

Los resultados indican que la espuma generada por los complejos supramoleculares descritos en los ejemplo 19, 20 y 21 y cuya fórmula estructural base se indica en (36), son al menos 10 veces más estables que la generada por la mezcla del 3-hidroxidodecan-1-sulfonato de sodio y el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, 7 veces más estables que las generadas por la coco amido propil hidroxisultaína, 2 veces más estables que el complejo supramolecular derivado de la coco-amido propil betaina, alfa olefin sulfonato de sodio y cloruro de dodecil trimetil amonio. Por otra parte, la estabilidad de la espuma del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 es 17% más estable que la generada por el complejo de coco amido propil betaina, alfa olefin sulfonato de sodio, cloruro de dodecil trimetil amonio y poli(ácido)itaconico.

Con estos resultados queda demostrado la ventaja tecnológica que tiene el usar los complejos supramoleculares que tienen como base la interacción de alquil hidroxisulfonatos de sodio, alquenil sulfonatos de sodio con alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas cuya fórmula estructural base se indica en (36) como agentes espumantes a presión atmosférica, temperatura de 70°C y alta concentración de sólidos totales y iones divalentes.

Por otra parte, con el fin de determinar cuál sería el efecto que tendría sobre la estabilidad de la espuma de los complejos supramoleculares (36) el agregar inhibidores de corrosión base líquidos zwitteriónicos gemínales, agentes viscosificantes y estabilizadores de espuma, se procedió a evaluar las formulaciones 1, 2, 3 y 4 descritas en el Ejemplo 23, bajo las mismas condiciones del Ejemplo 24.

Ejemplo 26

Se llevó a cabo un estudio de estabilidad de espuma de las formulaciones 1, 2, 3 y 4, descritas en el ejemplo 23 y bajo las mismas condiciones del Ejemplo 24.

104 172
H3

En la Figura 12 se muestra la gráfica de tiempo contra estabilidad de la espuma obtenida con las formulaciones 1, 2, 3 y 4, de la cuál se observa que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 240, 250, 375 y 440 minutos, respectivamente.

Los resultados indican que la estabilidad de la espuma generada por las formulaciones 1 y 2 que contienen agentes viscosificantes poliméricos son alrededor de 38 y 35%, respectivamente menos estables que el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19, por lo que el agregar este tipo de compuestos al complejo supramolecular inducen un efecto antagónico en las propiedades espumantes. La estabilidad de la espuma generada por la formulación 3 que contiene un inhibidor de corrosión base líquido zwitterionico geminal no afecta el desempeño del aditivo espumante derivado del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19. Por otra parte, la estabilidad de la formulación 4 que contiene un estabilizador de espumas incrementa en un 14% la estabilidad de la espuma del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19, por lo que se observa un efecto sinérgico.

Con el fin de determinar cuál sería el efecto que tendría la salinidad y el contenido de iones divalentes sobre la estabilidad de la espuma del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36), se llevó a cabo un estudio de estabilidad en tres diferentes aguas de formación características de yacimientos con un alto contenido de iones divalentes (calcio, magnesio, bario y estroncio) y salinidad como NaCl.

Ejemplo 27

Se llevó a cabo la evaluación de la estabilidad de la espuma formada por el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36), en tres diferentes salmueras cuyas características se muestran en la Tabla 38.

105773
TCY

Tabla 38

	SALMUERA 2	SALMUERA 3	SALMUERA 4
pH	7.33	6.38	4.96
CATIONES	mg/L	mg/L	mg/L
SODIO	44223.39	59809.46	52559
CALCIO	12720	31880	56800
MAGNESIO	826.54	1944.8	2917
ESTRONCIO	710	1450	ND
BARIO	1.84	25.33	ND
ANIONES	mg/L	mg/L	mg/L
CLORUROS	92800	154000	190000
SULFATOS	225	300	5
CARBONATOS	0	0	0
BICARBONATOS	256.2	148.84	82.96
Dureza total como CaCO ₃	35200	87700	154000
Salinidad como NaCl	152974.86	253859.14	313203

Una comparación de los resultados obtenidos de estabilidad de espuma generada por el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36) en tres diferentes salmueras se muestra en la figura 13. La estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 50, 30, 170 y 330 minutos. Los resultados indican que la espuma generada por el complejo presenta una estabilidad mínima del 30% en tiempos de 360, 400 y 600 minutos en salmueras con salinidades como cloruro de sodio de 152974, 253859 y 313203 ppm, respectivamente. Dichos resultados muestran que se forman complejos muy estables conforme se incrementa la salinidad.

106 714
145

Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares (36) objetos de la presente invención en salmueras con ultra altas salinidades y altas durezas.

Con el objetivo de determinar cuál sería el efecto sobre la estabilidad de la espuma que tendría el tipo de gas para generar la espuma del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36), se llevó a cabo un estudio de estabilidad de espuma en nitrógeno, dióxido de carbono y metano.

10

Ejemplo 28

Se llevó a cabo la evaluación de la estabilidad de la espuma formada por el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36), a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 70 °C, utilizando una salmuera que contenía 313203 ppm de salinidad como NaCl, de los cuales 154000 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración del complejo supramolecular del 0.2% en peso y como gases metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂).

Los resultados obtenidos de estabilidad de la espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 0.2% en peso del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36) con gas metano, dióxido carbono y nitrógeno se muestran en la figura 14. El análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima del 30% es alcanzada en un tiempo de 750 minutos para nitrógeno, 760 minutos para dióxido carbono y más de 800 minutos para el metano.

Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares (36) objetos de la presente invención en salmueras con ultra altas salinidades y altas durezas y la versatilidad de utilizar diferentes gases para producir la espuma.

107718
116

II) Prueba de espumación a alta presión. El sistema de generación de espuma a alta presión y alta temperatura que se utilizó fue desarrollado en el laboratorio de recuperación de hidrocarburos del Instituto Mexicano del Petróleo y está diseñado para evaluar la estabilidad de las espumas generadas por surfactantes a temperaturas de hasta 170°C y presiones de hasta 6000 psi y el mismo se muestra en la Figura 15; el cual consiste de bombas de inyección, cilindros de transferencia, regulador de presión inversa (RPI), sistema de control de temperatura, sistema de monitoreo de presión, cámara digital, filtro (generador de espuma) y celda experimental.

10

1) CONDICIONES DE LA PRUEBA

- Temperatura: 150 °C
- Presión: 3,500 psi
- Gas: Metano
- Salmuera
- Tiempo de prueba: 7 días
- Gasto de Líquido: 0.6 ml/min
- Gasto de Gas: 2.4 ml/min

15

20

2) METODOLOGÍA:

1) Acondicionamiento del sistema:

- Mirilla
- RPI
- Cilindros de transferencia

25

2) Se calibra el transductor de presión y los termopares.

3) Se eleva la temperatura a la que se desee llevar a cabo el experimento y se mantiene la presión por medio del RPI.

4) Se inyectan el líquido aditivado con el producto químico y el gas para formar la espuma en una relación 1 a 4, respectivamente bajo condiciones de yacimiento.

30

- 5) Una vez formada la espuma y saturada la celda se aísla el sistema y se deja monitoreando la presión y temperatura.
- 6) Se toman imágenes fotográficas a diferentes tiempos durante la prueba para observar la estabilidad de la espuma.

Determinación de la Estabilidad de la Espuma. La metodología desarrollada para la determinación de la estabilidad de la espuma es la siguiente:

1. Se procede a realizar una escala de color a escala de gris para las imágenes fotográficas.
2. Se calcula el área de la mirilla en pixeles.
3. Se calcula el área libre de lamelas.
4. Se calcula el porcentaje de área libre de lamelas.

$$\% \text{ de Área libre de lamelas} = \text{Área libre de lamelas} / \text{Área de la Mirilla} \quad (\text{Ecuación 3})$$

5. Se calcula el porcentaje de área de lamelas.

$$\% \text{ Área de lamelas} = 1 - \% \text{ Área libre de lamelas} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Ejemplo 29

Se llevó a cabo la evaluación de la estabilidad de la espuma formada por el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36), a través de la prueba de espumación a alta presión, cuyas condiciones son 3500 psi de presión y a una temperatura de 150°C, utilizando una salmuera que contenía 313203 ppm de salinidad como NaCl, de los cuáles 154000 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración del complejo supramolecular del 0.2% en peso y como gas metano (CH₄).

109 117
118

En la Figura 16 se muestran la secuencia de imágenes fotográficas de la espuma formada por salmuera más complejo supramolecular a una concentración del 0.2% en peso, mediante la cuál se observa el comportamiento de la espuma durante la prueba. Su duración fue de alrededor de 168 hrs, tiempo en el cuál las condiciones del sistema se mantuvieron constantes a temperatura de 150 °C y 3500 psi de presión.

Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 39 e indican que la espuma es estable bajo condiciones de alta presión, ultra alta salinidad y alta temperatura, y no llegó a coalescer totalmente durante las 168 hrs.

Tabla 39

% Área de lamelas	Tiempo (hrs)	% Área de lamelas	Tiempo (hrs)
100	0	55	73.5
90	12	55	73.9
80	24	52	89
75	36	50	94
68	65	44	98
68	66	44	116
68	67	44	118
65	68	40	122
65	69	38	137
65	69.2	33	144
60	70.2	31	146
60	70.8	28	161
55	72.3	27	164

En la Figura 17 se muestra el comportamiento del tiempo contra la estabilidad de la espuma a condiciones de yacimiento.

5 Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares (36) objetos de la presente invención en condiciones de alta presión (3500psi), alta temperatura (150°C) y salmueras con ultra altas salinidades y altas durezas y la versatilidad de utilizar diferentes gases para producir la espuma.

10 **Determinación del comportamiento reológico en reómetro capilar a condiciones de yacimiento.** El método de prueba consiste en determinar el comportamiento reológico de espumas generadas a partir de los complejos supramoleculares objeto de la presente invención, con agua de ultra alta salinidad y alta dureza a las condiciones de yacimiento empleando un reómetro capilar para
15 en el laboratorio de productividad de pozos del Instituto Mexicano del Petróleo, en el cual se determina la caída de presión entre dos puntos del tubo capilar como función del gasto de espuma.

Elementos requeridos para la prueba:

20

- Reómetro capilar para altas presiones y temperaturas.
- Tanque de Nitrógeno.
- 1L de solución de agente espumante en salmuera característica.

25 Procedimientos de prueba:

1) Llevar el sistema del reómetro capilar a la temperatura y presión del experimento.

2) Fijar el gasto total o gasto de la espuma conforme a las dimensiones del capilar
30 para obtener el la velocidad de corte máxima deseada, los gastos de gas nitrógeno y solución espumante quedaran definidos para obtener la calidad

requerida. Esta relación debe ajustarse a la siguiente ecuación:

$$calidad = \frac{Q_{gas}}{Q_{gas} + Q_{liq}}$$

(Ecuación 5)

5 donde el gasto total esta dado por la suma de los gastos de gas y de líquido.

- 3) A un gasto total fijado registrar los valores de caída de presión correspondientes en un intervalo de tiempo de 10 minutos.
- 10 4) Modificar el gasto total a un valor inferior y volver a registrar los valores de caída de presión para el mismo periodo de tiempo que en punto anterior.
- 15 5) Repetir el procedimiento hasta obtener por lo menos 7 puntos o 7 diferentes gastos.
- 6) Con base en los datos experimentales de gasto volumétrico total y caída de presión calcular el esfuerzo cortante y la velocidad de corte correspondiente, a fin de obtener la gráfica de esfuerzo cortante contra velocidad de corte, de donde puede observarse y determinar el comportamiento reológico de la espuma.
- 20 7) Realizar un ajuste matemático conforme al tipo de curva observada para obtener la ecuación del modelo reológico de la espuma de donde pueda calcularse la viscosidad aparente como función de la velocidad de corte.

25

Ejemplo 30

Se llevó a cabo la determinación del comportamiento reológico de una espuma generada por el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36) a una temperatura de 150°C y presión de 3500 psi, a una concentración del 0.2% en peso en la salmuera 4 descrita en el ejemplo 27 y empleando como gas nitrógeno para alcanzar una calidad del 80% y en un

30

intervalo de velocidades de corte altas. En la Tabla 40 se resumen las principales condiciones del experimento y dimensiones del capilar. A continuación en la Tabla 41 y Figura 18 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 40

Temperatura:	150 °C
Presión:	3500 psi
Intervalo de velocidad de corte:	160-1200 s ⁻¹
Diámetro interno:	0.119 cm
Longitud :	60 cm
Calidad de espuma:	80 %

Tabla 41

Q (cm ³ /h)	ΔP (Pa)	Velocidad de corte (1/s)	Esfuerzo cortante (Pa)
699.99	26900.00	1175.30	13.34
600.00	25200.00	1007.41	12.50
500.00	23500.00	839.51	11.65
400.00	22400.00	671.61	11.11
350.00	21900.00	587.66	10.86
299.99	20500.00	503.69	10.16
250.00	17850.00	419.75	8.85
200.00	15830.00	335.81	7.85
150.00	13800.00	251.85	6.84
100.01	13200.00	167.92	6.55

De los resultados obtenidos y al realizar el ajuste matemático del comportamiento reológico para esta espuma con un coeficiente de correlación $R^2= 0.9706$ se encontró como ecuación característica de un fluido pseudoplástico:

$\mu = 813.3 \cdot \dot{\gamma}^{0.3977-1}$

(Ecuación 6)

113 729
+ 176

A partir de la ecuación anterior es posible calcular la viscosidad como función de la velocidad de corte, los resultados se muestran en la Tabla 42.

Tabla 42

Velocidad corte (1/s)	Viscosidad Aparente Experimental (cP)	Viscosidad Aparente Calculada (cP)
1175.30	11.32	11.51
1007.41	12.36	12.63
839.51	13.85	14.10
671.61	16.51	16.12
587.66	18.49	17.47
503.69	20.12	19.18
419.75	21.02	21.40
335.81	23.31	24.48
251.85	27.14	29.11
167.92	38.98	37.16

De los resultados obtenidos en esta evaluación para la espuma generada a partir del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 se observa que a aún a velocidades de corte altas de 1175 s⁻¹ bajo condiciones de presión y temperatura de yacimiento es posible alcanzar valores de viscosidad de 11 cP, esto es 60 veces más que el agua y 500 veces la viscosidad del nitrógeno.

Ejemplo 31

Se llevó a cabo la determinación del comportamiento reológico de una espuma generada por el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36) a una temperatura de 150°C y presión de 3500 psi a una concentración del 0.2% en peso en la salmuera 4 cuya composición se describe en el Ejemplo 27, empleando como gas nitrógeno para alcanzar una

114 122
x13

calidad del 80% y en un intervalo de velocidades de corte bajas. En la Tabla 43 se resumen las principales condiciones del experimento y dimensiones del capilar. A continuación en la Tabla 44 y en la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 43

Temperatura:	150 °C
Presión:	3500 psi
Intervalo de velocidad de corte:	12-300 s ⁻¹
Diámetro interno:	0.255 cm
Longitud :	610 cm
Calidad de espuma:	80 %

Tabla 44

Q (cm ³ /h)	ΔP (Pa)	Velocidad corte (1/s)	Esfuerzo cortante (Pa)
1800	20,030	305.71	1.83
1500	17,500	254.76	1.78
1200	16,900	203.81	1.63
900	15,800	152.85	1.68
600	14,700	101.90	1.53
450	12,400	76.43	1.30
400	11,700	67.94	1.22
350	10,390	59.44	1.11
200	8,980	33.97	0.99
150	8,790	25.48	0.89
100	8,010	16.98	0.85
75	7,860	12.74	0.83

115
124

De los resultados obtenidos y al realizar el ajuste matemático del comportamiento reológico para esta espuma con un coeficiente de correlación $R^2= 0.9581$ se encontró como ecuación característica de un fluido pseudoplástico:

$$\mu = 428.6 * \gamma^{0.2527-1}$$

(Ecuación 7)

A partir de la ecuación anterior es posible calcular la viscosidad como función de la velocidad de corte, los resultados se muestran en la Tabla 45.

Tabla 45

Velocidad corte (1/s)	Viscosidad Aparente Experimental (cP)	Viscosidad Aparente Calculada (cP)
305.71	6.00	5.95
254.76	7.00	6.82
203.81	8.00	8.06
152.85	11.00	9.99
101.90	15.00	13.53
76.43	17.00	16.78
67.94	18.00	18.32
59.44	18.70	20.24
33.97	29.00	30.75
25.48	35.00	38.13
16.98	50.00	51.62
12.74	65.00	64.01

De los resultados obtenidos en esta evaluación para la espuma generada a partir del complejo supramolecular 37 se observa que a velocidades de corte bajas cercanas a las encontradas en el yacimiento alrededor de 12 s^{-1} bajo condiciones de presión y temperatura de yacimiento es posible alcanzar valores de viscosidad de 64 cP, esto es 300 veces más que el agua y 2700 veces la viscosidad del nitrógeno.

116 723
225

Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares (36) objetos de la presente invención como aditivos espumantes en condiciones de alta presión (3500psi), alta temperatura (150°C) y salmueras con ultra altas salinidades y altas durezas.

III) **EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MODIFICADORAS DE LA MOJABILIDAD.** Los siguientes ejemplos servirán para demostrar el uso de los complejos supramoleculares (36) objeto de la presente invención como modificadores de la mojabilidad.

10

Para esta evaluación se llevó a cabo de 4 formas: a) Determinación del cambio de ángulo de contacto a condiciones atmosféricas, b) Determinación de imbibición espontánea en pequeños fragmentos de dolomía y caliza en celdas Amott, c) Determinación de imbibición espontánea en núcleos de caliza en celdas Amott y d) Determinación de imbibición espontánea en núcleos de caliza en un reactor vidriado de alta temperatura.

15

a) **Determinación del cambio de ángulo de contacto a condiciones atmosféricas.** El método de prueba consiste de un procedimiento para observar cómo se modifica el ángulo de contacto de un sistema roca/aceite inmerso en salmuera con alto contenido de sólidos totales disueltos y de iones divalentes como calcio y magnesio con o sin presencia de producto químico, a condiciones ambientales para determinar el tiempo en el cual se logra desprender pequeñas porciones de aceite en el sistema.

25

Elementos requeridos para la prueba:

30

- Vasos de precipitados de 50 mililitros.
- Pequeños fragmentos de dolomita, caliza o arenisca.
- Cámara fotográfica.
- Aceite crudo típico de yacimientos carbonatados.
- Salmuera.

117 274
x6

Procedimiento de prueba

- 1.- Preparar 100 mL de la solución acuosa (salmuera) a evaluar a la concentración de producto químico requerida en la prueba.
- 2.- Colocar un pequeño fragmento de roca (dolomía, caliza o arenisca) de dimensiones 2X2X1 cm en un vaso de precipitado de 50 mL.
- 3.- Colocar cuidadosamente dos gota de aceite crudo sobre la superficie del pequeño fragmento de roca.
- 4.- Dejar que el sistema roca-aceite se equilibre, dando un tiempo de reposo de 30 minutos.
- 5.- Verificar si la superficie de la roca es mojable al aceite.
- 6.- Agregar cuidadosamente 25 mL de la solución acuosa a evaluar a la concentración de producto químico requerido en la prueba. Asegurarse que el sistema roca-aceite este completamente sumergido en la solución acuosa a evaluar.
- 7.- Observar los cambios que se presentan en el ángulo de contacto en el sistema roca-aceite-solución acuosa y dejar evidencia de los mismos a través de fotografías.
- 8.- Determinar el tiempo en el cual comienza el desprendimiento de aceite en el sistema debido al efecto del producto químico.
- 9.- El tiempo de duración de la prueba es de una hora.

Ejemplo 32

Se llevó a cabo la determinación del cambio de ángulo de contacto para el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36) a diferentes concentraciones.

Se utilizó la salmuera 1 cuya composición se describe en el Ejemplo 24, placas de roca compuesta de 99% de dolomita y 1% de caliza y aceite cuya composición se muestra en la Tabla 46.

118725
127

Tabla 46

Fracción	
Saturados (% peso)	18.7
Aromáticos (% peso)	31.8
Resinas (% peso)	37.8
Asfaltenos (% peso)	11.7
Número ácido (mg KOH/gr)	0.5

10 En las Tablas 47, 48 y 49 se muestran los resultados del experimento de cambio de ángulo de contacto utilizando el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 a diferentes concentraciones.

15 Los resultados muestran que el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 modifica favorablemente el ángulo de contacto y desprende el aceite en menos de 1 hora de tener contacto con el aceite adsorbido en la roca bajo condiciones ambiente y salmueras de alta salinidad, así como aceites con alto contenido de asfaltenos.

Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares (36) objetos de la presente invención como modificadores de la
20 mojabilidad bajo condiciones de temperatura, presión ambiente y salmueras con ultra altas salinidades y altas durezas.

b) **Determinación del factor de recuperación en pequeños fragmentos de dolomía y caliza en celdas Amott.** El método de prueba consiste en determinar el
25 factor de recuperación de aceite a diferentes temperaturas, debido a procesos de imbibición espontanea de agua en pequeños fragmentos de roca carbonatada y/o núcleos con permeabilidades y porosidades conocidas.

Elementos requeridos para la prueba:

- 30
- Celdas Amott.
 - Recirculador de temperatura controlada.

128
119

- Pequeños fragmentos de dolomía, caliza o arenisca.
- Cámara fotográfica.
- Aceite crudo típico de yacimientos carbonatados.
- Salmuera típica de yacimientos que presentan altas salinidades.
- Complejo supramolecular o producto químico a evaluar.
- Balanza Analítica.
- Equipo de vidrio de extracción por SOXHLET.
- Material volumétrico de vidrio.
- Estufa de convección.

10

Procedimientos de prueba:

- 1) Someter a procesos de extracción de hidrocarburos con diferentes solventes orgánicos en un sistema SOXHLET a pequeños fragmentos de roca (dolomía, caliza o arenisca) provenientes del yacimiento para el cual se pretende realizar el estudio. Los procesos de extracción se realizan de manera continua, secuenciada y a reflujo; utilizando como solventes: a) Hexano b) Xileno, c) Cloroformo, d) Metanol, e) Hexano, f) Xileno y g) Cloroformo. El tiempo de duración de cada etapa de extracción es de un día y el tiempo total del proceso es de 7 días.
- 2) Secar los fragmentos pequeños de roca en una estufa a una temperatura de 100 °C y registrar el peso después de alcanzar un peso constante.
- 3) Poner en contacto los pequeños fragmentos de roca con aceite muerto proveniente del yacimiento de interés, por espacio de 24 horas a la temperatura requerida y a presión de 140 ± 5 psi, en una celda de añejamiento.
- 4) Escurrir a temperatura y presión atmosférica los pequeños fragmentos de roca impregnados con aceite muerto hasta observar que ya no existe goteo. El proceso de escurrimiento dura alrededor de 12 horas y para ello se hace uso de una malla de alambre del número 200.
- 5) Pesar los pequeños fragmentos de roca impregnados con aceite muerto y obtener por diferencia de peso la cantidad de aceite que adsorbió el medio

poroso.

6) Preparar 400 mL de solución acuosa (salmuera) a evaluar a la concentración de producto químico requerida en la prueba.

7) Colocar 60 gramos de pequeños fragmentos de roca impregnados con el aceite muerto en la celda Amott y agregar cuidadosamente 350 mL del producto químico a evaluar a la concentración requerida.

8) Incrementar la temperatura del sistema a la cual se desea realizar la evaluación del desempeño del producto químico o muestra en estudio y mantener la misma por el periodo de tiempo al cual se pretenda determinar el factor de recuperación bajo las condiciones de temperatura y salinidad.

9) Cuantificar la cantidad de aceite producido debido a procesos de imbibición espontánea de agua bajo las condiciones de estudio y determinar el factor de recuperación de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Fr = (Ar \times 100) / A_{omp} \quad (Ecuación 8)$$

Donde:

Fr= Factor de recuperación

Ar= Aceite recuperado

Aomp= Aceite original adsorbido en el medio poroso.

Ejemplo 33

Se llevó a cabo la evaluación del factor de recuperación total para los complejos supramoleculares descritos en los Ejemplos 19 y 20 y cuya fórmula estructural base se indica en (36), a una concentración del 0.2% en peso, utilizando como medio de prueba la salmuera 1 descrita en el Ejemplo 24, fragmentos de roca caliza y aceite cuyas características se muestran en la Tabla 50, para un intervalo de temperaturas de 80, 90 y 100°C y presión atmosférica.

Tabla 50

Fracción	
Saturados (% peso)	31.88
Aromáticos (% peso)	48.84
Resinas (% peso)	18.81
Asfaltenos (% peso)	0.38
Número ácido (mg KOH/gr)	0.29
Número básico (mg KOH/gr)	1.33

En la Tabla 51 se muestran los resultados del factor de recuperación acumulado a lo largo del intervalo de temperaturas.

Tabla 51

PRODUCTO	ACEITE IMPREGNADO (gr)	ACEITE RECUPERADO (gr)	FACTOR DE RECUPERACIÓN ACUMULADO (%)
SALMUERA 1	4.677	1.045	23.0
Complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19	4.583	1.902	40.7
Complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 20	4.446	1.413	31.8

Los resultados muestran que los complejos supramoleculares descritos en los Ejemplos 19 y 20 recuperan 77 y 38% más de aceite con respecto a la recuperación que se obtuvo utilizando únicamente salmuera.

Ejemplo 34

Se llevó a cabo la evaluación del factor de recuperación total para los complejos supramoleculares descritos en los Ejemplos 19 y 20, a una concentración del 0.2% en peso, utilizando como medio de prueba salmuera 1 cuya composición se

122-129
XST

describe en el Ejemplo 24, fragmentos de roca compuesta de 99% de dolomía y 1% de calcita, aceite cuya composición se muestra en la Tabla 52 y en un intervalo de temperaturas de 80, 90 y 100°C.

Tabla 52

Fracción	
Saturados (% peso)	38.32
Aromáticos (% peso)	45.98
Resinas (% peso)	15.63
Asfaltenos (% peso)	0.07
Número ácido (mg KOH/gr)	0.14
Número básico (mg KOH/gr)	0.40

En la Tabla 53 se muestra el resultado del factor de recuperación acumulado en el intervalo de temperaturas para los complejos supramoleculares descritos en los Ejemplos 19 y 20.

Tabla 53

PRODUCTO	ACEITE IMPREGNADO (gr)	ACEITE RECUPERADO (gr)	FACTOR DE RECUPERACIÓN ACUMULADO (%)
SALMUERA 1	1.544	0.080	5.2
Complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19	1.479	0.144	9.7
Complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 20	1.511	0.129	8.6

En la Figura 23 se muestra la celda Amott que contiene al complejo supramolecular derivado del Ejemplo 19.

123 130
130

Los resultados muestran que los complejos supramoleculares de los Ejemplos 19 y 20 recuperan 87 y 65% más aceite con respecto a la recuperación que se obtuvo utilizando únicamente salmuera.

Por otra parte, con el fin de determinar cuál sería el efecto que tendría sobre el factor de recuperación del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19, el agregar inhibidores de corrosión base líquidos zwitteriónicos geminales, se procedió a evaluar las formulación 3 descrita en el Ejemplo 23, bajo las mismas condiciones descritas en este ejemplo.

En la Tabla 54 se muestra el resultado del factor de recuperación acumulado en el intervalo de temperaturas para la formulación 3 cuya composición se describe en el Ejemplo 23.

Tabla 54

PRODUCTO	ACEITE IMPREGNADO (gr)	ACEITE RECUPERADO (gr)	FACTOR DE RECUPERACIÓN ACUMULADO (%)
SALMUERA 1	1.544	0.080	5.2
Formulación 3	1.900	0.299	15.7

Con respecto a la formulación 3 se observa un efecto sinérgico entre el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 y el líquido zwitterionico geminal que se refleja en un incremento del 62% del factor de recuperación de aceite, respecto a cuando se utiliza únicamente el complejo supramolecular.

Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares cuya formula estructural se muestra en (36) objetos de la presente invención como modificadores de la mojabilidad bajo condiciones de presión ambiente, intervalo de temperaturas de 80 a 100°C, salmueras con altas

124731
173

salinidades y altas durezas, aceites y fragmentos de roca de diferentes composiciones.

c) **Determinación de imbibición espontánea en núcleos de caliza en celdas Amott.** El método de prueba consiste en determinar el factor de recuperación de aceite a diferentes temperaturas, debido a procesos de imbibición espontánea de agua en pequeños núcleos de roca carbonatada con permeabilidades y porosidades conocidas.

10 **Elementos requeridos para la prueba:**

- Celdas Amott.
- Recirculador de temperatura controlada.
- Núcleos de caliza de 3.81 cm de diámetro X 7 cm de largo y de permeabilidades y porosidades conocidas.
- 15 • Cámara fotográfica.
- Aceite crudo típico de yacimientos carbonatados.
- Salmuera típica de yacimientos que presentan altas salinidades.
- Complejo supramolecular o producto químico a evaluar.
- Balanza Analítica.
- 20 • Equipo de vidrio de extracción por SOXHLET.
- Material volumétrico de vidrio.
- Estufa de convección.

Procedimientos de prueba:

- 25 1) Someter a procesos de extracción de hidrocarburos con diferentes solventes orgánicos en un sistema SOXHLET a los núcleos de roca carbonatada (dolomía o caliza) o arenisca provenientes del yacimiento para el cual se pretende realizar el estudio. Los procesos de extracción se realizan de manera continua, secuenciada y a reflujo; utilizando como solventes: a) Xileno, b)
- 30 Cloroformo, c) Metanol, d) Xileno, e) Cloroformo, f) Metanol y g) Xileno. El tiempo de duración de cada etapa de extracción es de un día y el tiempo total del

125 732
134

proceso es de 7 días.

- 2) Determinar la permeabilidad absoluta al helio de los núcleos, así como su porosidad efectiva.
- 3) Secar los núcleos en una estufa a una temperatura de 100°C y registrar el peso después de alcanzar un peso constante.
- 4) Poner en contacto los núcleos con aceite muerto proveniente del yacimiento de interés, por espacio de 5 días a la temperatura de interés y a una presión de 140 ± 5 lbs, en una celda de añejamiento.
- 5) Escurrir a temperatura y presión atmosférica los núcleos impregnados con aceite muerto hasta observar que ya no existe goteo. El proceso de escurrimiento dura alrededor de 12 horas y para ello se hace uso de una malla alambre del número 200.
- 6) Pesar los núcleos impregnados con aceite muerto y obtener por diferencia de peso la cantidad de aceite que adsorbió el medio poroso.
- 7) Preparar 500 mililitros de solución acuosa (salmuera) a evaluar a la concentración de producto químico requerida en la prueba.
- 8) Colocar el núcleo impregnado con el aceite muerto en la celda Amott y agregar cuidadosamente 350 mililitros del producto químico a evaluar a la concentración requerida.
- 9) Incrementar la temperatura del sistema a la temperatura a la cual se pretende realizar la evaluación del desempeño del producto químico o muestra en estudio y mantener la misma por el periodo de tiempo al cual se pretenda determinar el factor de recuperación bajo las condiciones de temperatura y salinidad.
- 10) Cuantificar la cantidad de aceite producido debido a procesos de imbibición espontanea de agua bajo las condiciones de estudio y determinar el factor de recuperación de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Fr = (Ar \times 100) / A_{omp}$$

(Ecuación 9)

donde:

Fr= Factor de recuperación

Ar= Aceite recuperado
Aomp= Aceite original adsorbido en el medio poroso.

Ejemplo 35

Se llevó a cabo la evaluación del factor de recuperación para el complejo supramolecular descritos en el ejemplo 19 y cuya fórmula estructural base se indica en (36) a una concentración del 0.2% en peso, utilizando como medio de prueba una salmuera 4 cuya composición se muestra en el Ejemplo 27, aceite crudo, núcleo de caliza para un intervalo de temperaturas de 80, 90 y 100°C.

En las Tablas 55 y 56 se muestran las características del aceite y del núcleo de caliza utilizados.

Tabla 55

Medidas del núcleo (cm)	Permeabilidad absoluta al helio (mD)	Porosidad del núcleo (%)
3.8 x 7	115	20

Tabla 56

Fracción	
Saturados (% peso)	40.91
Aromáticos (% peso)	36.13
Resinas (% peso)	22.30
Asfaltenos (% peso)	0.20

En la Tabla 57 se muestra el resultado del factor de recuperación total para el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 a una concentración del 0.2% en peso.

Tabla 57

PRODUCTO	ACEITE IMPREGNADO (gr)	ACEITE RECUPERADO (gr)	FACTOR DE RECUPERACIÓN ACUMULADO (%)
SALMUERA 4	10.0323	0.5911	5.9
Complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19	10.2047	1.6990	16.7

10 En la Figura 24 se muestra el núcleo impregnado y el desprendimiento del aceite.

Los resultados mostrados en la Tabla 57 indican que el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 recupera 2.8 veces más de aceite con respecto a la recuperación que se obtuvo utilizando únicamente salmuera.

15

Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares cuya formula estructural se muestra en (36) objetos de la presente invención como modificadores de la mojabilidad bajo condiciones de presión ambiente, intervalo de temperaturas de 80 a 100°C, salmuera con ultra
20 altas salinidad y alta durezas, aceite y núcleo de roca de tipo carbonatado (caliza).

d) **Determinación del factor de recuperación en un reactor vidriado de alta temperatura.** El equipo consiste en un reactor vidriado en donde se introduce un núcleo previamente impregnado de aceite que entra en contacto con un medio
25 acuoso con producto químico. Las condiciones del experimento son las siguientes:

30

- Presión del experimento: 140 psi
- Temperatura del experimento: 150°C
- Gas de inyección: Nitrógeno

128 735
x37

Procedimiento:

1. Elementos requeridos para la prueba:

- Reactor vidriado
- Recirculador de temperatura controlada.
- Núcleos de caliza de permeabilidades y porosidades conocidas.
- Cámara fotográfica.
- Aceite crudo típico de yacimientos carbonatados.
- Salmuera típica de yacimientos que presentan ultra altas salinidades.
- Complejo supramolecular o producto químico a evaluar.
- Balanza Analítica.
- Equipo de vidrio de extracción por SOXHLET.
- Material volumétrico de vidrio.
- Estufa de convección.

15 Procedimientos de prueba:

1) Someter a procesos de extracción de hidrocarburos con diferentes solventes orgánicos en un sistema SOXHLET a los núcleos de roca carbonatada (dolomía o caliza) o arenisca provenientes del yacimiento para el cual se pretende realizar el estudio. Los procesos de extracción se realizan de manera continua, secuenciada y a reflujo; utilizando como solventes: a) Xileno, b) Cloroformo, c) Metanol, d) Xileno, e) Cloroformo, f) Metanol y g) Xileno. El tiempo de duración de cada etapa de extracción es de un día y el tiempo total del proceso es de 7 días.

2) Determinar la permeabilidad absoluta al helio de los núcleos, así como su porosidad efectiva.

3) Secar los núcleos en una estufa a una temperatura de 100°C y registrar el peso después de alcanzar un peso constante.

4) Poner en contacto los núcleos con aceite muerto proveniente del yacimiento de

129 138
138

interés, por espacio de 5 días a la temperatura de interés y a una presión de 140 ± 5 lbs, en una celda de añejamiento.

5) Escurrir a temperatura y presión atmosférica los núcleos impregnados con aceite muerto hasta observar que ya no existe goteo. El proceso de escurrimiento dura alrededor de 12 horas y para ello se hace uso de una malla alambre del número 200.

6) Pesar los núcleos impregnados con aceite muerto y obtener por diferencia de peso la cantidad de aceite que adsorbió el medio poroso.

7) Preparar 500 mL de solución acuosa (salmuera) a evaluar a la concentración de producto químico requerida en la prueba.

8) Colocar el núcleo impregnado con el aceite muerto en el reactor vidriado y agregar cuidadosamente 500 mL del producto químico a evaluar a la concentración requerida.

9) Se presiona con Nitrógeno hasta alcanzar los 140 psi.

10) Incrementar la temperatura del sistema a la temperatura a la cual se pretende realizar la evaluación del desempeño del producto químico o muestra en estudio y mantener la misma por el periodo de tiempo al cual se pretenda determinar el factor de recuperación bajo las condiciones de temperatura y salinidad.

11) Cuantificar la cantidad de aceite producido debido a procesos de imbibición espontanea de agua bajo las condiciones de estudio y determinar el factor de recuperación de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Fr = (Ar \times 100) / Aomp$$

(Ecuación 10)

donde:
Fr= Factor de recuperación
Ar= Aceite recuperado
Aomp= Aceite original adsorbido en el medio poroso.

En la Figura 25 se muestra el equipo utilizado.

Ejemplo 36

Se llevó a cabo la evaluación del factor de recuperación a una temperatura de 150°C y presión de 140 psi para el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 cuya formula estructural se muestra en (36) a una concentración del 0.2% en peso, utilizando como medio de prueba la salmuera 4 y aceite crudo cuyas composiciones se describen en los Ejemplos 27 y 35, respectivamente y un núcleo de caliza cuyas características se muestran en la Tabla 58.

Tabla 58

Medidas del núcleo (cm)	Permeabilidad absoluta al helio (mD)	Porosidad del núcleo (%)
3.8 x 4.8	Núcleo 1	Núcleo 1

En la Tabla 59 se muestra el resultado del factor de recuperación a una temperatura de 150°C y presión de 140 psi para el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19.

Tabla 59

PRODUCTO	ACEITE IMPREGNADO (gr)	ACEITE RECUPERADO (gr)	FACTOR DE RECUPERACIÓN (%)
SALMUERA 4	10.7448	1.2	11.2
Complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19	10.2046	3.25	31.9

Los resultados anteriores muestran que el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 incrementó cerca de tres veces el factor de recuperación con respecto al sistema que utiliza únicamente salmuera, bajo condiciones de alta temperatura (150°C).

En las figura 26 y 27 se muestran los núcleos de roca utilizados dentro del reactor, así como el desprendimiento del aceite crudo por efecto del complejo supramolecular, respectivamente.

Ejemplo 37

Se llevó a cabo la evaluación del factor de recuperación a una temperatura de 150°C y presión de 140 psi para el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19 cuya formula estructural se muestra en (36) a una concentración del 0.2% en peso, utilizando como medio de prueba la salmuera 4 y aceite crudo cuyas composiciones se describen en los Ejemplos 27 y 35, respectivamente, y un núcleo de caliza cuyas características se muestran en la tabla 60 utilizado para evaluar el complejo supramolecular del Ejemplo 19.

Tabla 60

Medidas del núcleo (cm)	Permeabilidad absoluta al helio (mD)	Porosidad del núcleo (%)
8.5(diámetro)X10(longitud)	100	20

En la Tabla 61 se muestra el resultado del factor de recuperación a una temperatura de 150°C y presión de 140 psi para el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19.

Tabla 61

PRODUCTO	ACEITE IMPREGNADO (gr)	ACEITE RECUPERADO (gr)	FACTOR DE RECUPERACIÓN (%)
SALMUERA 4	57.1	7.81	13.7
Complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19	63.0	17.39	27.6

- 10 Los resultados anteriores muestran que el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 incrementó más de dos veces el factor de recuperación con respecto al sistema que utiliza únicamente salmuera, bajo condiciones de alta temperatura (150°C).
- 15 En las Figura 28 se muestran el núcleo de roca utilizado dentro del reactor, así como en la figura 29 el desprendimiento del aceite crudo por efecto del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19.

20 Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares cuya formula estructural se muestra en (36) objetos de la presente invención como modificadores de la mojabilidad bajo condiciones de alta presión, alta temperatura (150°C), salmueras con ultra altas salinidades y altas durezas, aceites y núcleos de roca carbonatada de diferentes características.

- 25 Por otra parte, con el fin de determinar cuál sería el efecto que tendría sobre el factor de recuperación del complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19, el agregar inhibidores de corrosión base líquidos zwitteriónicos geminales, se procedió a evaluar las formulación 3 descrita en el Ejemplo 23, bajo las mismas condiciones descritas en este ejemplo y un núcleo de caliza cuyas características se muestran
- 30 en la Tabla 62 utilizado para evaluar la formulación 3.

133 740
140

Tabla 62

Medidas del núcleo (cm)	Permeabilidad absoluta al helio (mD)	Porosidad del núcleo (%)
8.5(diámetro)X10(longitud)	96	19.8

En la Tabla 63 se muestra el resultado del factor de recuperación a una temperatura de 150°C y presión de 140 psi para la formulación 3.

Tabla 63

PRODUCTO	ACEITE IMPREGNADO (gr)	ACEITE RECUPERADO (gr)	FACTOR DE RECUPERACIÓN (%)
SALMUERA 4	57.1	7.81	13.7
Formulación 3	52.4	15.85	30.3

Los resultados anteriores muestran que la formulación 3 descrita en el Ejemplo 23 incrementó cerca del 3% más el factor de recuperación obtenido con el complejo supramolecular descrito en el ejemplo 19, bajo condiciones de alta temperatura (150°C).

Determinación de la adsorción sobre mineral de tipo carbonatado. La metodología consiste en la determinación cuantitativa de la adsorción a través de cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC) de un producto químico en contacto con mineral de tipo carbonatado.

Procedimiento:

- a) La roca (Caliza) se fragmenta en 1 m²/g.

- b) Pequeños fragmentos de roca se lavan de manera secuencial y a temperatura de reflujo de los siguientes solventes: a) Hexano b) Tolueno c) Cloroformo y d) Metanol.
- c) Los fragmentos de roca se secan en una estufa a una temperatura de 100°C hasta alcanzar peso constante.
- d) Se prepara una disolución de 5000 ppm del producto químico en la salmuera deseada realizando diluciones con el mismo disolvente para concentraciones de 4000, 3000, 2000, 1000, 500, 200 y 100 ppm.
- e) Se pesa 4g de roca agregando 20 mL de las diferentes concentraciones del producto químico preparadas.
- f) La disolución/roca/producto químico se agita por 12 hrs. a temperatura ambiente.
- g) Terminado el tiempo de agitación se filtra la muestra en un embudo de vidrio con filtros del 2, seguido de filtros de 0.5 μ m.
- h) Posteriormente se llevó a cabo una inyección de 15 μ l en el HPLC para cada concentración preparada.

Ejemplo 38

Se llevó a cabo la determinación de la adsorción del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 sobre caliza a una concentración de 0.2 % en peso (2000ppm) utilizando la salmuera 4, cuyas características se presentan en el Ejemplo 27.

Los resultados de adsorción para el complejo supramolecular derivado del ejemplo 19 para una concentración de 2000 ppm fue de 5.0 mg de complejo supramolecular/g de roca.

Por otra parte, con el fin de determinar el efecto sobre la corrosión al usarse los complejos supramoleculares cuya formula estructural se describe en (36) en conjunto con salmueras de ultra alta salinidad se llevó a cabo la determinación de la eficiencia de la inhibición a la corrosión como se describe a continuación.

135 742
144

Determinación de la viscosidad aparente a diferentes temperaturas y presión atmosférica. Las pruebas de determinación de la viscosidad en función de la velocidad de corte a 25 y 40°C fueron realizadas en un reómetro utilizando una geometría de cilindros concéntricos.

Sistema de Prueba:

- Un reómetro marca Anton Parr modelo Physica MCR 301.
- Cilindros concéntricos
- Cámara fotográfica. 30
- 10 • Salmuera típica de yacimientos que presentan altas salinidades.
- Complejo supramolecular o producto químico a evaluar.

Procedimientos de prueba

- 15 1.- Preparar 25 mL de la muestra a evaluar a la concentración de producto químico requerida.
- 2.- Colocar 7 mL en los cilindros concéntricos.
- 3.- Ajustar la temperatura del reómetro a la cual se desea realizar la evaluación.
- 4.- Determinar la viscosidad aparente en el intervalo de velocidades de corte de 1 a 20 s⁻¹.
- 20 5.- Almacenar los resultados obtenidos de las determinaciones en el disco duro de la estación de trabajo asignada al reómetro.

Bajo el procedimiento descrito se llevo a cabo la determinación de la viscosidad en función de la velocidad de corte a diferentes temperaturas del complejo
25 supramolecular descrito en el Ejemplo 19.

Ejemplo 39

Se llevó a cabo la determinación de las viscosidades en función de la velocidad de corte a las temperaturas de 25 y 40°C y a presión atmosférica del aceite crudo
30 descrito en el Ejemplo 32 aditivado con 2000 ppm del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19.

136 143
145

En la tabla 64 se muestran los resultados de viscosidad y velocidad de corte a dos diferentes temperaturas.

Tabla 64

Velocidad de corte (1/s)	Viscosidad (cps) a 25°C		Viscosidad (cps) a 40°C	
	Aceite sin aditivar	Aceite aditivado con complejo supramolecular del Ejemplo 19	Aceite sin aditivar	Aceite aditivado con complejo supramolecular del Ejemplo 19
1.00	1236.24	330.77	979.24	316.40
2.16	1229.75	329.19	981.98	316.30
3.33	1222.97	325.74	982.08	313.64
4.10	1218.17	324.55	982.24	312.95
5.27	1211.14	323.61	980.11	312.35
6.04	1207.13	323.07	980.50	312.19
7.20	1200.16	322.15	979.45	311.57
8.37	1193.50	321.66	978.66	311.47
9.14	1190.68	320.87	978.10	310.79
10.30	1184.91	320.33	978.30	310.66
11.10	1181.67	319.88	977.45	310.57
12.20	1177.29	319.30	976.82	310.24
13.00	1174.79	318.96	976.16	309.89
15.00	1167.09	318.32	975.21	309.54
16.10	1162.79	317.96	974.38	309.44
17.30	1157.69	317.72	974.31	309.45
18.10	1155.14	317.14	973.82	309.23
19.20	1152.72	317.05	972.62	308.86
20.00	1150.36	316.79	972.24	308.75

Los resultados anteriores muestran que el complejo supramolecular del Ejemplo 19 disminuye en aproximadamente 20 y 4% la viscosidad del aceite crudo a 25 y 40°C, respectivamente.

137 744
146

En las Figuras 30 y 31 se muestran las gráficas de velocidad de corte contra viscosidad para el aceite sin aditivar y para el aceite aditivado con complejo supramolecular del ejemplo 19 a 25 y 40°C.

- 5 **Determinación de la eficiencia de inhibición a la corrosión.** Es una prueba gravimétrica comúnmente llamada rueda dinámica (Wheel test) que simula el medio corrosivo característico de la producción de aceite, es un procedimiento dinámico desarrollado para fluidos (aceite, agua e inhibidor).
- 10 **Equipos y reactivos de prueba**
- a) Evaluador dinámico de inhibidores de corrosión con controlador de temperatura, velocidad de agitación de 30 rpm. y con capacidad para 52 botellas de 180 mL.
 - b) Botellas de con 200 mL de capacidad.
 - c) Cupones de acero al carbón SAE 1010, de dimensiones 1"x 0.5" x 0.010".
 - 15 d) Equipo de vidrio para la preparación del medio corrosivo. Éste consta de un reactor de vidrio de 2L de capacidad equipado con un baño de enfriamiento, agitador mecánico, burbujeador para gases (de nitrógeno y ácido sulfhídrico), cuenta con un desfogue unido a dos trampas conectadas en serie cargadas (la primera con hidróxido de sodio en lentejas y la segunda con otra solución de
 - 20 hidróxido de sodio al 20 %) con el fin de que el ácido sulfhídrico no contamine el ambiente.
 - e) Potenciómetro para la medición de pH.

Ejemplo 40

- 25 Se llevó a cabo la evaluación de la eficiencia como inhibidor de la corrosión para el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 a una concentración de 0.2% en peso (2000ppm), utilizando como medio de prueba la salmuera 4 y aceite crudo cuyas composiciones se describen en los Ejemplos 27 y 35, respectivamente.
- 30 Las condiciones de la prueba se muestran en la Tabla 65.

138 145
~~147~~

Tabla 65

Temperatura	70°C
Medio Acuoso	Salmuera con 600+/- 50 ppm de H ₂ S
Duración de la prueba	46 horas
Medio orgánico	Aceite crudo
Relación en volumen Salmuera/Medio orgánico	90/10
Volumen de la prueba	180mL
pH del medio	4.8
Testigo de corrosión (cupones de metal)	Acero SAE 1010

La composición de la salmuera y el aceite crudo se describen en los Ejemplos 27 y 35.

Obtención de resultados. La diferencia en peso de los cupones antes y después de haber sido expuestos al medio corrosivo por 46 horas, es una indicación directa del metal perdido debido a la corrosión.

La eficiencia como inhibidor de corrosión se establece comparando las velocidades de corrosión del testigo o blanco con las velocidades de los testigos que tienen una determinada concentración de producto inhibidor como se muestra en la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de eficiencia} = ((V_o - V) / V_o) \times 100$$
 (Ecuación 11)

donde:

V_o = Velocidad de corrosión del cupón testigo (Referencia).

V = Velocidad de corrosión del cupón con inhibidor de corrosión.

En la Tabla 66 se muestran los resultados para el complejo supramolecular 37 y la formulación 40, a una concentración de 2000ppm.

En la figura 32 se muestran los cupones metálicos utilizados en la prueba.

Tabla 66

Producto	Velocidad de corrosión (mpa's)	Eficiencia (%)
Referencia	35.0	--
Complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19	4.3	87.7

*mpa's: milésimas de pulgada por año

Los resultados muestran que el complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19 de la presente invención tiene propiedades anti-corrosivas en ambientes ácidos y de alta salinidad, características de tuberías de producción de aceite crudo.

Por otra parte, con el fin de determinar cuál sería el efecto que tendría sobre el factor de recuperación del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19, el agregar inhibidores de corrosión base líquidos zwitteriónicos geminales, se procedió a evaluar las formulación 3 descrita en el Ejemplo 23, bajo las mismas condiciones descritas en este ejemplo.

En la Tabla 67 se muestra el resultado de la eficiencia de inhibición a la corrosión para la formulación 3.

Tabla 67

Producto	Velocidad de corrosión (mpa's)	Eficiencia (%)
Referencia	35.0	--
Formulación 3	3.2	91.0

*mpa's: milésimas de pulgada por año

140747
1419

Los resultados anteriores muestran que la formulación 3 descrita en el Ejemplo 23 incrementó en 3.3% más la eficiencia como inhibidor de corrosión del complejo supramolecular descrito en el Ejemplo 19, en ambientes ácidos y de alta salinidad, características de tuberías de producción de aceite crudo.

5

Con lo anterior queda demostrada la ventaja tecnológica de usar los complejos supramoleculares cuya formula estructural se muestra en (36) objetos de la presente invención, debido a que presentan propiedades anti-corrosivas al ser suministrados en salmueras de ultra alta salinidad y en ambientes ácidos

10 característicos de tuberías de producción de aceite crudo.

Determinación de la toxicidad aguda. Se llevó a cabo la determinación de la toxicidad agua a través de dos métodos ampliamente utilizados a nivel mundial para medir el nivel de toxicidad de una sustancia pura o mezclas; I) Determinación de la

15 toxicidad aguda a través del método Microtox® y II) Evaluación de la toxicidad aguda con *Daphnia Magna*.

I) Determinación de la toxicidad aguda a través del método Microtox®

20 El bioensayo bacteriano Microtox®, diseñado por Strategic Diagnostic Inc. (Azur Environmental) se basa en monitorear los cambios en las emisiones de luz natural de una bacteria luminiscente, *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*).

La prueba de Microtox mide la toxicidad aguda de la sustancia de prueba presente

25 en solución acuosa que utiliza una suspensión de aproximadamente un millón de bacterias luminiscentes (*Photobacterium Phosphoreum*) como organismo de prueba. La suspensión de microorganismos es adicionada a una serie de tubos de diluciones a temperatura controlada con diferentes concentraciones de la sustancia de prueba, para posteriormente leer en un equipo fotométrico la intensidad de luz

30 emitida por cada dilución, considerando un blanco de referencia en el cuál no está presente la sustancia de prueba.

141 748
150

Con los datos obtenidos, se puede hacer un gráfico de dosis-respuesta, mediante la cual se calcula el valor de CE_{50} . La CE_{50} es una medición del decremento en la luz emitida por la bacteria bioluminiscente mediante el equipo analizador, y específicamente representa la concentración a la cual se obtuvo un decremento de la luz en un 50 por ciento, con respecto a un blanco de referencia. Concretamente, el valor de la CE_{50} indica la toxicidad relativa de la sustancia de prueba.

Ejemplo 41

Se llevó a cabo la determinación de la toxicidad aguda con *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum* para el complejo supramolecular derivado del ejemplo 19, utilizando como procedimiento de prueba el establecido y descrito en la norma mexicana NMX-AA-112-1995-SCFI, empleada para la evaluación de la toxicidad de aguas naturales y residuales además de sustancias puras o combinadas, mediante la bacteria bioluminiscente *photobacterium phosphoreum*.

15

En la Tabla 68 se muestra el resultado de toxicidad promedio de un total de tres repeticiones.

Los resultados de toxicidad mostrados en la tabla 68 indican que el complejo supramolecular derivado del ejemplo 19 es ligeramente tóxico para la bacteria bioluminiscente *photobacterium phosphoreum*.

20

II) Evaluación de la toxicidad aguda con *Daphnia magna*.

Este método es aplicable para la evaluación de toxicidad aguda en aguas y en sustancias solubles en agua. En cuerpos de agua dulce, aguas residuales industriales y municipales, efluentes agrícolas y sustancias puras o combinadas o lixiviados y la fracción solubilizable en suelos y sedimentos.

25

Dentro del grupo de cladóceros, las especies del género *Daphnia* son las más utilizadas como bioindicadores en pruebas de toxicidad, debido a su amplia

30

142 149
~~157~~

5 La determinación de la toxicidad aguda se llevó a cabo a través de la norma mexicana NMX-AA-087-SCFI-2010, la cuál establece el método para la medición de toxicidad aguda, utilizando al organismo dulceacuícola *Daphnia magna* (Crustácea – Cladócera).

10 **Tabla 68**15

20

Ejemplo 42

25 Se llevó a cabo la determinación de la toxicidad aguda con *Daphnia magna* para el complejo supramolecular derivado del ejemplo 19, utilizando como procedimiento de prueba el establecido y descrito en la norma NMX-AA-087-2010.

30 En la Tabla 69 se muestra el resultado de toxicidad promedio de un total de tres repeticiones, de las cuáles se obtuvo una desviación estándar de 0.15 y un coeficiente de variación de 1.92%.

143 150
152

Tabla 69

Producto químico	CE ₅₀ (ppm)	*Categoría de Toxicidad
Complejo supramolecular derivado del ejemplo 19	8.18	Moderadamente tóxico
	8.10	Moderadamente tóxico
	7.82	Moderadamente tóxico
Promedio	8.03	Moderadamente tóxico

*Intervalo de concentración en ppm, clasificación^a, categoría 5: 0.01-0.10, extremadamente tóxico; 4: 0.1-1.0, altamente tóxico; 3: 1-10, moderadamente tóxico; 2: 10-100, ligeramente tóxico; 1: 100-1000, particularmente no tóxico y 0: >1000, no tóxico

^aCategoría de toxicidad de la (UK) CNS para la aplicación de químicos utilizados en la producción de hidrocarburos en el Mar del Norte.

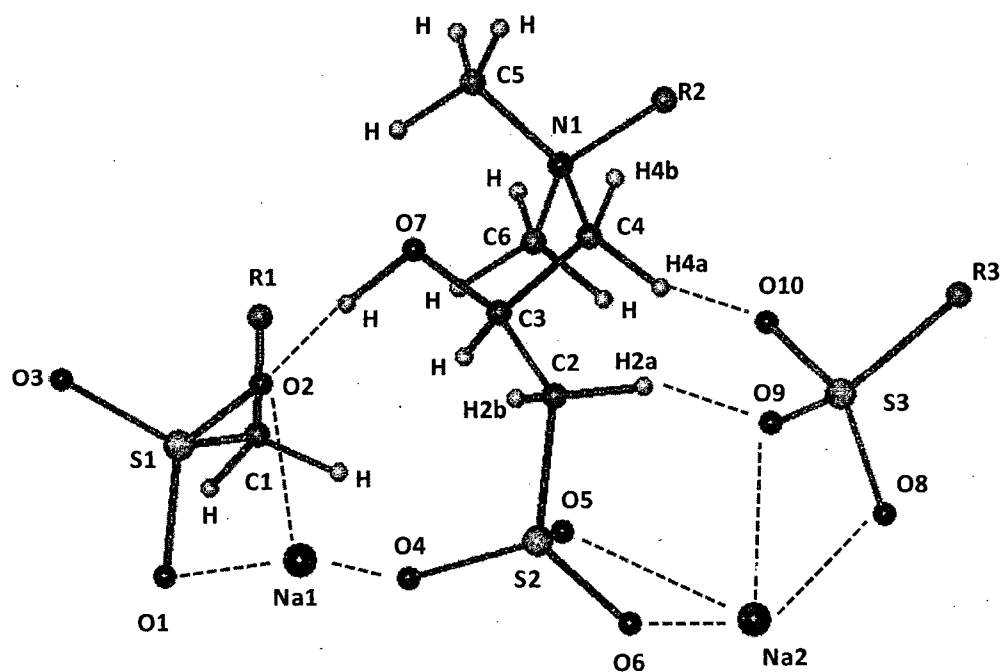
El resultado de toxicidad aguda indica que el complejo supramolecular derivado del Ejemplo 19 es moderadamente tóxico para el organismo dulceacuícola *daphnia magna*.

144 151
18

REIVINDICACIONES

Lo que se reclama es:

- 1.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión para alta temperatura y ultra alta salinidad caracterizada porque contiene como componente activo complejos supramoleculares derivados de la interacción de alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxisulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio.
- 2.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión para alta temperatura y ultra alta salinidad, de conformidad con la reivindicación 1, donde el componente activo complejos supramoleculares derivados de la interacción de alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxisulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio, se caracteriza por la siguiente formula estructural:



donde R1, R2 y R3 son cadenas alquílicas, alquenílicas, lineales o ramificadas y cuya longitud varía de 1 a 30 átomos de carbono.

149 152
154

- 5 3.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque entre los alquenil sulfonatos de sodio útiles se encuentran el but-2-en-1-sulfonato de sodio, el pent-2-en-1-sulfonato de sodio, el hex-2-en-1-sulfonato de sodio, el hept-2-en-1-sulfonato de sodio, el oct-2-en-1-sulfonato de sodio, el non-2-en-1-sulfonato de sodio, el dec-2-en-1-sulfonato de sodio, el undec-2-en-1-sulfonato de sodio, el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, el tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio, el hexadec-2-en-1-sulfonato de sodio, el octadec-2-en-1-sulfonato de sodio, el eicos-2-en-1-sulfonato de sodio, el docos-2-en-1-sulfonato de sodio, el tetracos-2-en-1-sulfonato de sodio, el hexacos-2-en-1-sulfonato de sodio, el octacos-2-en-1-sulfonato de sodio y la mezcla de dos o más de estos alquenil-sulfonatos de sodio.
- 10
- 15 4.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque entre los alquil hidroxisulfonatos de sodio útiles se encuentran el 3-hidroxibutano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxipentano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxihexano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxiheptano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxi octano-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxinonano-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxidecano-1-sulfonato de sodio, 3-hidroxiundecano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxidodecano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxitetradecano-1-sulfonato de sodio, el 3-hidroxihexadecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxibutano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxipentano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxihexano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxiheptano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxi octano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxinonano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxidecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxiundecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxidodecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxitetradecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxihexadecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxioctadecano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxieicosano-1-
- 20
- 25
- 30

146152
151

sulfonato de sodio, el 2-hidroxidocosano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxitetracosano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxihexacosano-1-sulfonato de sodio, el 2-hidroxi octacosano-1-sulfonato de sodio y la mezcla de dos o más de estos alquil hidroxisulfonatos de sodio.

5

10

15

20

25

30

5.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque entre las alquil amido propil hidroxisultainas útiles para la presente invención se encuentran la etil-amido-propil-hidroxisultaina, la propil-amido-propil-hidroxisultaina, la butil-amido-propil-hidroxisultaina, la pentil-amido-propil-hidroxisultaina, la hexil-amido-propil- hidroxisultaina, la heptil-amido-propil-hidroxisultaina, la octil-amido-propil- hidroxisultaina, la nonil-amido-propil-hidroxisultaina, la decil-amido-propil- hidroxisultaina, la undecil-amido-propil-hidroxisultaina, la dodecil-amido-propil-hidroxisultaina, la tetradecil-amido-propil-hidroxisultaina, hexadecil-amido-propil-hidroxisultaina, la octadecil-amido-propil-hidroxisultaina, la coco-amido-propil hidroxisultaina, la eucosil-amido-propil-hidroxisultaina, la docosil-amido-propil-hidroxisultaina, la tetracosil-amido-propil-hidroxisultaina, la hexacosil-amido-propil-hidroxisultaina, la octacosil-amido-propil-hidroxisultaina y mezclas de dos o más de estas alquil amido propil hidroxisultainas.

6.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque entre las alquil hidroxisultainas útiles para la presente invención se encuentran la etil-hidroxisultaina, la propil-hidroxisultaina, la butil-hidroxisultaina, la pentil- hidroxisultaina, la hexil-hidroxisultaina, la heptil-hidroxisultaina, la octil-hidroxisultaina, la nonil-hidroxisultaina, la decil-hidroxisultaina, la undecil-hidroxisultaina, dodecil-hidroxisultaina, la tetradecil-hidroxisultaina, la hexadecil-hidroxisultaina, la coco-hidroxisultaina, la octadecil-hidroxisultaina, la eucosil-hidroxisultaina, la

docosil- hidroxisultaina, la tetracosil-hidroxisultaina, la hexacosil- hidroxisultaina, la octacosil- hidroxisultaina y mezclas de dos o más de estas alquil hidroxisultainas.

- 5 7.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, donde el componente activo se caracteriza por que se obtiene a partir de la mezcla de alquil hidroxisulfonatos de sodio, alquenil sulfonatos de sodio con alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas.
- 10
- 15 8.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, donde el componente activo se caracteriza por que se obtiene a partir de una relación en peso de alquil hidroxisulfonatos de sodio, alquenil sulfonatos de sodio con alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas que se encuentra en el intervalo de 1:1:7 a 7:7:1.
- 20 9.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, donde el alquenil sulfonato de sodio es preferentemente del tipo dodec-2-en-1-sulfonato de sodio.
- 25 10.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, donde el alquil hidroxisulfonato de sodio es preferentemente es del tipo 3-hidroxi-dodecil-sulfonato de sodio.
- 30 11.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las

148 135
151

reivindicaciones 1 a 8, donde la alquil amido hidroxisultaina es preferentemente del tipo coco amido propil hidroxisultaina.

- 5 12.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, donde la alquil hidroxisultaina es preferentemente del tipo dodecil hidroxisultaina.
- 10 13.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque puede ser obtenida a partir de realizar la mezcla en disolventes acuosos, alcoholes o mezcla de disolventes acuosos y alcoholes.
- 15 14.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8 y 13, caracterizada porque los disolventes acuosos son preferentemente: agua dulce, agua de mar, agua de la formación y/o mezclas de estas.
- 20 15.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8 y 13, caracterizada porque los alcoholes son preferentemente: metanol, etanol e isopropanol y/o mezclas de estos.
- 25 16.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8 y 13, caracterizada porque el porcentaje en peso de los complejos supramoleculares en disolvente acuoso o alcohol o mezcla de disolventes acuosos y alcoholes, se encuentra en el intervalo de 0.1 a 50.0%
- 30

- 17.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la
1-10 mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las
reivindicaciones 1 a 8 y 13, caracterizada porque el gas que se utiliza para
5 formar la espuma es seleccionado del nitrógeno, oxígeno, dióxido de
carbono, gas natural, metano, propano, butano o mezclas de dos o más de
estos gases.
- 18.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la
10 mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las
reivindicaciones 1 a 8 y 13, caracterizada porque la estabilidad de la espuma
se incrementa al utilizarse en conjunto con estabilizadores de espuma.
- 19.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la
15 mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las
reivindicaciones 1 a 8, 13 y 18 donde el estabilizante de espumas preferido
son copolímeros derivados del ácido itacónico y vinil sulfonato de sodio cuyo
peso molecular promedio se encuentra en el intervalo de 200 a 20,000
Daltons.
- 20 20.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la
mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con la
reivindicaciones 1 a 8, 13, 18 y 19, donde el estabilizante de espumas se
agrega en el intervalo del 0.5 al 10% en peso con respecto al complejo
supramolecular derivado de la interacción de alquil hidroxí sulfonatos de
25 sodio, alquenil sulfonatos de sodio, alquil amido propil hidroxisultainas o
alquil hidroxisultainas.
- 21.- Una composición espumante con propiedades modificadoras de la
30 mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con la
reivindicaciones 1 a 8 y 13 caracterizada porque la recuperación de aceite
por efecto de cambio de mojabilidad se incrementa al utilizarse en conjunto

130 157
154

- con líquidos zwitterionicos geminales del tipo bis-N-alquilpolieter o bis-N-alquenilpolieter o bis-N-arilpolieter bis-beta aminoácidos o sus sales.
- 5 22.- Una composición espumante de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13 y 21, donde el líquido zwitterionico geminal se agrega en el intervalo del 0.5 al 10% en peso con respecto al complejo supramolecular derivado de la interacción de alquil hidroxí sulfonatos de sodio, alquenil sulfonatos de sodio, alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas.
- 10 23.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18 y 21 para generar espumas estables, modificar favorablemente la mojabilidad e inhibir la corrosión en condiciones de alta temperatura, alta presión, ultra alta salinidad y alta concentración de iones divalentes.
- 15 24.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21 y 23, útil para cambiar favorablemente la mojabilidad de yacimientos carbonatados y areno-arcillosos.
- 20 25.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21 y 23, útil para prevenir y controlar problemas de corrosión de tipo generalizada y por picadura para metales ferrosos utilizados en pozos de producción de aceite crudo.
- 25 26.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21 y 23, en donde la temperatura es de hasta 200°C.
- 30

131 158
160

- 27.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21 y 23, en donde la presión es de hasta 5500 psi.
- 5
- 28.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21 y 23, aplicables en ambientes de ultra alta salinidad y con concentración de sales de hasta 400,000 ppm como cloruro de sodio.
- 10
- 29.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21 y 23, en donde la concentración de iones divalentes es de hasta 250,000 ppm.
- 15
- 30.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21 y 23, en donde la concentración de la composición espumante a inyectar en campo es en concentraciones de 25-40,000 ppm.
- 20
- 31.- Uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión de conformidad con la reivindicación 30, en donde la concentración a inyectar es preferentemente de 500 a 10,000 ppm.
- 25
- 32.- Uso de composiciones espumantes de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 8, 13, 20, 23 y 25 en procesos de aseguramiento de la producción o recuperación mejorada de hidrocarburos a través de lotes secuenciados,
- 30

152/159
161

donde el primero de éstos consiste en la generación de la espuma y el segundo en inyectar un gas como fluido de desplazamiento.

- 5 33.- Un proceso de recuperación mejorada y/o aseguramiento de la producción de conformidad con la reivindicación 32, y caracterizado porque el proceso se realiza a través de un pozo inyector y un pozo productor.
- 10 34.- Un proceso de recuperación mejorada y/o aseguramiento de la producción, de conformidad con la reivindicación 32, caracterizado porque el proceso se realiza a través de mismo pozo que actúa como inyector y productor.
- 15 35.- Un proceso de recuperación mejorada de hidrocarburos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21, 23 y 32 caracterizado por que el proceso se realiza en yacimientos naturalmente fracturados a través de un pozo que actúa como inyector y productor simultáneamente y que comprende las siguiente etapas: a) Colocación de la composición espumante con propiedades modificadora de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión en las zonas de alta conductividad (Fracturas); b) Cierre del pozo productor por un periodo de tiempo de 6 a 9 días, c) Apertura del pozo y puesta en producción.
- 20
- 25 36.- Un proceso de recuperación mejorada de hidrocarburos de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, 13, 18, 21, 23 y 32, caracterizado por que el proceso se realiza en yacimientos naturalmente fracturados a través de un pozo inyector y pozos productores y que comprende las siguiente etapas: a) Suministro continuo de la composición espumante con propiedades modificadora de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión a través del pozo inyector, 2) Desplazamiento forzado de la composición espumante con propiedades modificadora de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión a través de las zonas de alta conductividad (fracturas) del yacimiento y 3) Producción de hidrocarburo a través de los pozos productores.
- 30

153 760
152

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con la obtención y uso de composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión que controlan la canalización de fluidos en yacimientos carbonatados naturalmente fracturados, alteran la mojabilidad de la roca de forma favorable en procesos de recuperación mejorada de aceite crudo y controlan problemas de corrosión uniforme que se presentan en aparejos de producción bajo condiciones de alta temperatura y ultra alta salinidad; mediante el efecto sinérgico derivado de la interacción supramolecular de alquil amido propil hidroxisultainas o alquil hidroxisultainas con alquil hidroxisulfonatos de sodio y alquenil sulfonatos de sodio (1). Las composiciones espumantes con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibitorias de la corrosión se caracterizan por ser tolerantes a altas concentraciones de iones divalentes tales como calcio, magnesio, estroncio y bario y en que para su aplicación al yacimiento se puede utilizar como medio de transporte agua de mar y/o agua congénita característica del yacimiento.

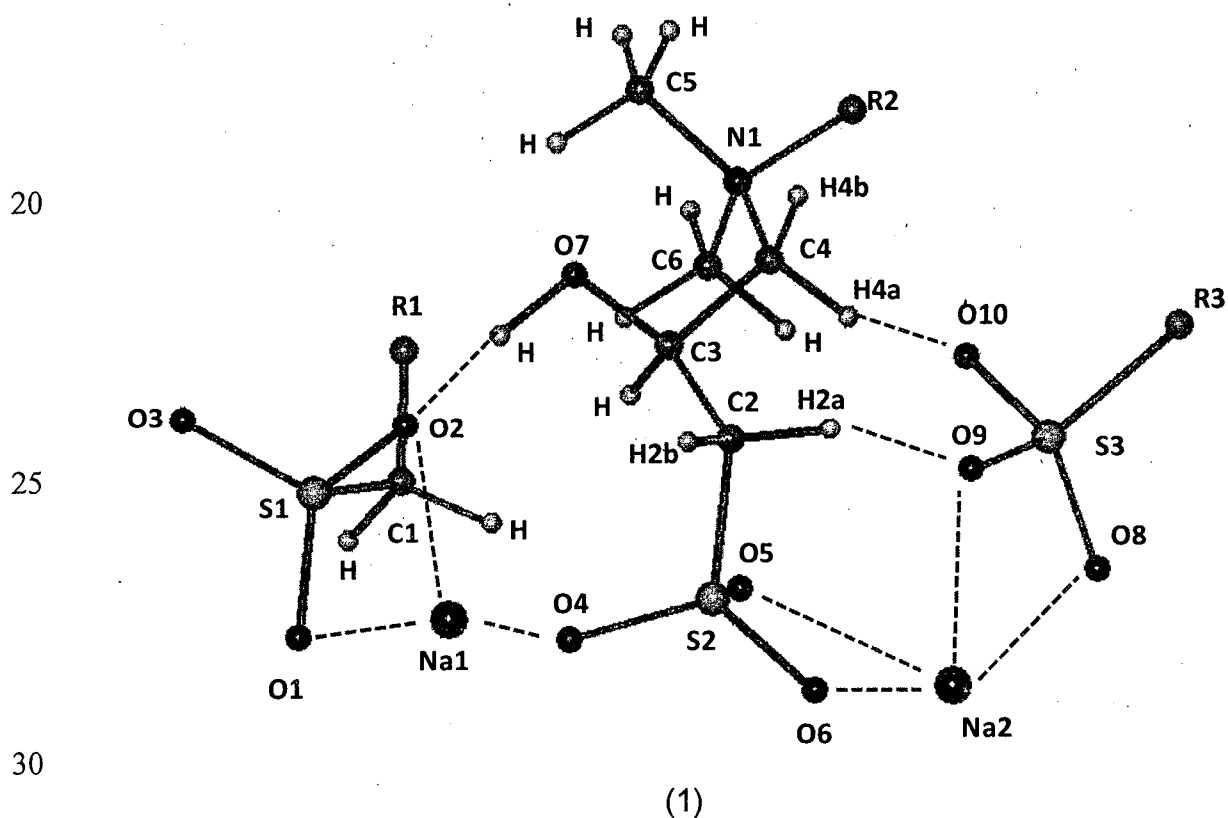
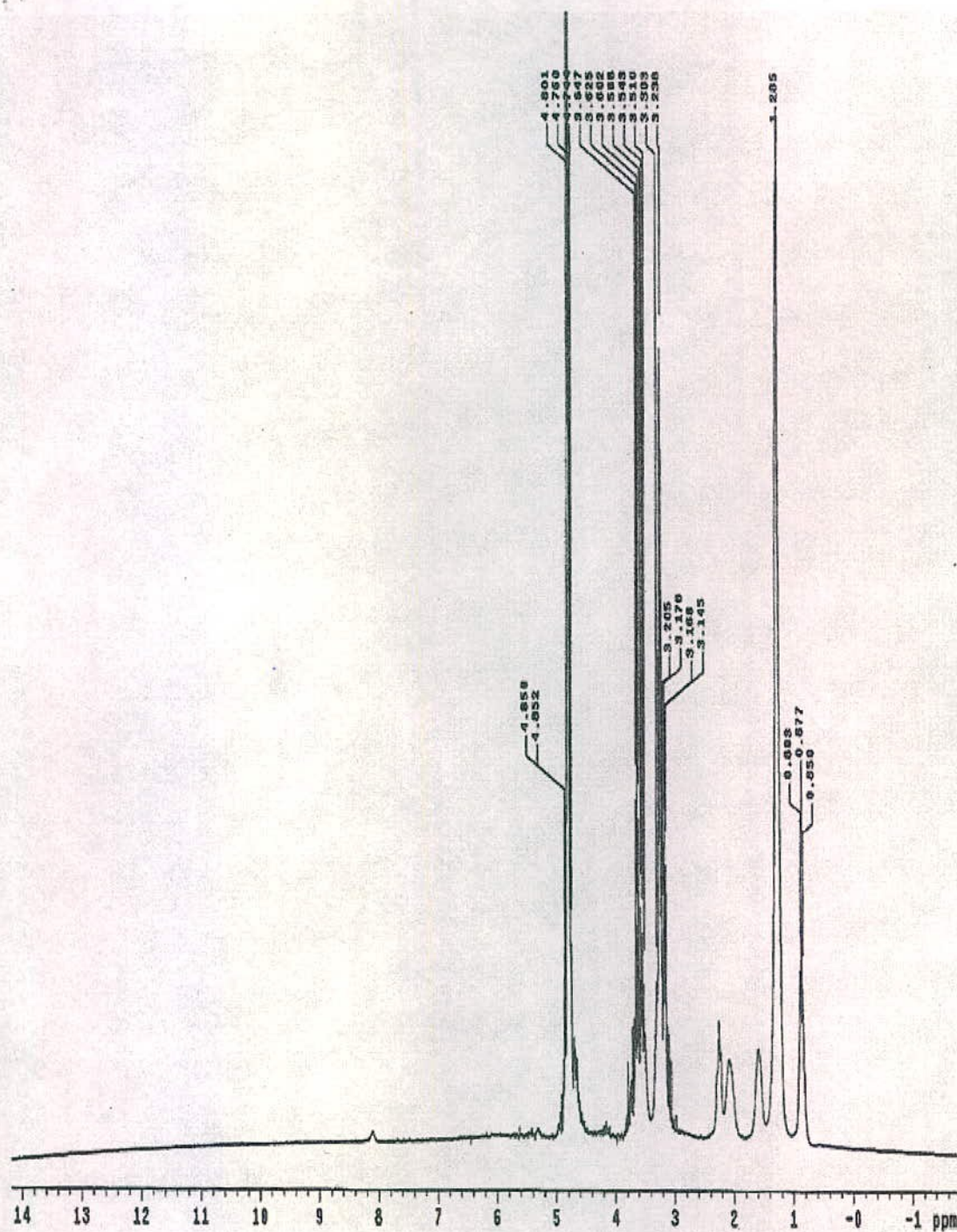
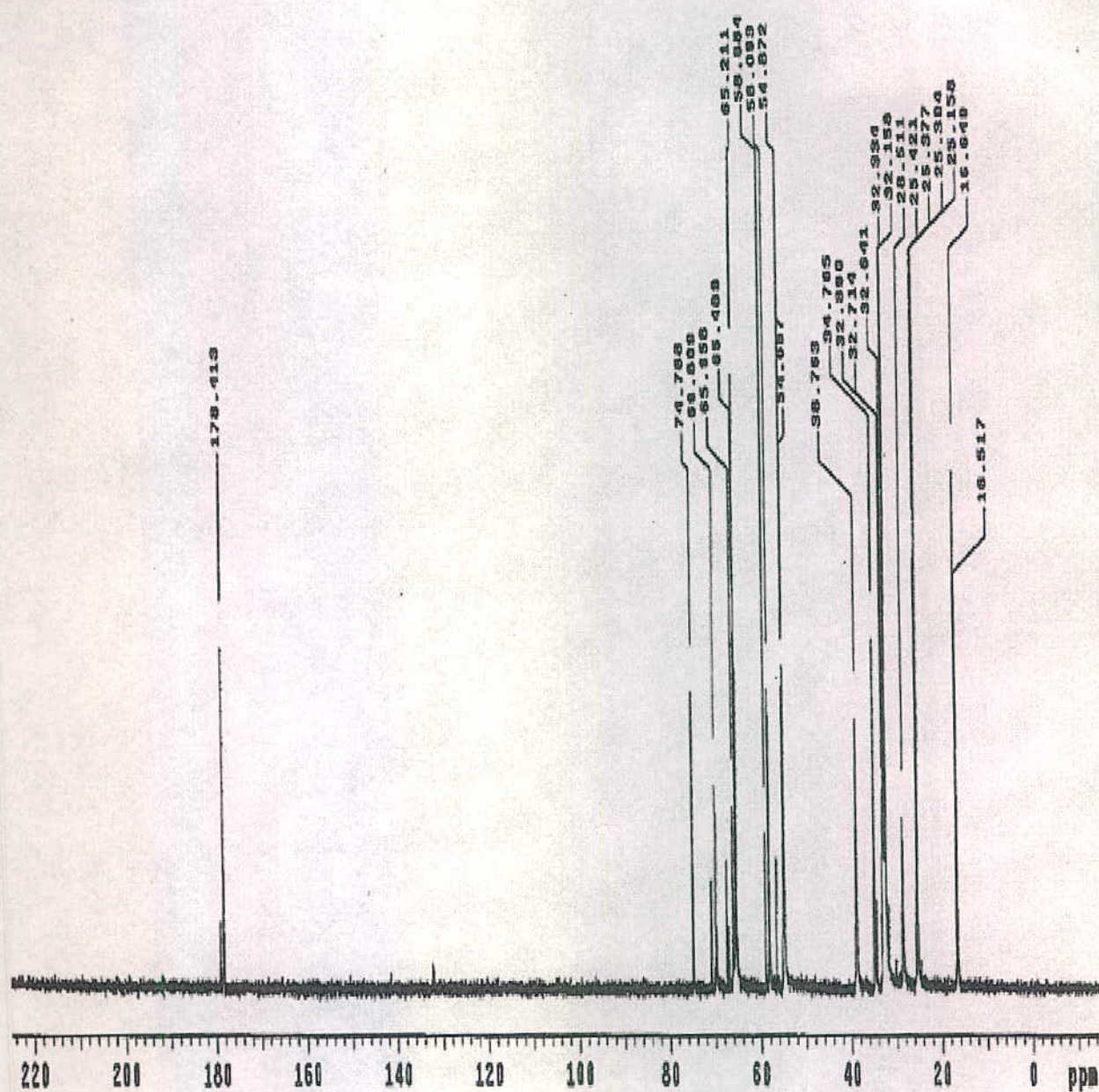


Figura 1



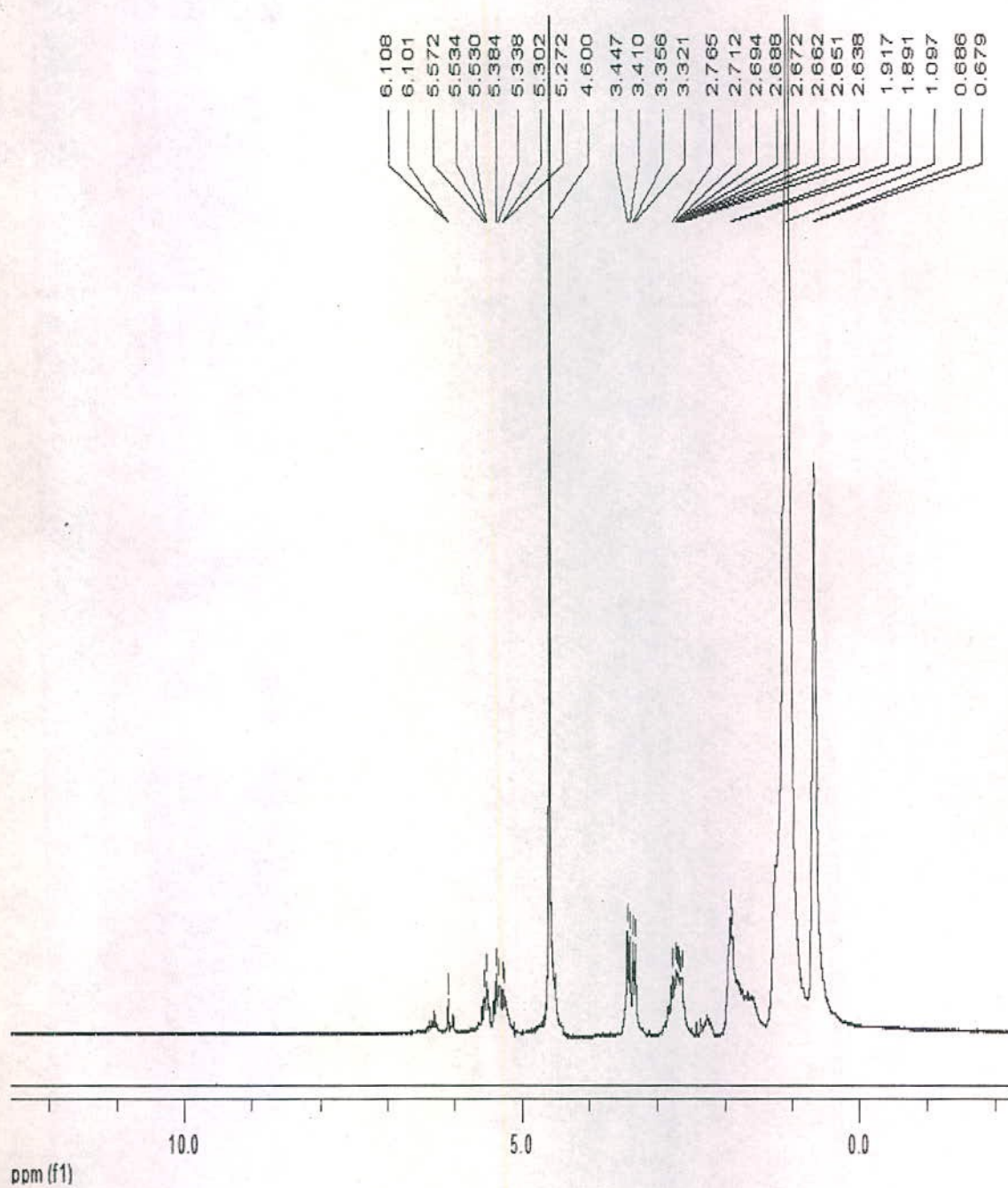
155162
161

Figura 2



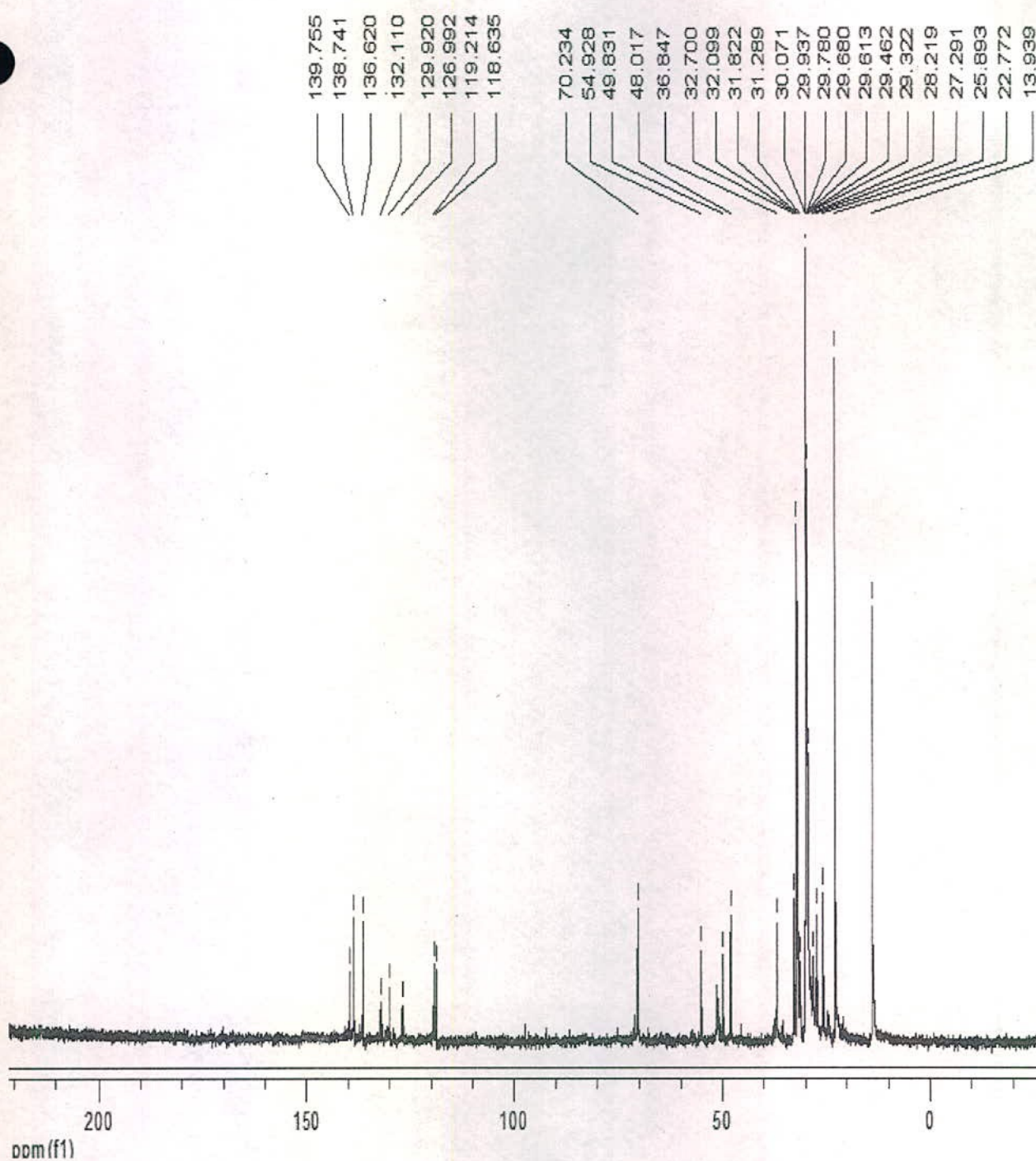
156 762
184

Figura 3



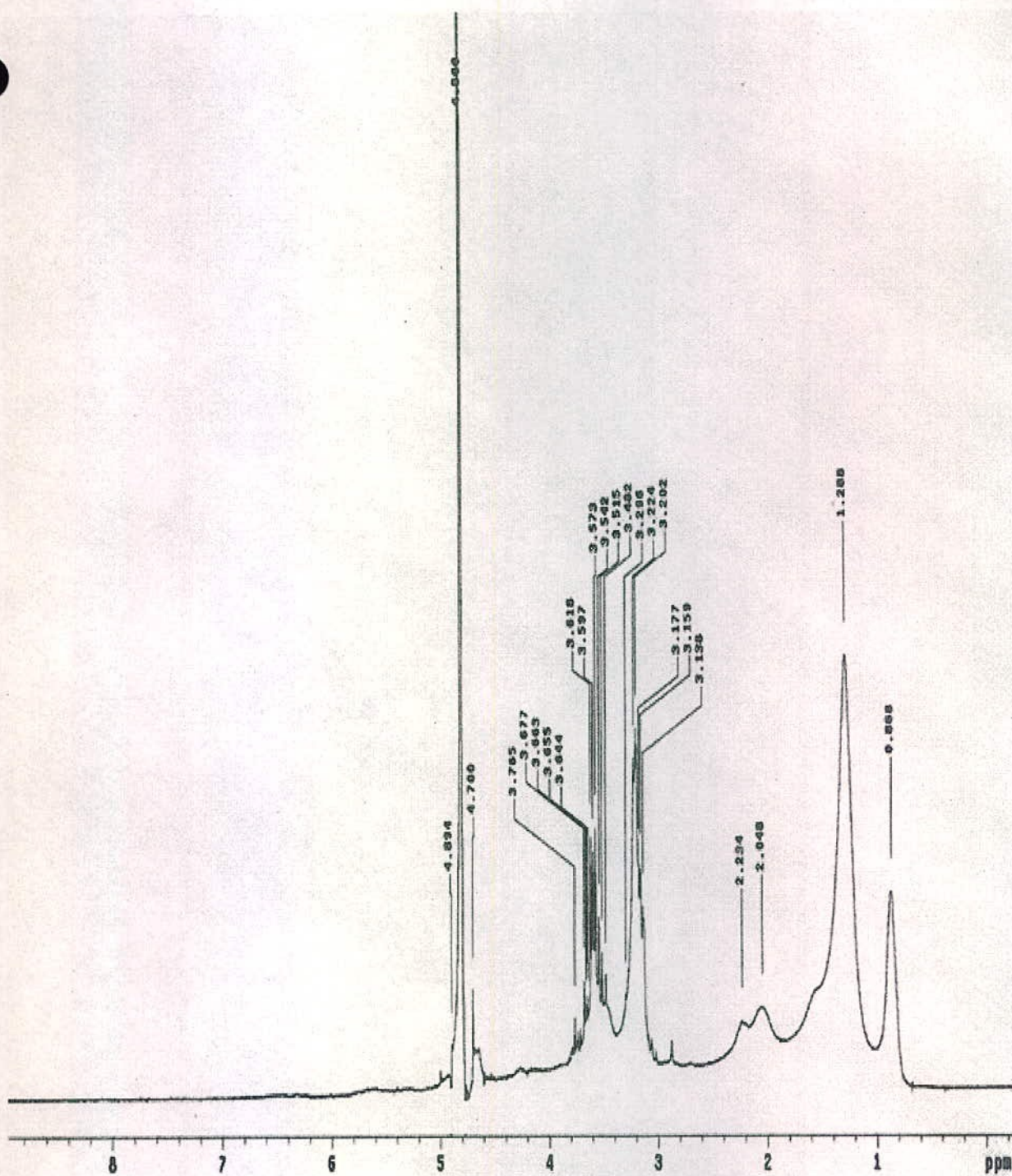
157163
166

Figura 4



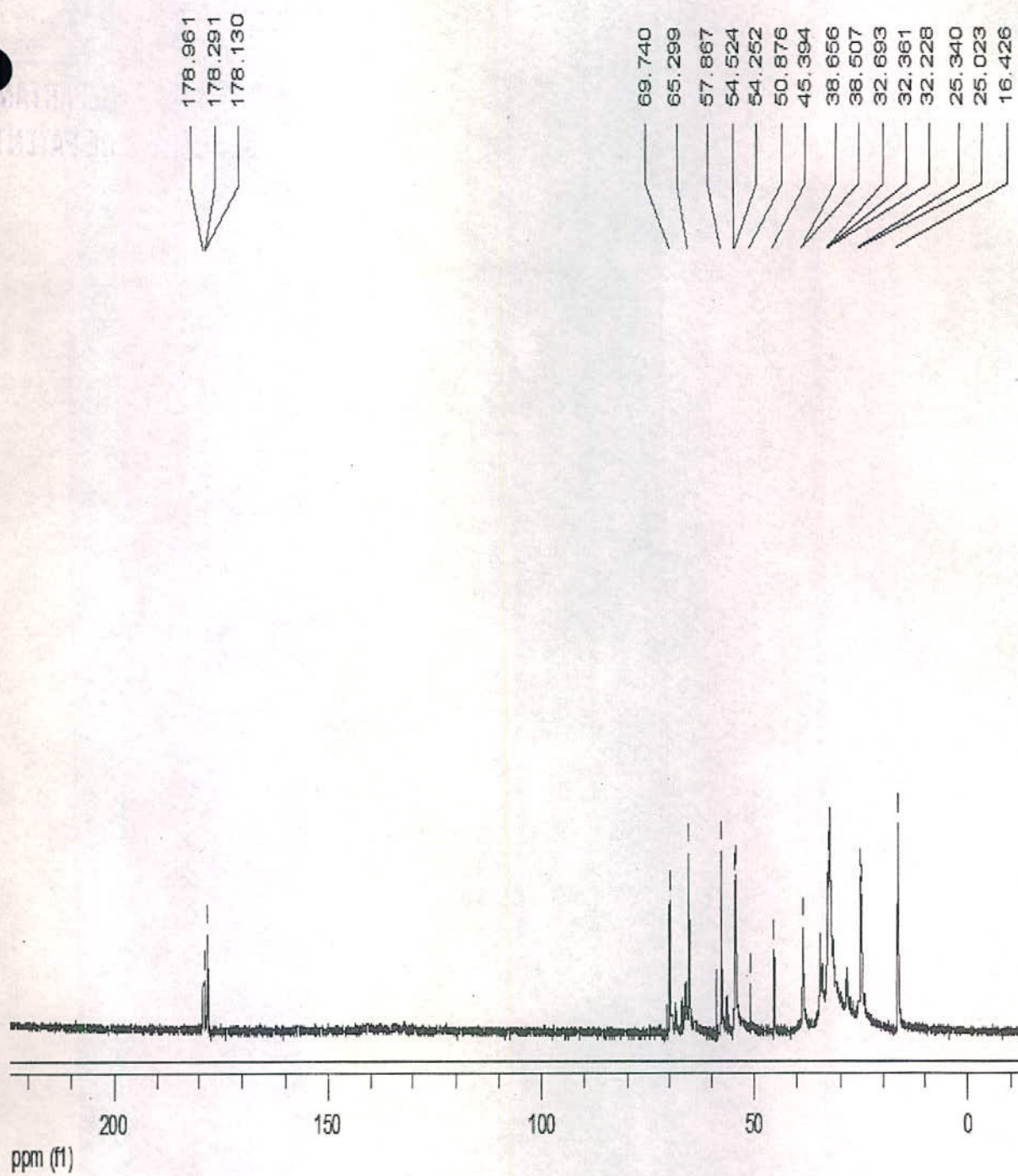
158 768
107

Figura 5



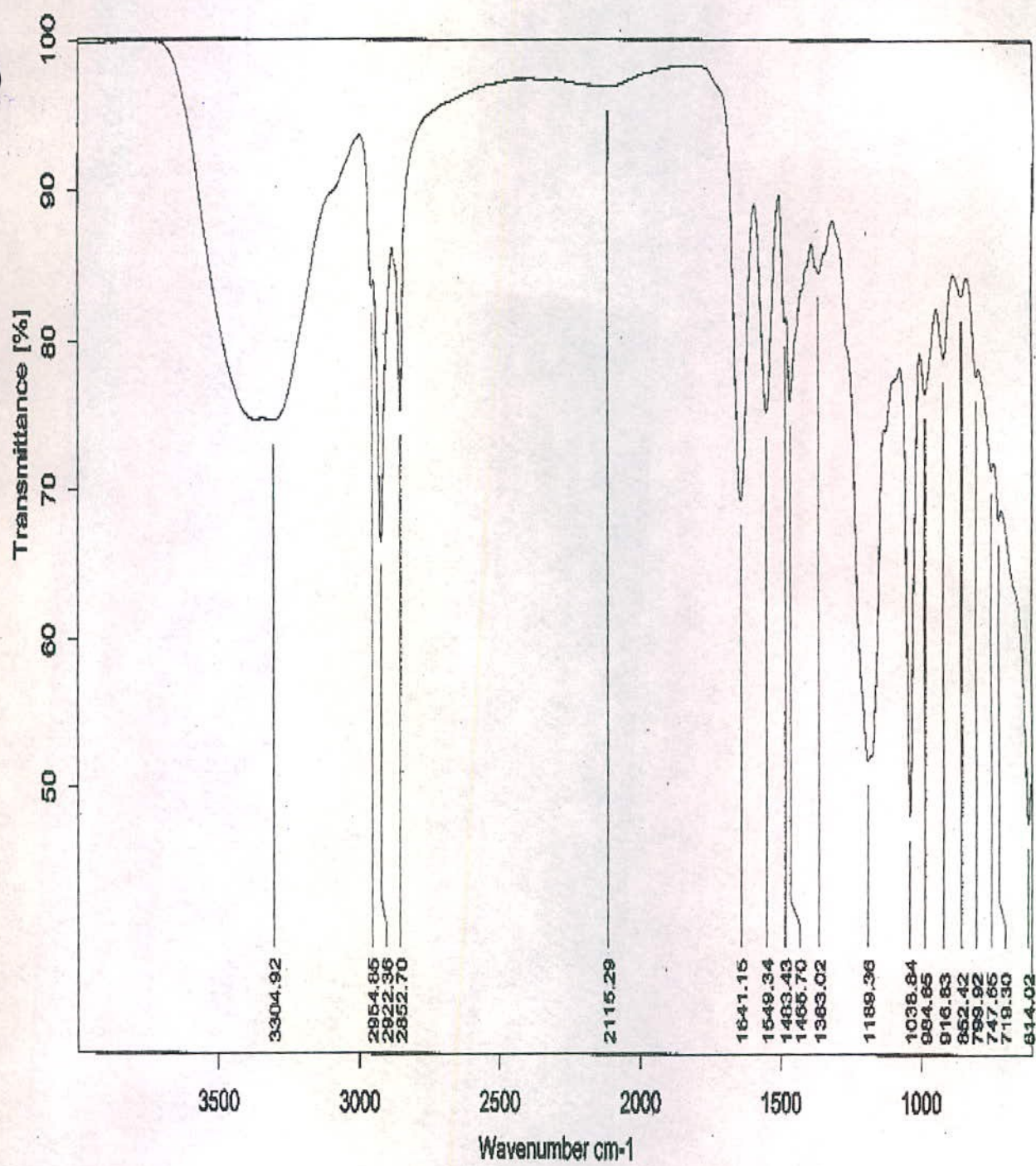
1139

Figura 6



160 165
161

Figura 7



161 166
~~170~~

Figura 8

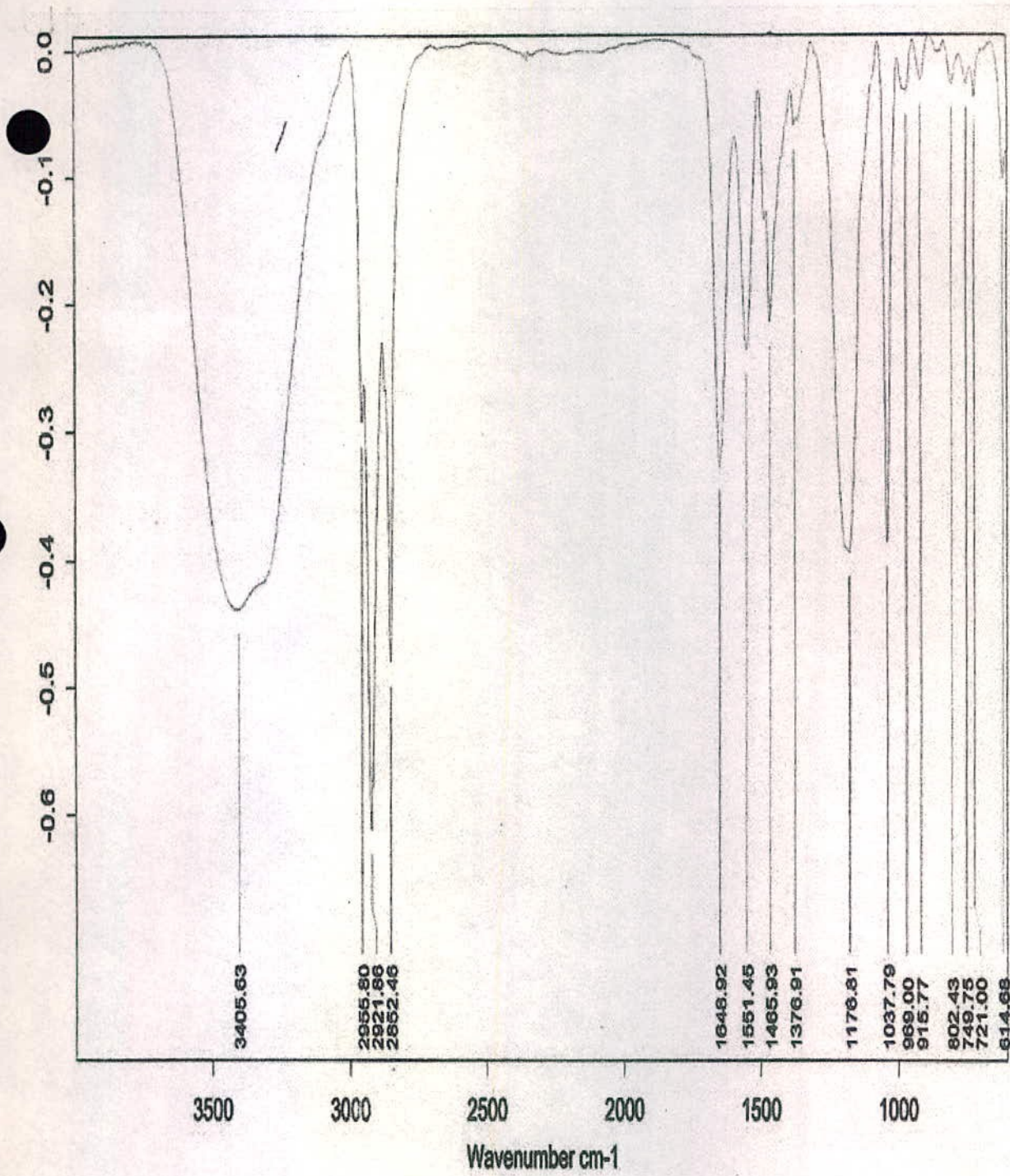
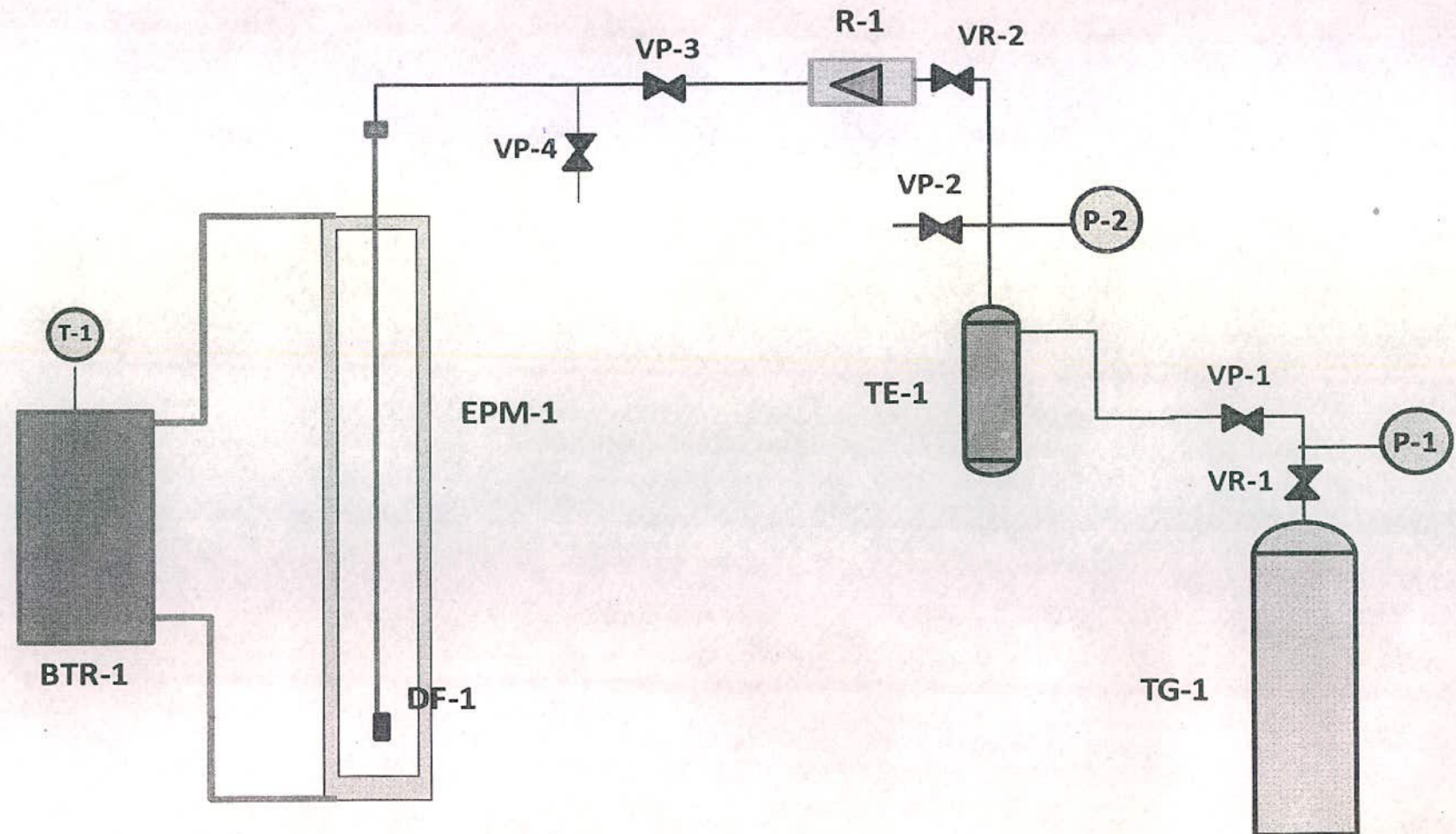
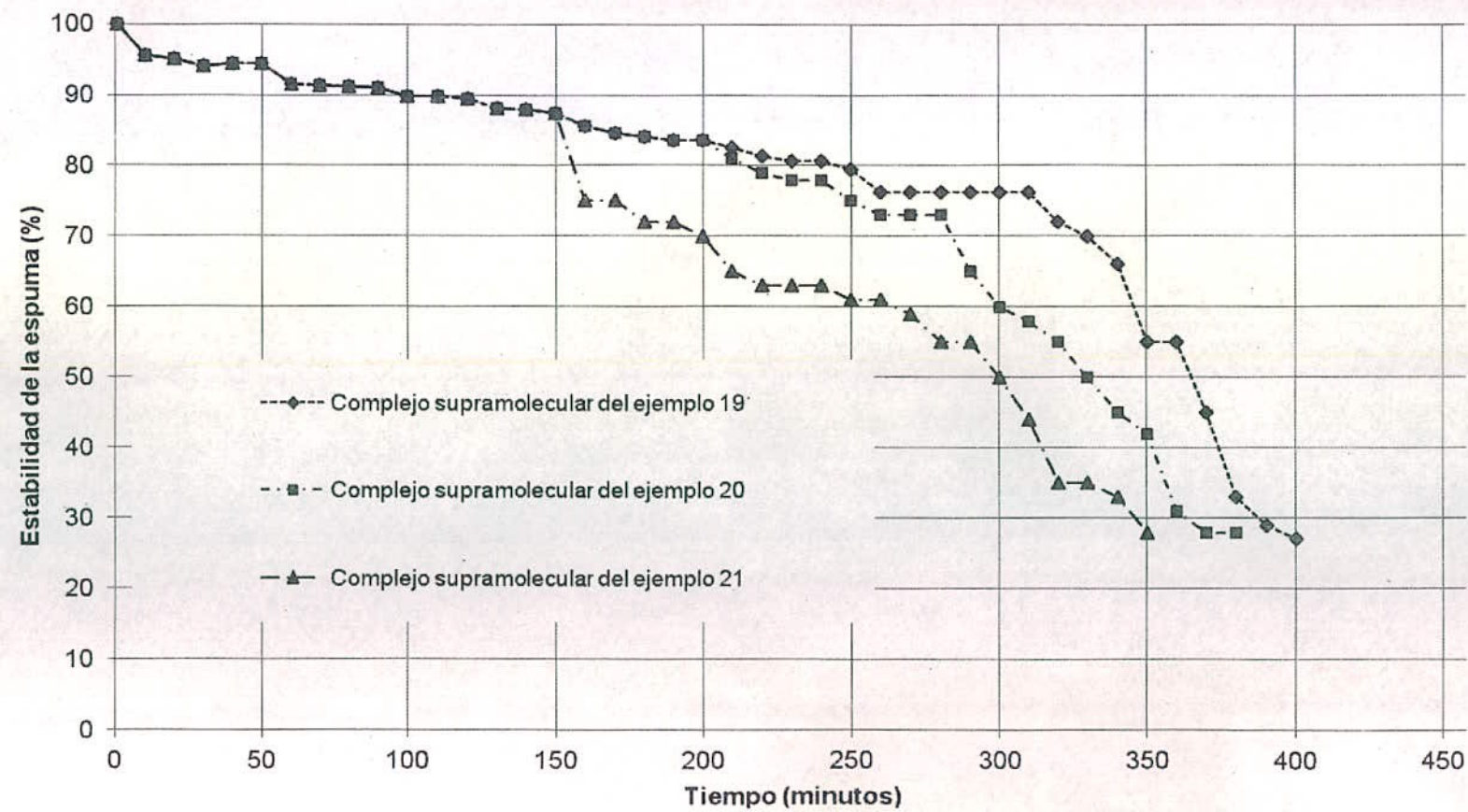


Figura 9



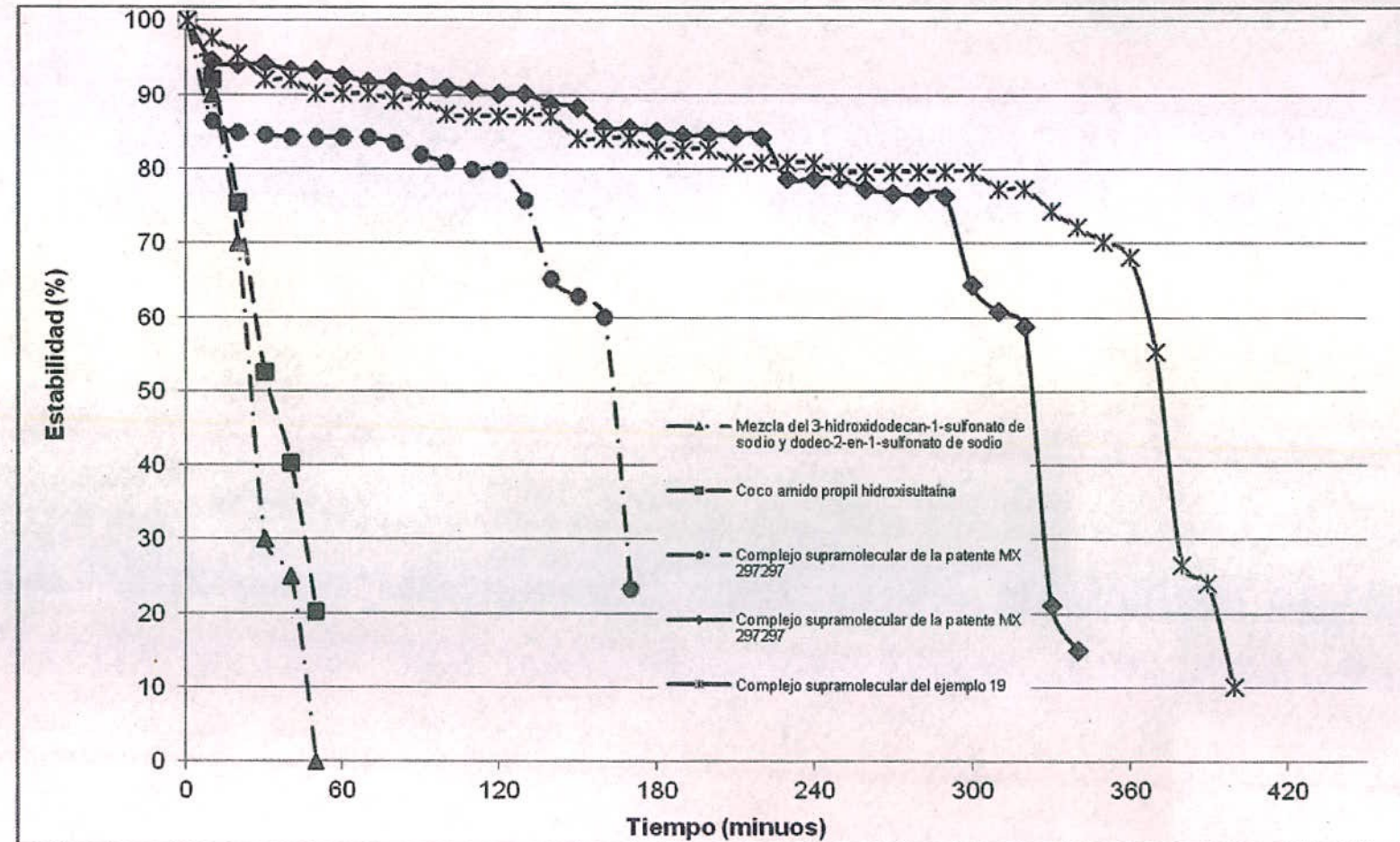
1627167
17

Figura 10



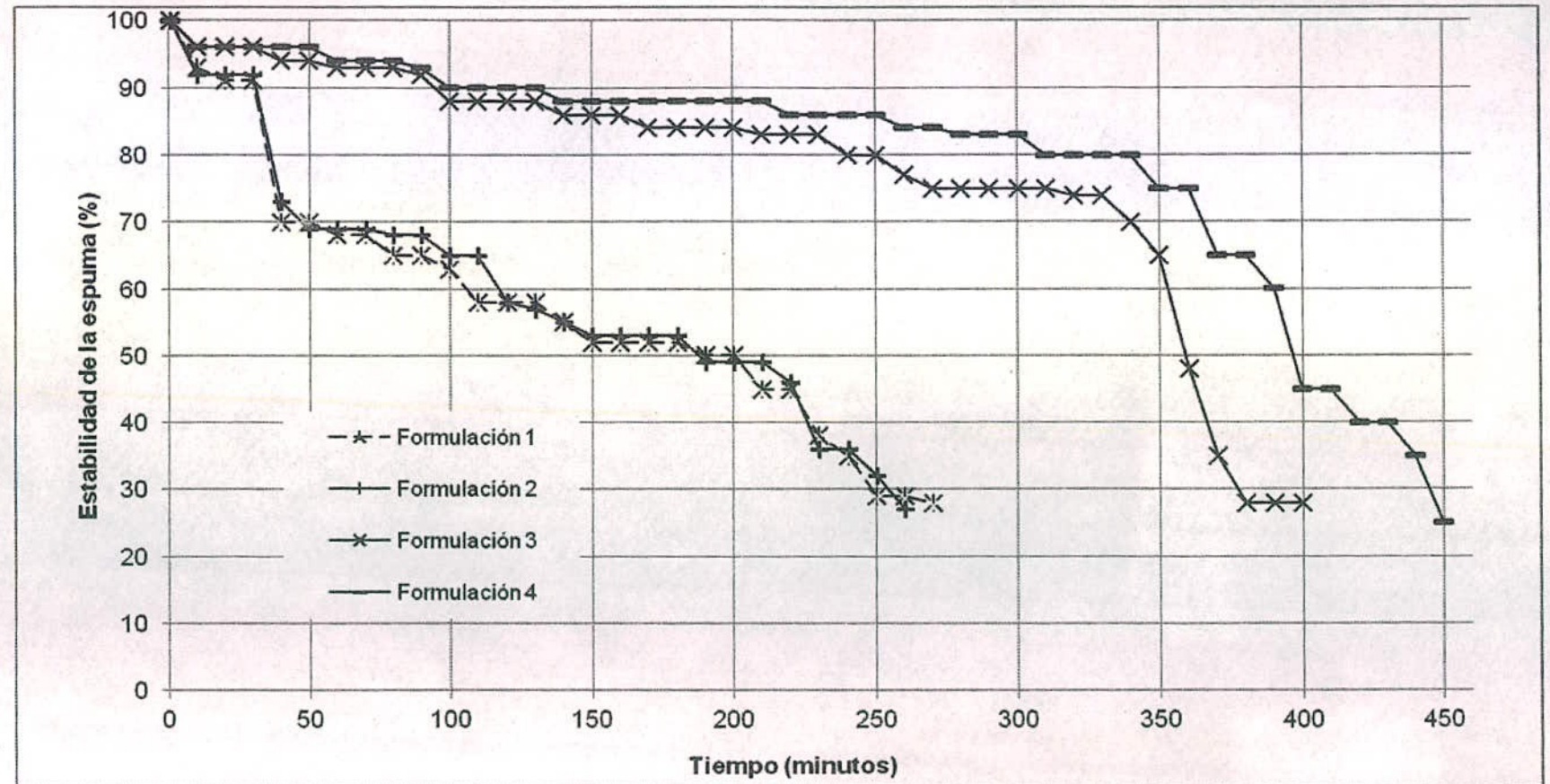
163 163
X

Figura 11



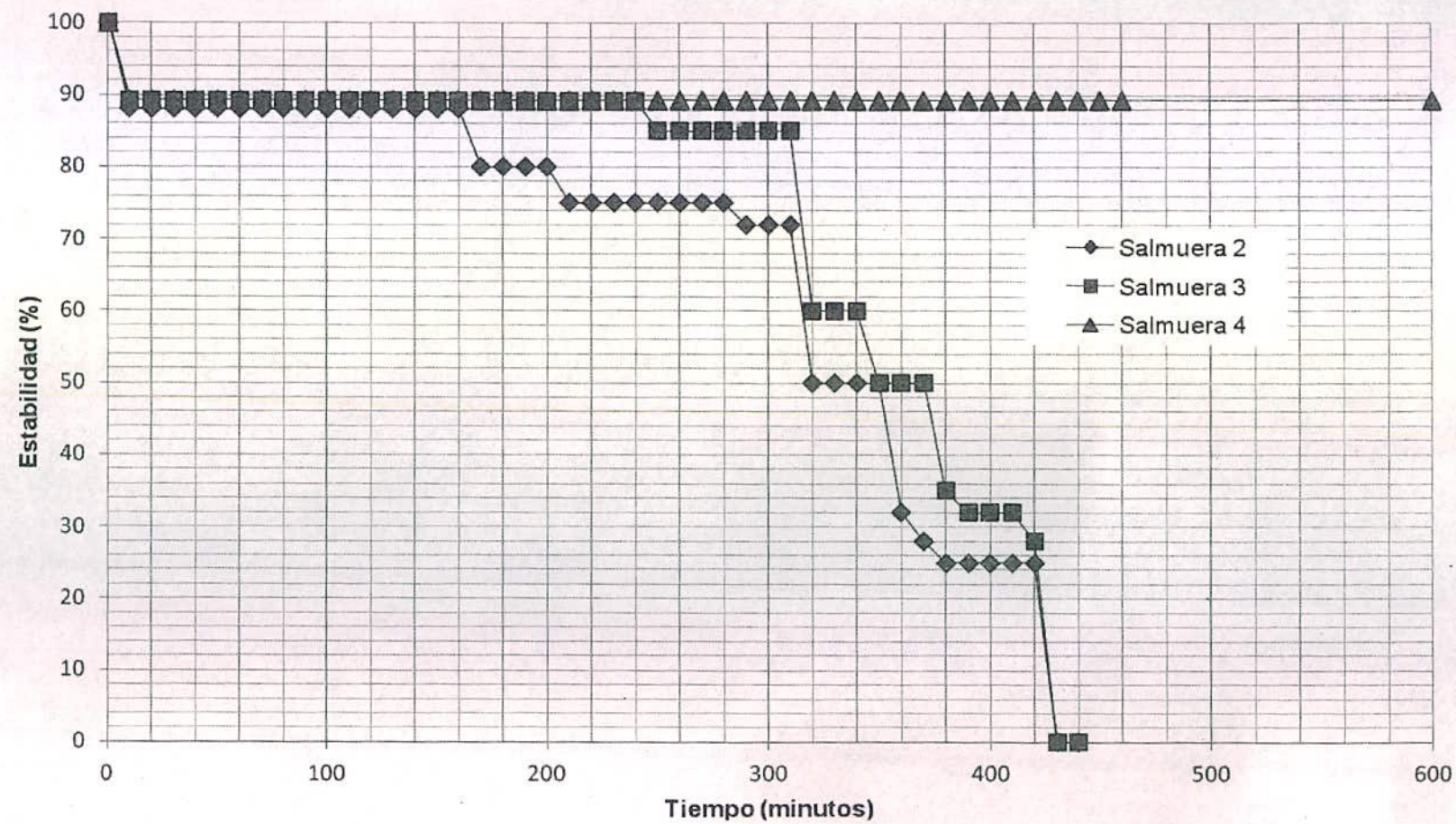
164160
b91 b91

Figura 12



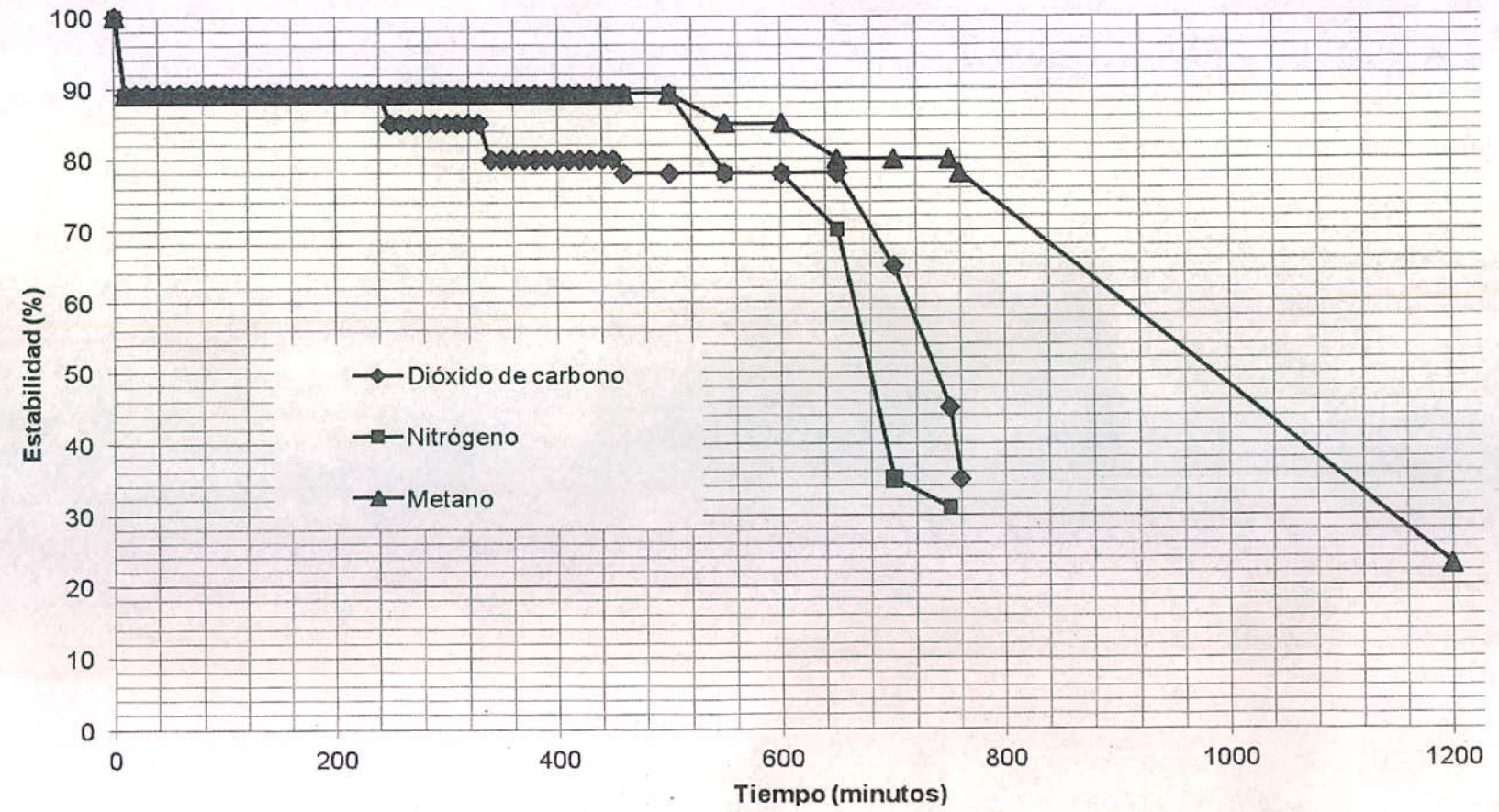
165770
14

Figura 13



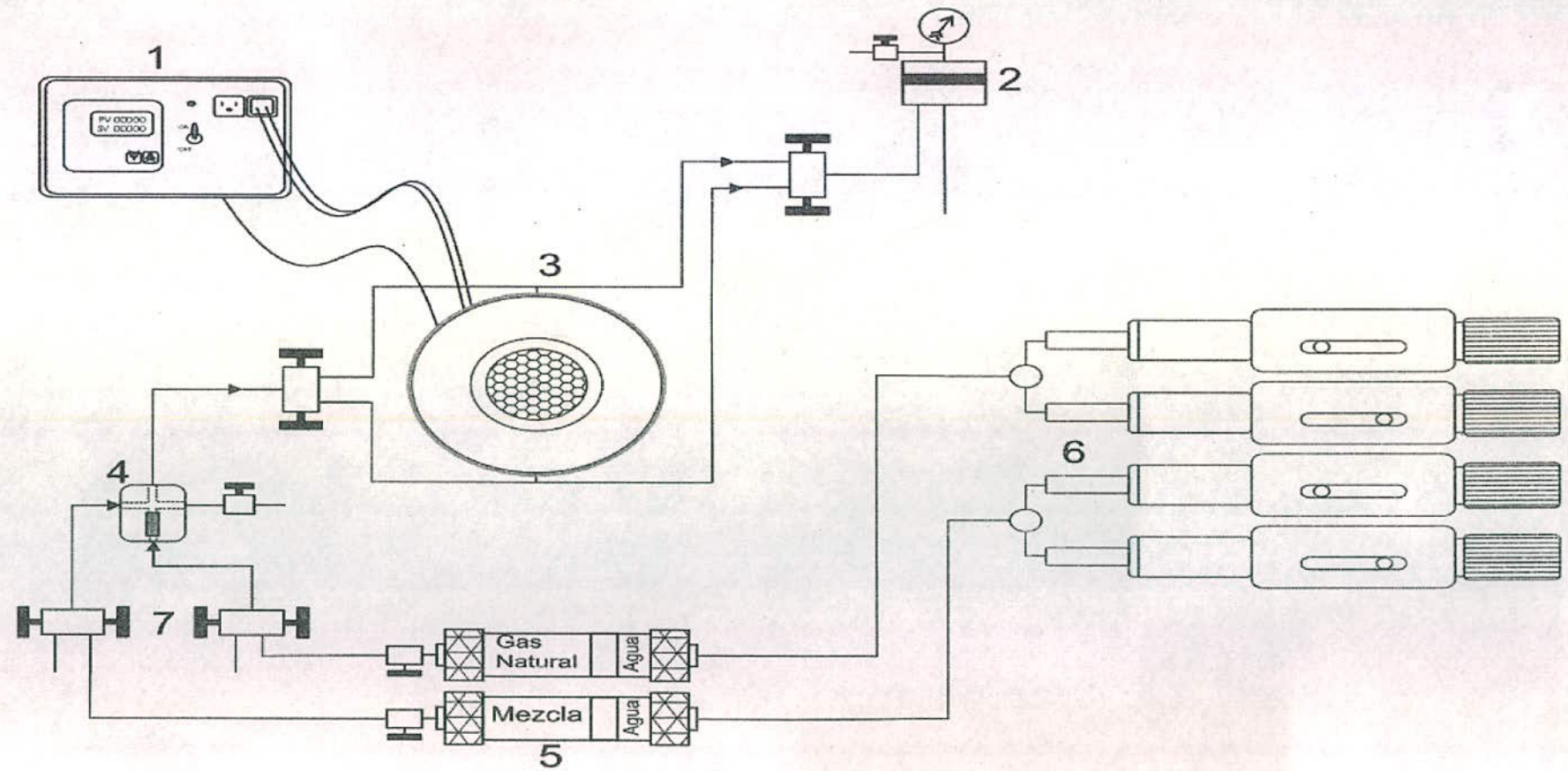
166771
78

Figura 14



167
172

Figura 15



168173
4/4

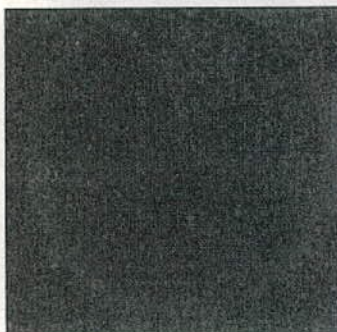
169
~~178~~

Figura 16

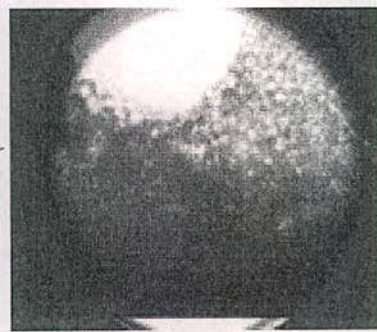
8010



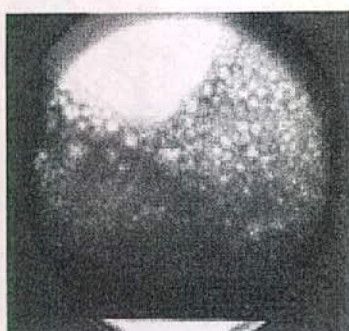
1



2



3



4



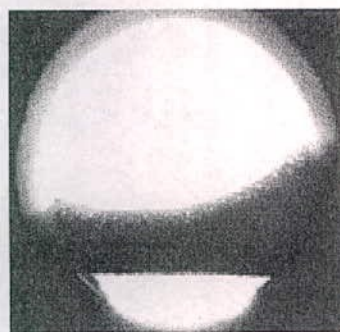
5



6

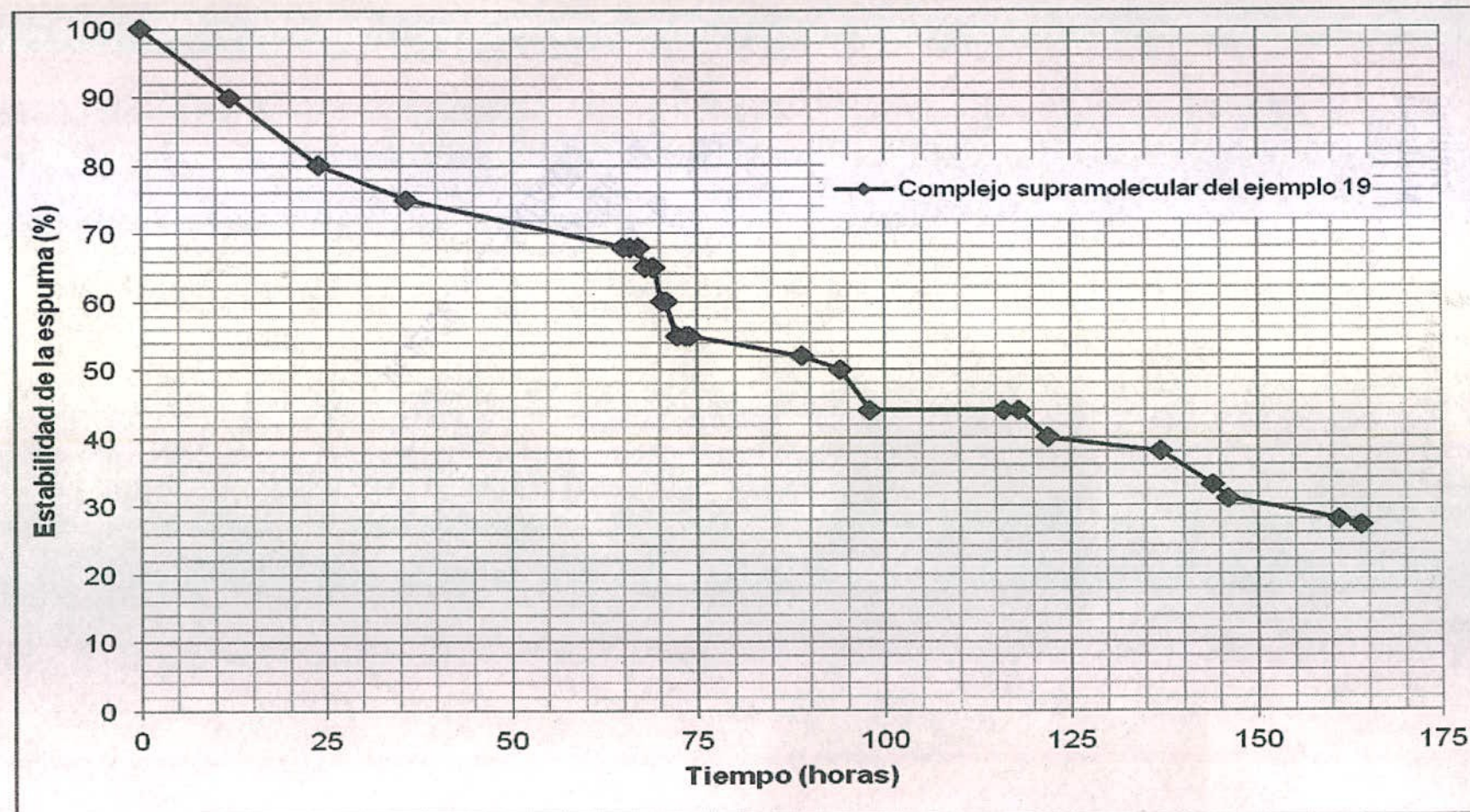


7



8

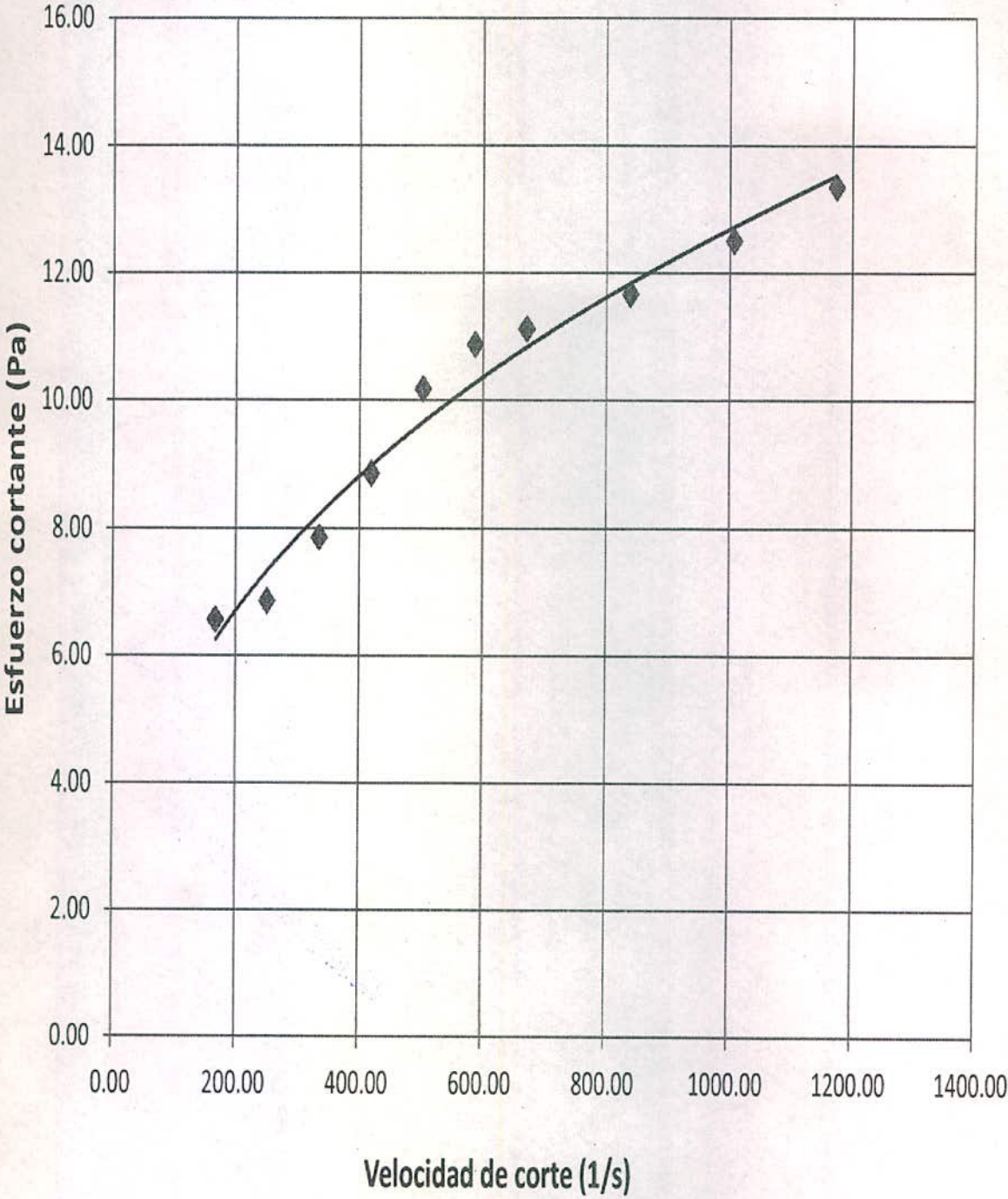
Figura 17



120
174

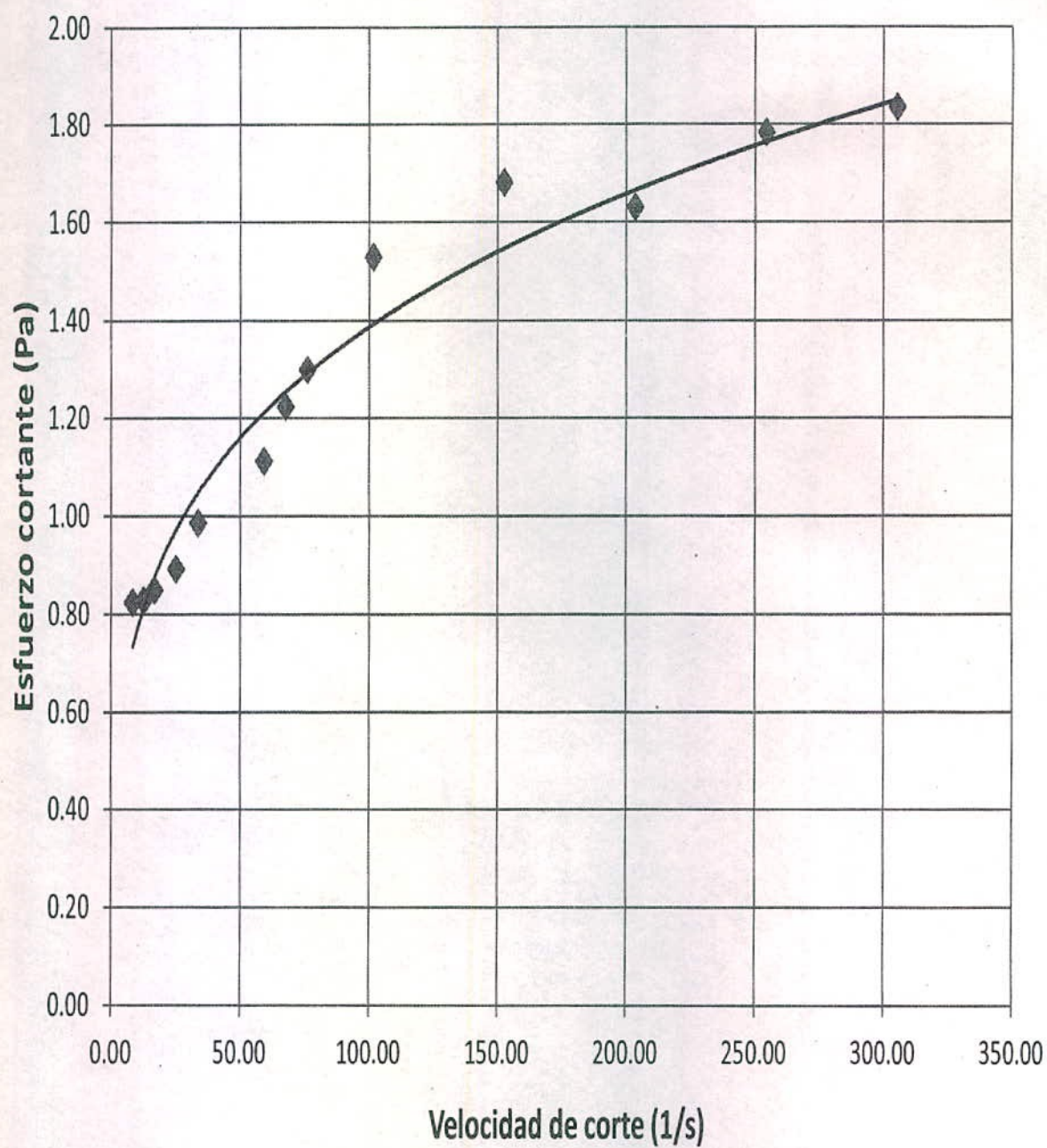
171 773
180

Figura 18



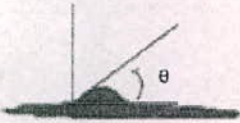
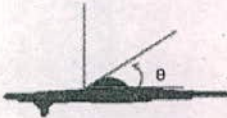
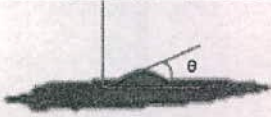
172⁷⁷⁶

Figura 19



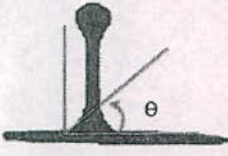
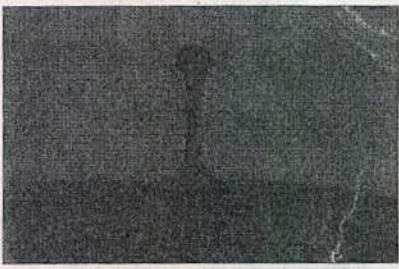
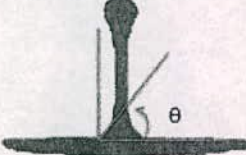
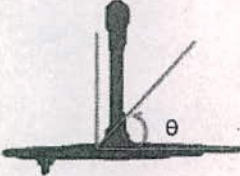
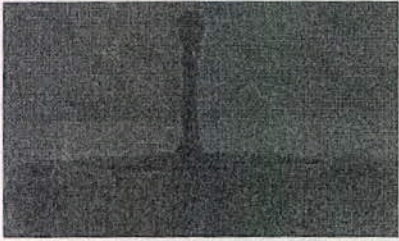
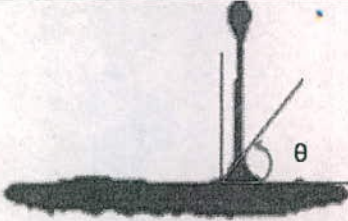
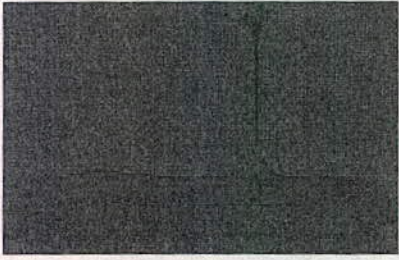
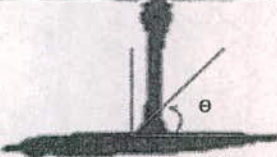
173 177
182

Figura 20

Concentración (ppm)	Tiempo (hr:min:seg)	Ángulo	Imagen
Blanco	1:00:00	 $\theta = 0^\circ$	
100	00:07:00	 $\theta = 43^\circ$	
250	00:07:00	 $\theta = 37^\circ$	
500	00:30:00	 $\theta = 40^\circ$	
1000	00:31:20	 $\theta = 28^\circ$	
2000	00:20:00	 $\theta = 32^\circ$	

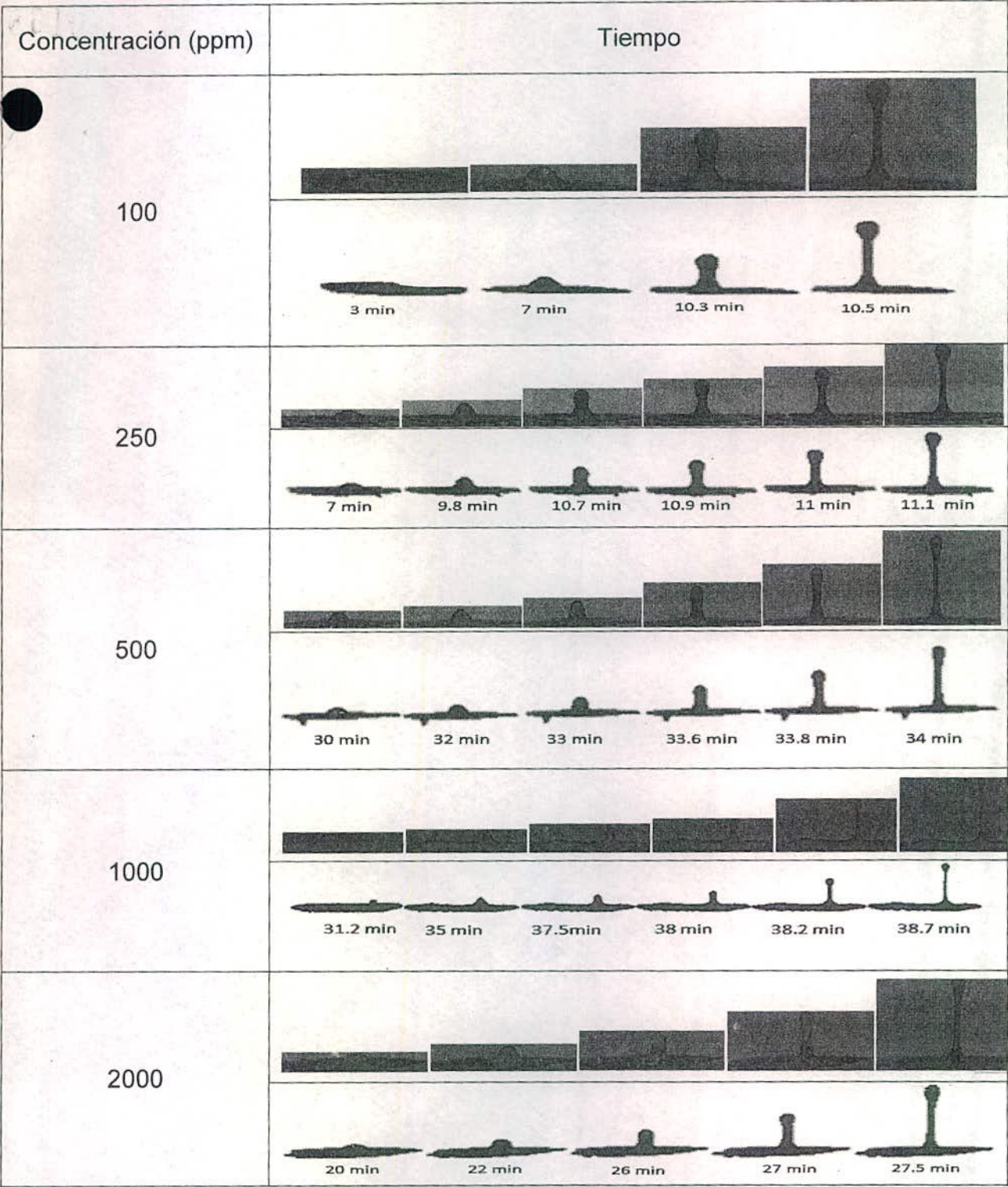
174 778
+80

Figura 21

Concentración (ppm)	Tiempo (hr:min:seg)	Ángulo	Imagen
Blanco	24:00:00	 $\theta = 0^\circ$	
100	00:10:30	 $\theta = 51^\circ$	
250	00:11:06	 $\theta = 55^\circ$	
500	00:34:00	 $\theta = 56^\circ$	
1000	00:38:42	 $\theta = 55^\circ$	
2000	00:27:30	 $\theta = 58^\circ$	

175 179
184

Figura 22



176 180
185

Figura 23



181
127
~~186~~

Figura 24



178 182
187

Figura 25

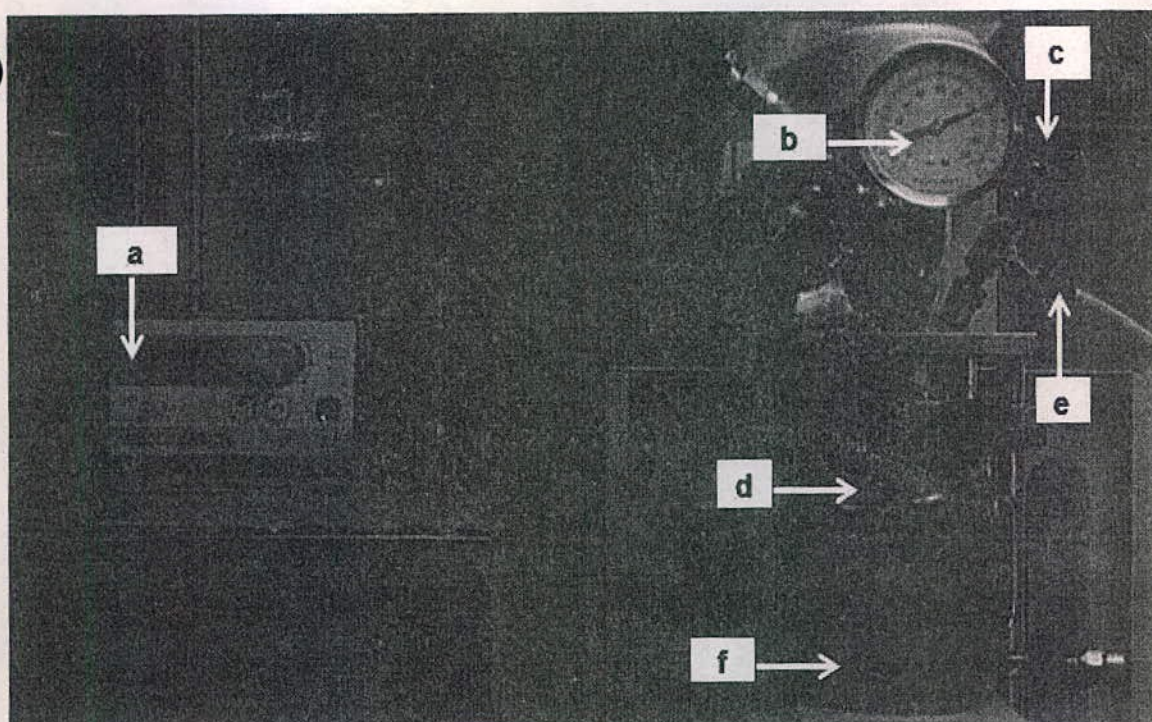
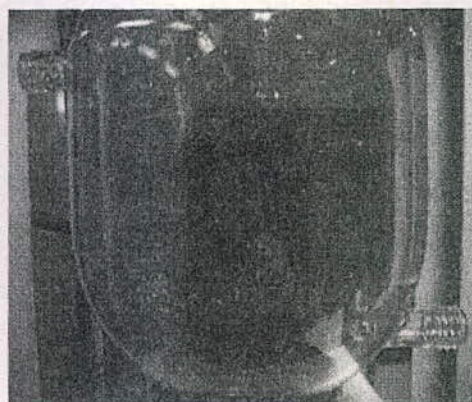


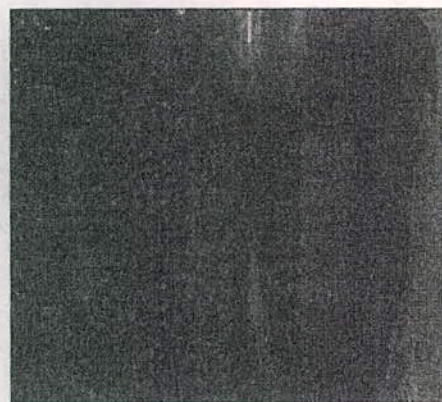
Figura 26



a



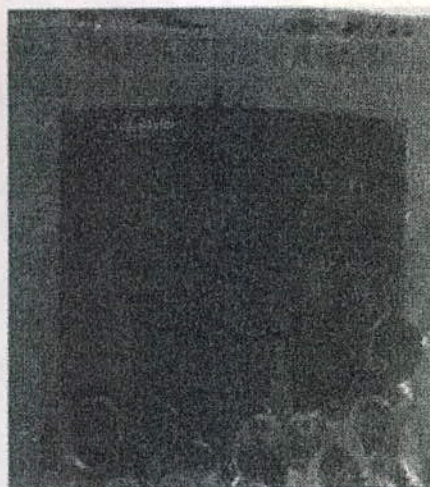
b



c

179 183
188

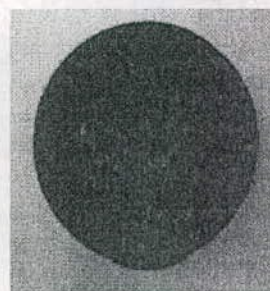
Figura 27



a

b

Figura 28



1180 184
x 89

Figura 29

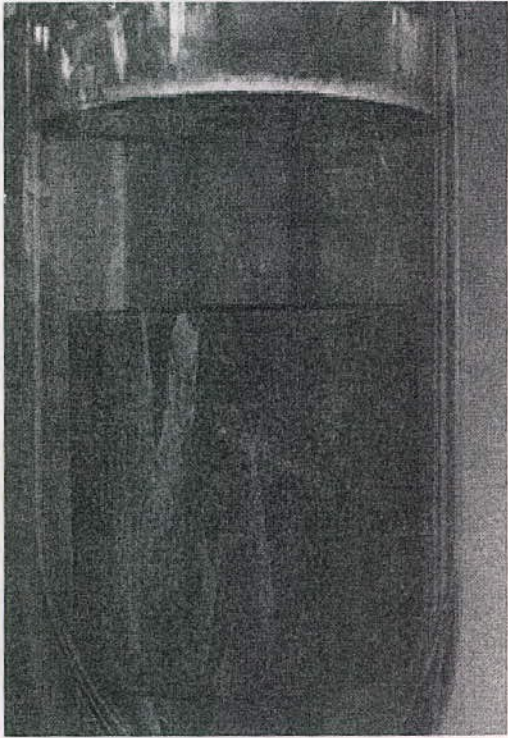
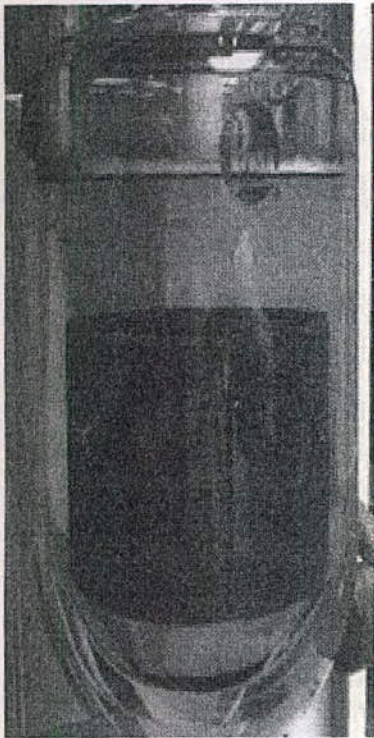
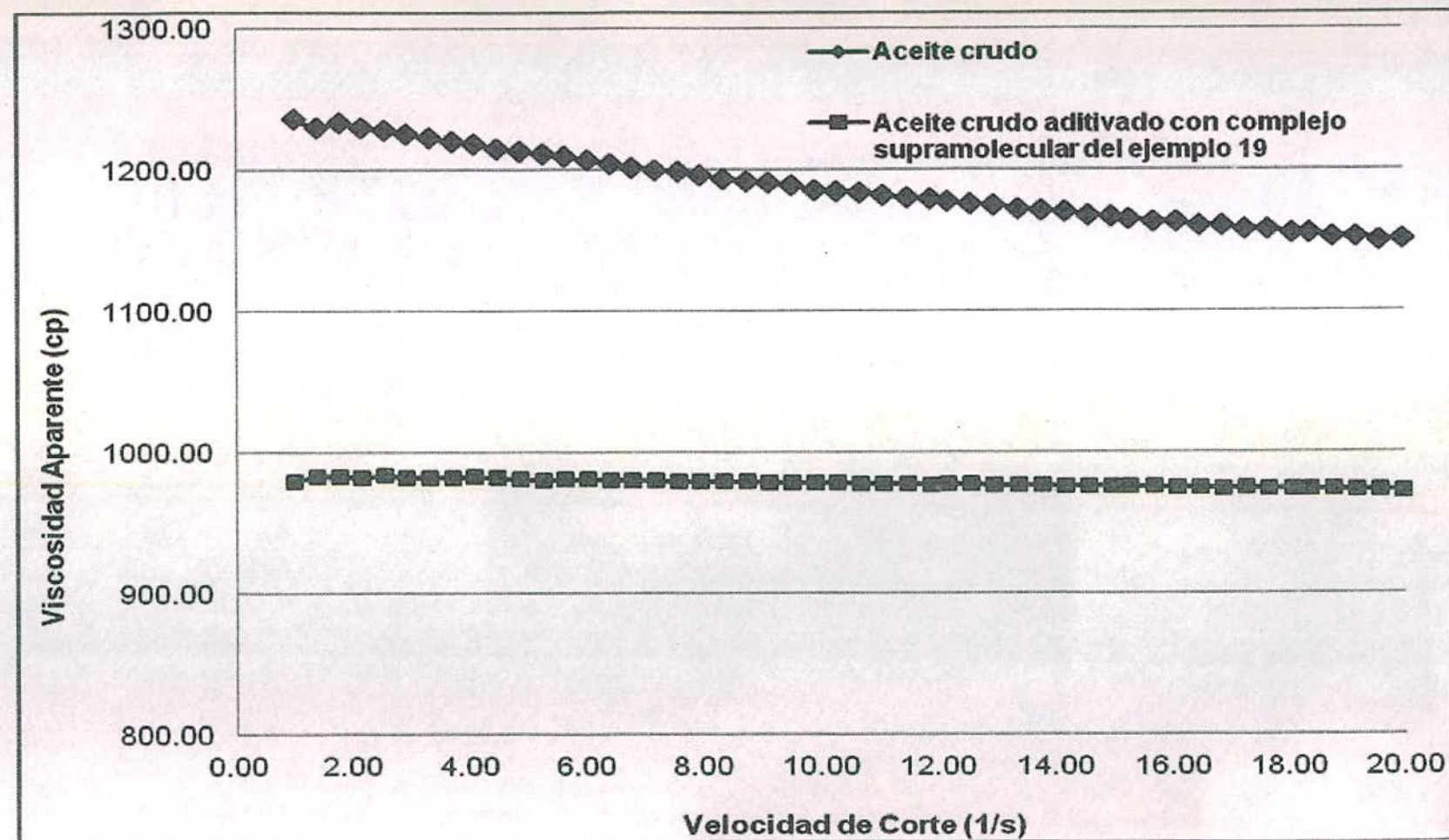
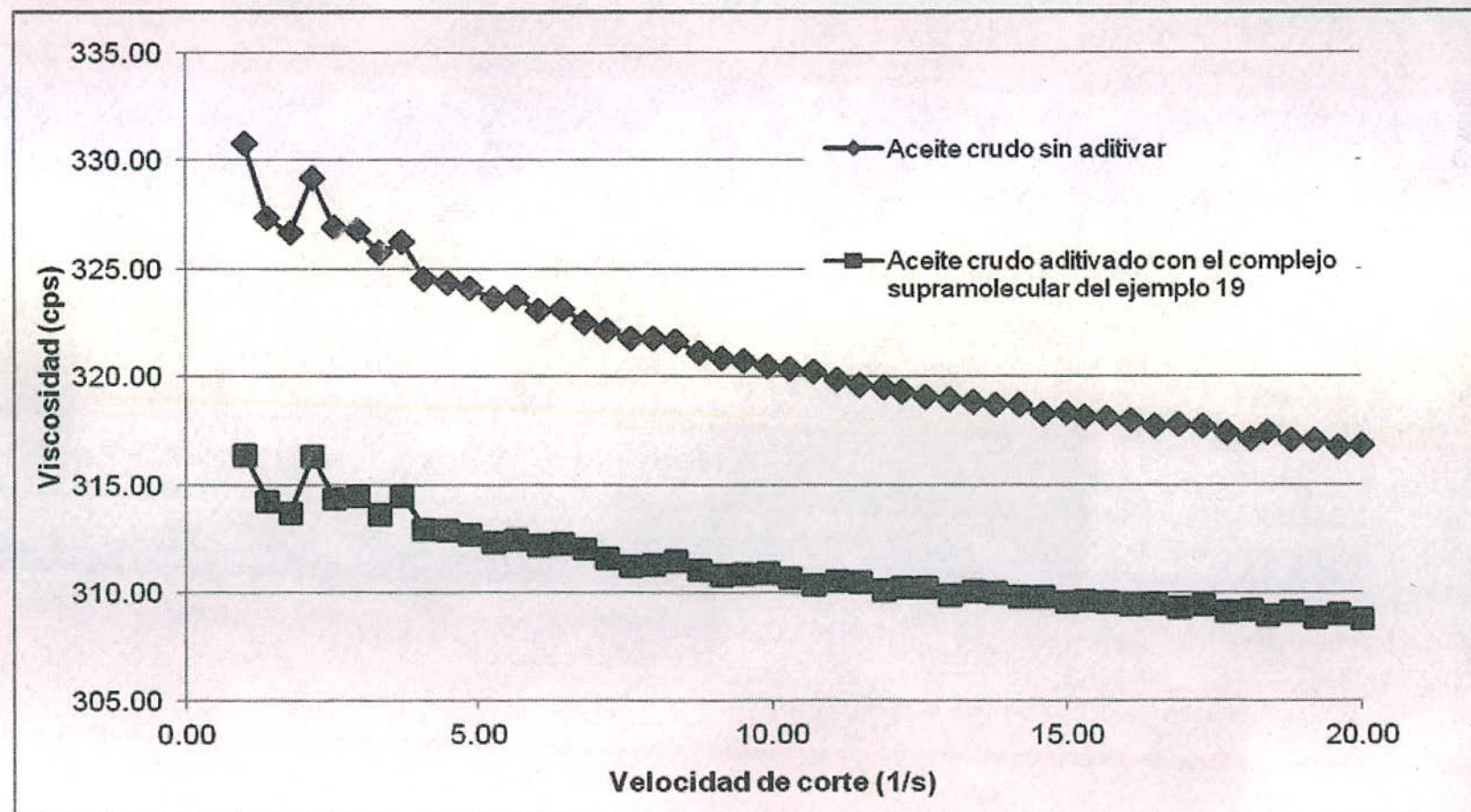


Figura 30



181
185

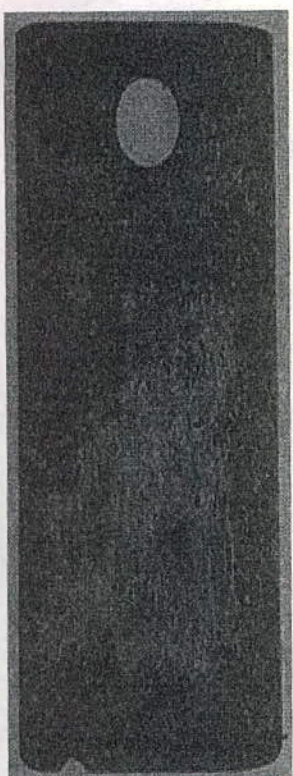
Figura 31



182
101
106

183

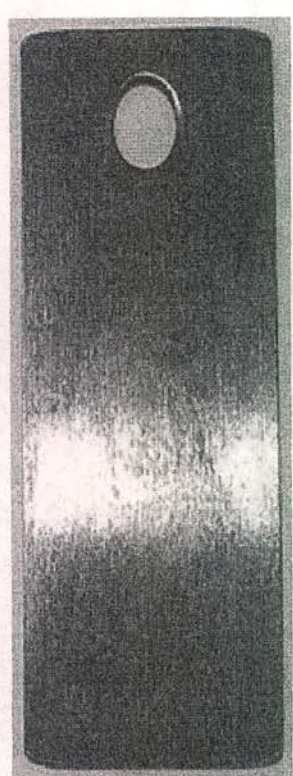
Figura 32



1



2



3



instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

0177

COORDINADOR

PATENTES

Con fundamento en el Artículo 5º inciso I (penúltimo párrafo) del Acuerdo por el que se Delegan Facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL publicado en el Diario Oficial del 15 de diciembre de 1999, el C. Coordinador Departamental de Archivo de Patentes Ing. César Enrique Rodríguez Hernández, certifica que la presente copia fotostática compuesta de (177) fojas útiles están tomadas del original que obran en el expediente de PATENTE MX/a/2012/014187 (DOS CERO UNO DOS CERO UNO CUATRO UNO OCHO SIETE)

Se extiende a petición del interesado

El Coordinador

Ing. César Enrique Rodríguez Hernández

CERH/mch

México D.F., a 09 de Octubre de 2013

“2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano”

184²⁰³

