

No. 13-284467-00000-0000

Fecha: 2013-12-04 12:34 03

Dep. 2020 DIR.NUEVASCREAC

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 36



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO SURFACTANTES PARA LA RECUPERACIÓN
MEJORADA DE PETRÓLEO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE STEPAN COMPANY

DOMICILIO Northfield, Estados de Illinois, E.U.A.

74. APODERADO LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON

22. BOGOTÁ, D.C., 04 DIC. 2013 2013



No. 13-284467-00000-0000

Fecha: 2013-12-04 12:34:03 Dep. 2020 DIR.NUEVASCREAC
Tra. 11 PATENTEIYH Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 36



DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1	TIPO SE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/ US2012/037842	Fecha 14/05/2012
Publicación Internacional No.		WO 2012/158645 A1	Fecha 22/11/2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
SURFACTANTES PARA LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
E21B 43/22			
5	SOLICITANTE (S)	☐ Esta persona también es inventor.	Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria
STEPAN COMPANY		IDENTIFICACIÓN	TIPO
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		22 W. Frontage Road	No. TELÉFONO
CIUDAD		Northfield, Estado de Illinois, E.U.A.	CORREO ELECTRÓNICO
PAIS		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
7	INVENTOR (ES)		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1	Ramakrishna RAVIKIRAN	- Jieyuan ZHANG	US
2			US
3			
4			
5			
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
1	PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD
2	E.U.A.	Colorado	Centennial
3	E.U.A.	Colorado	Littleton
4			
5			
DIRECCIÓN			
16498 E. Hialeah Drive			
6826 Edgewood Way			
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación			
9	REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE		IDENTIFICACION	
		C.C. 79.397.879 de TP 68.995 del Bogotá C.S.J.	
DIRECCIÓN		Carrera 13 No. 37-43 Piso 12	
CIUDAD		Bogotá, D.C.	
PAÍS		Colombia	
No. TELÉFONO		285 7460	
CORREO ELECTRÓNICO		info@castillograu.c om	
No. RADICACIÓN O PORTOCOLO DE PODER			

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33)PAIS DE ORIGEN		CÓDIGO PAIS	(31) NUMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1	E.U.A.			
2			61/486,535	16.05.2011
3				
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen,				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente,				
12	DECLARACION SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicional de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de la patente.				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐				
Universidades públicas o privadas ☐				
Entidades sin ánimo de lucro ☐				
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACION DE NOTIFICACIÓN EN LINEA ☐ SI ☒ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. 13- 124655	Fecha. DIC 04 /13	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)				
Autar				
17	ANEXOS			
Documentación Técnica		Documentación Jurídica		
Solicitud Internacional en Castellano				
1	☒ Descripción	No. De folios:	9	☒ Poderes, si fuera el caso.
2	☒ Reivindicaciones	No. Reivindicaciones:	10	☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante
3	☐ Dibujos y/o figuras	No. Folios:	11	☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado número de registro, si fuera al caso
4	☒ Resumen		12	☐ Copia de la licencia o autorización de conocimientos Tradicionales, o certificado o número de registro, si fuera el caso
5	☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso		13	☐ Reducción de tasas
6	☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7	☐ Arte final 12 x 12		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea	
8	☐ Anexo formato digital		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004	
			Universidades públicas o privadas	
			☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
			Entidades sin animo de lucro	
			☐ Copia de regido vigente en Cámara de comercio	
			☐ Hoja de información complementaria	
			☐ Otros, especificar	
			16	☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
			17	☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
			18	☐ Comprobante de pago de la tasa de concepto de excedente de palabras en la publicación
			19	☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10

SURFACTANTES PARA LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona con surfactantes útiles para la recuperación del petróleo y concentrados acuosos que comprenden los surfactantes.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El desarrollo y la producción del petróleo crudo de lechos sedimentarios petrolíferos puede incluir hasta tres fases: Recuperación primaria, secundaria y terciaria (o mejorada). Durante la recuperación primaria, la energía natural presente en el lecho sedimentario (p.ej., agua, gas) y/o la gravedad impulsan el petróleo hacia el interior del pozo de producción. Como el petróleo se produce a partir de un lecho sedimentario petrolífero, las presiones y/o temperaturas dentro del lecho sedimentario pueden declinar. Se pueden usar técnicas artificiales de elevación (como bombas) para llevar el petróleo a la superficie. Típicamente solo se produce cerca del 10 por ciento del petróleo original de un yacimiento en su sitio (OOIP) durante la recuperación primaria. Las técnicas de recuperación secundaria se usan para prolongar la vida productiva del campo y suelen incluir la inyección de un fluido de desplazamiento como el agua (inundación) para desplazar el petróleo y conducirlo hacia el pozo de producción.

Las técnicas de recuperación secundaria suelen dar lugar a la recuperación de un 20 a 40 por ciento adicional del OOIP de un yacimiento. Sin embargo, aun si se continuara indefinidamente la inundación, típicamente más de la mitad del OOIP se quedaría sin recuperar. La poca eficiencia de las mezclas de agua y petróleo (a causa de la elevada tensión interfacial entre el agua y el petróleo), fuerzas capilares en el lecho sedimentario, la temperatura del lecho sedimentario, la salinidad del agua en el lecho sedimentario, la composición del petróleo en el lecho sedimentario, el deficiente barrido del agua inyectada a través del lecho sedimentario y otros factores contribuyen a la ineficiencia. Por tal razón, las técnicas primarias y secundarias dejan una significativa cantidad de petróleo en el yacimiento.

Dado que mucho del petróleo fácil de producir ya ha sido recuperado de los campos petroleros, los productores han recurrido a técnicas terciarias, o de recuperación mejorada de petróleo (EOR), que ofrecen el potencial de recuperar de 30 a 60 por ciento o más del OOIP de un yacimiento. Tres principales categorías de EOR han alcanzado el éxito comercial: Recuperación térmica, inyección de gas y técnicas químicas. La recuperación térmica introduce calor (p.ej., inyección de vapor) para bajar la viscosidad del petróleo crudo y mejorar así su capacidad de fluir a través del yacimiento. La inyección de gas emplea nitrógeno, bióxido de carbono u otros gases que se expanden en un yacimiento y empujan petróleo adicional hacia un pozo de producción. Otros gases se disuelven en el petróleo para bajar su viscosidad y mejorar su capacidad de flujo. Para las técnicas químicas se inyectan surfactantes (inundación con surfactantes) para reducir la tensión interfacial que previene o impide que las gotitas de petróleo pasen a través de un

yacimiento o se inyectan polímeros que permiten que el petróleo presente en el lecho sedimentario se movilice con más facilidad a través del lecho sedimentario.

Las técnicas químicas se pueden usar antes, durante, o después de poner en marcha las técnicas de recuperación primaria y/o secundarias. Las técnicas químicas también pueden complementar otras técnicas de EOR. La inundación con surfactantes incluye inundación con polímero de surfactante (SP) y la inundación con polímero de surfactante alcalino (ASP). En la inundación con SP, en el yacimiento se inyectan agua y/o salmuera que contienen ~1% en peso de surfactante y ~0,1% en peso de polímero. La inundación con ASP incluye álcali además de los componentes empleados en la inundación con SP. Los sistemas de ASP suelen contener ~0,5 a 1% en peso de álcali, ~0,1 a 1% en peso de surfactante y - 0,1 a 1% en peso de polímero. Típicamente, una inundación con SP o ASP va seguida de la inyección de un fluido de desplazamiento, p.ej., un fluido de inundación con agua y/o polímero "de empuje". La elección entre SP o ASP depende del valor ácido del petróleo que se va a recuperar, la concentración de cationes bivalentes en la salmuera del yacimiento, los aspectos financieros del proyecto, la capacidad de realizar la suavización o desalinización del agua y otros factores. El álcali secuestra los cationes bivalentes en la salmuera del lecho sedimentario y gracias a ello reduce la adsorción del surfactante durante su desplazamiento a través del lecho sedimentario. El álcali también genera un surfactante aniónico (jabón de naftalenato de sodio) *in situ* en el lecho sedimentario debido a su reacción con ácidos naftalénicos que están naturalmente presentes en el petróleo crudo. El uso de un álcali relativamente poco costoso reduce la retención de surfactante y por ende reduce la cantidad de surfactante que se necesita y por consiguiente también reduce el costo global. El álcali también puede ayudar a alterar la humectabilidad del lecho sedimentario a un estado más húmedo para mejorar la tasa de imbibición.

En la "alteración de la humectabilidad", otra técnica EOR, se introducen surfactantes dentro de un yacimiento, en ocasiones combinados con concentración alterada de electrolitos, para desplazar petróleo adsorbido mediante la imbibición espontánea de agua dentro de la roca sedimentaria. Esta técnica no necesariamente requiere bajas tensiones interfaciales entre el petróleo y las fases acuosas o el lecho sedimentario de una fase de microemulsión. Tampoco requiere una buena eficiencia de barrido del fluido de desplazamiento y en este sentido podría ser de utilidad en yacimientos de carbonato que se pueden fracturar y típicamente tienen mala conformidad. Los surfactantes que se usan en las inundaciones de SP y ASP también han mostrado utilidad en la alteración de la humectabilidad.

Un sistema surfactante, después de su inyección dentro de un lecho sedimentario petrolífero, absorbe petróleo crudo y salmuera del lecho sedimentario formando una microemulsión multifase *in situ*. Cuando está completa, la microemulsión es inmiscible con el crudo del yacimiento y exhibe baja tensión interfacial (IFT) con el petróleo crudo y la salmuera. Los procesos comerciales de surfactante EOR alcanzan IFT ultrabajas (es decir, menos de 10^{-2} mN/m) para movilizar goticas desconectadas de petróleo crudo en el lecho sedimentario y crear un banco de petróleo en el cual tanto el petróleo como el agua

fluyen como fases continuas. La IFT cambia con la salinidad, la composición del surfactante, la composición del petróleo crudo, la temperatura del lecho sedimentario y otras variables. En el caso de los surfactantes aniónicos, existe una salinidad óptima en la cual la microemulsión solubiliza volúmenes iguales de petróleo y agua y en la cual la microemulsión exhibe IFT prácticamente iguales a las del petróleo y la salmuera. La IFT ultrabaja por lo general solo existe en un angosto intervalo de salinidad que se superpone con la salinidad óptima para una microemulsión dada.

Como lo explica P. Zhao et al. ("Development of High-Performance Surfactants for Difficult Oils", SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK, abril de 2008, SPE 113432), la "selección de los surfactantes para aplicaciones de recuperación mejorada de petróleo requiere pruebas de laboratorio con petróleo crudo del yacimiento en estudio y puede suponer un esfuerzo considerable encontrar un surfactante apropiado y otros...componentes...como polímeros, electrolitos, co-surfactantes y co-solventes".

Los surfactantes aniónicos que se usan en aplicaciones de EOR han incluido sulfonatos de alquilo arilo (AAS), sulfonatos de α -olefina (AOS), sulfonatos de olefina interna (IOS), sulfatos de éter alcohólico derivados de alcoholes C_{12} - C_{20} propoxilados y mezclas de los mismos. Los sulfonatos usualmente se obtienen haciendo reaccionar un alquilato, α -olefina, u olefina interna con trióxido de azufre en presencia de un gas inerte, seguido de neutralización. Los sulfonatos de olefina interna son únicos en que tienen una cabeza polar y dos colas no polares. Hace poco tiempo se informó que los IOS derivados de olefinas internas que tienen una elevada proporción de 1,2-disustitución imparten ventajas del desempeño para aplicaciones de EOR (ver Solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0282467). En particular, se encontró que las salinidades óptimas de microemulsiones hechas a partir de sulfonatos derivados de olefinas internas que contienen bajas cantidades de olefinas trisustituidas son significativamente más bajas que las salinidades óptimas de las microemulsiones hechas a partir de sulfonatos derivados de olefinas internas de la misma longitud de carbonos que contienen cantidades apreciables de olefinas trisustituidas. Las olefinas internas que tienen alta 1,2-disustitución están convenientemente disponibles de la metátesis de materias primas que contienen α -olefina, en tanto que otras olefinas internas se pueden producir mediante oligomerización de olefina, procesos de Fischer-Tropsch, deshidrogenación catalítica, fraccionamiento térmico y otros procesos conocidos.

Las composiciones para EOR han sido obtenidas combinando IOS con un surfactante no iónico como un alcohol etoxilado o mezclas de un alcohol y un alcohol etoxilado (ver la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2009/0203557). De acuerdo con la publicación '557, se puede necesitar una proporción relativamente alta del surfactante no iónico (hasta 25% con base en la cantidad de IOS empleados) para justificar su inyección dentro de un yacimiento. La referencia no sugiere combinar sulfonatos de olefina interna con alcoholes etoxilados sulfatados u otros surfactantes aniónicos.

Entre muchas posibles combinaciones de surfactantes, un mezcla de un IOS derivado de una olefina C_{15} - C_{18} y un éter sulfato derivado de un alcohol C_{16} - C_{17} propoxilado ha dado resultados prometedores en experimentos de inundación de núcleos de dolomita en el

occidente del estado de Texas (ver D. Levitt et al., "Identification and Evaluation of High Performance EOR Surfactants", SPE/DOE Symposium on improved Oil Recovery, Tulsa, OK, abril de 2006, SPE 100089). Los autores investigaron materiales propoxilados que tienen 3, 5, o 7 unidades de PO por molécula, en particular 7 unidades de PO (ver las Tablas 1 y 2 on p. 7 del artículo de Levitt). Típicamente, se usó una proporción en peso de cerca de 3:1 de sulfato de alcohol C_{16} - C_{17} propoxilado a C_5 - C_{18} IOS. Los autores se mostraron a favor de una formulación que contiene esta mezcla de surfactantes y 2% en peso de alcohol sec-butilico como cosolvente debido a que este mostró una elevada proporción de solubilización en condiciones óptimas. Sin embargo, cuando el alcohol sec-butilico se omitió o se redujo a 0,5% en peso, la microemulsión resultó viscosa y no se pudo determinar una proporción óptima de solubilización (ver la Tabla 2). El uso de un cosolvente es una táctica usual para evitar microemulsiones de alta viscosidad o de fase de gel, lo cual amplía el intervalo sobre cuáles IFT bajos se obtienen y/o mejoran la estabilidad acuosa de los componentes químicos. Aunque esto hace que la formulación sea más robusta para su implementación en el campo, los cosolventes pueden hacer que la formulación sea costosa, por lo que es preferible evitar o por lo menos minimizar su uso. La industria de EOR se beneficia de la identificación de nuevos surfactantes o combinaciones de surfactantes con ventajas del desempeño. En particular, los surfactantes capaces de promover una baja tensión interfacial entre las fases de agua e hidrocarburo en formaciones geológicas resultan altamente deseables. También son valiosos los surfactantes capaces de generar microemulsiones estable, de baja viscosidad con petróleos viscosos, en particular en ausencia de condiciones de flujo turbulento. Idealmente, se puede alcanzar un buen desempeño recurriendo menos a los cosolventes, los cuales inciden de forma considerable en el costo de la formulación.

RESUMEN DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se relaciona con composiciones surfactantes útiles para la recuperación del petróleo. Las composiciones comprenden de 10 a 80% en peso de un sulfato de alcohol C_{12} - C_{20} propoxilado, de 10 a 80% en peso de un sulfonato de olefina interna C_{12} - C_{20} y de 0,1 a 10% en peso de un sulfato de alcohol C_4 - C_{12} etoxilado.

Hemos encontrado de forma sorprendente que incluir una proporción menor del sulfato de alcohol etoxilado reduce o elimina la necesidad de recurrir a cosolventes costosos para alcanzar un buen desempeño en procesos de recuperación mejorada de petróleo. En particular, encontramos que se pueden lograr bajas tensiones interfaciales y microemulsiones de baja viscosidad cuando el sulfato de alcohol etoxilado acompaña al sulfato de alcohol propoxilado y al sulfonato de olefina interna.

En otro aspecto, la invención se relaciona con concentrados acuosos que comprenden agua y las composiciones surfactantes. La dilución de la composición del surfactante o concentrado acuoso con agua o salmuera al nivel deseado de activos aniónicos, por lo general 0,01 a 5% en peso, proporciona una composición inyectable útil para aplicaciones de EOR.

Además, la invención incluye microemulsiones estables de baja viscosidad de petróleo en agua que comprenden petróleo crudo, agua y las composiciones surfactantes.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 ilustra resultados de las pruebas de comportamiento de fase para una formulación surfactante comparativa que utiliza un sulfato de alcohol propoxilado, un sulfonato de olefina interna y un cosolvente. La Fig. 2. es una gráfica de la razón de solubilización frente a la concentración de cloruro de sodio para la formulación surfactante comparativa.

La Fig. 3 es un juego de cuatro curvas de viscosidad frente tasa de cizallamiento para microemulsiones obtenidas usando la formulación surfactante comparativa y muestra el impacto de la temperatura y la salinidad sobre la viscosidad.

La Fig. 4 ilustra los resultados de las pruebas de comportamiento de fase para una formulación surfactante inventiva que utiliza un sulfato de alcohol propoxilado, un sulfonato de olefina interna y un sulfato de alcohol C5-C11 etoxilado, e incluye una gráfica de la razón de solubilización frente a sólidos disueltos totales (TDS) para la formulación surfactante inventiva.

La Fig. 5 es un juego de curvas de viscosidad medida a cuatro salinidades diferentes a 15°C para microemulsiones obtenidas usando una formulación surfactante inventiva.

La Fig. 6 es un juego de curvas de viscosidad medida a cuatro diferentes salinidades a 28°F para microemulsiones obtenidas usando una formulación surfactante inventiva.

La Fig. 7 ilustra un estudio típico de comportamiento de fase.

La Fig. 8 muestra cómo calcular la razón de solubilización para una pipeta de muestra.

La Fig. 9 muestra cómo determinar un IFT a salinidad óptima.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se relaciona con composiciones surfactantes útiles para la recuperación del petróleo. Las composiciones surfactantes comprenden un sulfato de alcohol C₁₂-C₂₀ propoxilado, un sulfonato de olefina interna C₁₂-C₂₀ y un sulfato de alcohol C₄-C₁₂ etoxilado.

Los sulfatos de alcohol C₁₂-C₂₀ propoxilado apropiados están disponibles en el comercio. Por ejemplo, Petrostep™ S1, un producto que se obtiene haciendo reaccionar un alcohol C₁₆ con 7 equivalentes molares de óxido de propileno (PO) y sulfatando el alcohol propoxilado resultante y Petrostep™ S13C, un producto que se obtiene haciendo reaccionar un alcohol C₁₃ con 7 equivalentes molares de PO seguido de sulfatación, están disponibles en Stepan Company.

Los sulfatos de alcohol C₁₂-C₂₀ propoxilado también se pueden sintetizar. En un abordaje apropiado, un alcohol C₁₂-C₂₀ propoxilado es sulfatado y neutralizado de acuerdo con métodos bien conocidos. El alcohol propoxilado típicamente se hace reaccionar con trióxido de azufre en presencia de un gas inerte y en ocasiones un solvente, los cuales se usan para ayudar a controlar la temperatura de reacción. Después de que la reacción está completa se añade hidróxido de sodio u otra base para convertir los grupos de ácido sulfónico en sales de sulfato. El sulfato se puede diluir con agua para dar un nivel deseado de activos. Pueden encontrarse ejemplos de procedimientos adecuados para sulfatar alcoholes C₁₂-C₂₀ propoxilados en las patentes estadounidenses Nos.

3.544.613, 4.608.197 y 5.847.183, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

Los alcoholes propoxilados pueden obtenerse haciendo reaccionar el alcohol $C_{12}-C_{20}$ correspondiente con óxido de propileno en presencia de catalizador básico como KOH de acuerdo con métodos bien conocidos. Otros catalizadores, como complejos dobles de cianuro metálico, también se pueden usar para este efecto (ver, p.ej., la patente estadounidense No. 5.482.908).

Los sulfatos de alcoholes $C_{12}-C_{20}$ de preferencia se derivan de alcoholes $C_{12}-C_{18}$, más de preferencia de alcoholes $C_{12}-C_{14}$ o $C_{16}-C_{18}$ y de preferencia comprenden, en promedio, de 2 a 10, más de preferencia de 3 a 8 y de la mayor preferencia de 6 a 8 unidades de oxipropileno.

La cantidad de sulfato de alcohol propoxilado en la composición del surfactante se encuentra dentro del intervalo de 10 a 80% en peso, de preferencia de 10 a 40% en peso, de la mayor preferencia de 20 a 30% en peso.

Un segundo componente de la composición del surfactante es un sulfonato de olefina interna $C_{12}-C_{20}$ (IOS). También hay sulfonatos de olefina interna disponibles comercialmente. Por ejemplo, Petrostep™ S2, un IOS $C_{15}-C_{18}$, está disponible en Stepan Company. Otros materiales IOS adecuados están disponibles en Shell Chemical (Enordet™ sulfonatos de olefina interna) y otros proveedores.

Los sulfonatos de olefina interna adecuados también se pueden preparar por sulfonación de una olefina interna $C_{12}-C_{20}$ o mezclas de olefinas internas de acuerdo con métodos bien conocidos. En un abordaje apropiado, la sulfonación se lleva a cabo en un reactor continuo de película fina que se mantiene entre 10°C y 50°C. La olefina interna o la mezcla se ponen en el reactor junto con trióxido de azufre diluido con aire. La proporción molar de olefina interna a trióxido de azufre se mantiene en una proporción adecuada, p.ej., de cerca de 0,7:1 a cerca de 1,1:1. El derivado sulfonatado de la olefina interna o la mezcla se puede neutralizar con álcali, p.ej., hidróxido de sodio, para formar la sal correspondiente. La reacción es exotérmica y la viscosidad del producto de la reacción puede depender de la cantidad de agua presente. Las condiciones y procesos generales para la sulfonación de las olefinas se revelan en la patente estadounidense No. 4.252.192, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia. La olefina interna empleada como una fuente para las $C_{12}-C_{20}$ IOS puede estar di-, tri-, o tetra-sustituida con grupos alquilo lineales o ramificados. Las fuentes de olefina interna se pueden obtener de una variedad de procesos, incluidos oligomerización de la olefina (p.ej., etileno, propileno, butileno), metátesis de α -olefina, procesos de Fischer-Tropsch, deshidrogenación catalítica de parafinas de cadena larga, fraccionamiento térmico de ceras de hidrocarburos y procesos de olefina vinílica dimerizada. Un proceso bien conocido de oligomerización del etileno es el proceso Shell de alta olefina (SHOP), el cual combina la oligomerización del etileno para formar α -olefinas, isomerización de las α -olefinas para formar olefinas internas y metátesis de estas olefinas internas con butenos o etileno para formar α -olefinas de diferentes longitudes de cadena. Las olefinas internas disponibles comercialmente obtenidas por SHOP típicamente contienen cerca de seis

moles por ciento o más de olefinas internas tri-sustituidas. Los sulfonatos de olefina interna y su preparación están descritos en numerosas referencias, incluidas las patentes estadounidenses Nos. 4.532.053, 4.555.351, 4.597.879 y 4.765.408 y la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0282467, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

En un aspecto, la olefina interna que se usa para obtener los IOS se produce por metátesis de una α -olefina y tiene una elevada proporción de disustitución y una proporción de trisustitución correspondientemente baja. Esos sulfonatos de olefina interna, los cuales se revelan en la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0282467, ofrecen ventajas para la EOR, que incluyen salinidades óptimas más bajas.

El sulfonato de olefina interna se deriva de una olefina interna C_{12} - C_{20} , de preferencia de una olefina interna C_{15} - C_{18} .

La cantidad de sulfonato de olefina interna C_{12} - C_{20} presente en la composición del surfactante se encuentra dentro del intervalo de 10 a 80% en peso, más de preferencia de 50 a 80% en peso y de la mayor preferencia de 60 a 75% en peso.

Un tercer componente de la composición del surfactante es un sulfato de alcohol C_4 - C_{12} etoxilado. Los sulfatos de alcohol C_4 - C_{12} etoxilados adecuados se pueden obtener en Stepan Company y Shell Chemicals. Un ejemplo es Petrostep™ CS-207 de Stepan, que se obtiene mediante la etoxilación de un alcohol C_6 - C_{10} con un promedio de 3 equivalentes molares de óxido de etileno (EO), seguido de sulfatación con trióxido de azufre y neutralización para dar un sulfato de sodio. Otro material comercial apropiado es Petrostep™ CA-207 de Stepan, el cual se obtiene mediante la etoxilación de un alcohol C_6 - C_{10} con un promedio de 3 equivalentes molares de EO, seguido de sulfatación con ácido sulfámico y neutralización para dar un sulfato de amonio. Los alcoholes etoxilados apropiados también incluyen productos obtenidos sulfatando Neodol™ N91 de Shell y etoxilatos de la serie N1, p.ej., etoxilatos Neodol N91-2.5, N91-5, N91-6, N-91-8, N91-8.4 y N1-9. Estos productos se derivan de alcoholes C_9 - C_{11} y tienen un promedio de 2,5, 5, 6, 8, 8,4 y 9 unidades de oxietileno, respectivamente.

Los sulfatos de alcoholes C_4 - C_{12} etoxilados también se pueden sintetizar a partir de los alcoholes "plastificantes" u "oxo" correspondientes haciendo reaccionar el alcohol C_4 - C_{12} correspondiente con EO en presencia de un catalizador básico, sulfatando el alcohol etoxilado resultante con trióxido de azufre, ácido clorosulfónico, ácido sulfámico, o similares y neutralizando con hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio, amoníaco, hidróxido de amonio, o similares. Así las cosas, el sulfato puede tener cualquier catión deseado, p.ej., sodio, litio, potasio, amonio, alquilamonio, o similares. De preferencia, el sulfato de alcohol etoxilado se deriva de un alcohol C_5 - C_{11} , más de preferencia de un alcohol C_6 - C_{10} . El sulfato de alcohol etoxilado de preferencia tiene un promedio de 1 a 12, más de preferencia de 2 a 6, todavía más de preferencia de 2 a 4 y de la mayor preferencia cerca de 3 unidades de oxietileno.

Para nuestra sorpresa encontramos que una proporción relativamente pequeña del sulfato de alcohol C_4 - C_{12} etoxilado puede mejorar significativamente la efectividad de la

formulación surfactante en un aplicación para EOR. En particular, se pueden lograr IFT (p.ej., por debajo de 10^{-2} mN/m) y microemulsiones de baja viscosidad con una fuente adecuada de petróleo crudo cuando el surfactante comprende de 0,1 a 10% en peso, más de preferencia de 1 a 5% en peso y de la mayor preferencia de 2 a 4% en peso, del sulfato de alcohol etoxilado en combinación con el sulfato de alcohol propoxilado y el sulfonato de olefina interna. Nuestros resultados que aparecen más adelante demuestran que se pueden obtener las ventajas a la vez que de forma coincidencial se reduce o elimina la necesidad de un cosolvente (ver Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo 2, más abajo), proporcionando de esta forma un sustancial beneficio en los costos.

En un yacimiento "apretado", la composición del surfactante de la invención podría ser adecuada para usar sin aditivos, en particular en donde la composición del surfactante actúa como un agente de alteración de la humectabilidad de la roca o como un agente de mejora de la capacidad de inyección. Las concentraciones típicas fluctúan de 0,01 a 3% en peso en estas aplicaciones. Aquí, el surfactante también se puede usar en conjunto con un compuesto alcalino (ver la lista más adelante). En otro aspecto, la invención es un concentrado acuoso útil para la recuperación de petróleo. El concentrado acuoso comprende agua y una composición de surfactante que comprende de 10 a 80% en peso de un sulfato de alcohol C_{12} - C_{20} propoxilado, de 10 a 80% en peso de un sulfonato de olefina interna C_{12} - C_{20} y de 0,1 a 10% en peso de un sulfato de alcohol C_4 - C_{12} etoxilado. De preferencia, el concentrado acuoso comprende de 15 a 85% en peso de agua, de 15 a 85% en peso de la composición del surfactante y de 0 a 50% en peso de uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo compuesto por co-surfactantes, cosolventes, polímeros, compuestos alcalinos, barredores de oxígeno y mezclas de los mismos. Estos aditivos opcionales están descritos en mayor detalle más adelante.

Co-surfactantes

Los concentrados acuosos de la invención opcionalmente incluyen un co-surfactante. Los co-surfactantes adecuados incluyen surfactantes aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos, anfotéricos y catiónicos. Los surfactantes aniónicos incluyen, p.ej., sulfonatos de olefina interna, sulfatos de alcohol alcoxilado, sulfonatos de alcohol alcoxilado, sulfonatos de alquilo-arilo, sulfonatos de α -olefina, sulfonatos de alcano, sulfatos de alcano, sulfatos de alquilfenol, sulfatos de alquilamida, sulfatos de alquilamina, éter sulfatos de alquilamida, poliéter sulfonatos de alquilamida, sulfonatos de alquilfenol, sulfonatos de lignina, sulfonatos de petróleo, éster fosfatos, metales alcalinos, sales de amonio o amina de ácidos grasos (es decir, "jabones"), sulfatos de éter alcohólico graso, carboxilatos de alquiléter, N-acil-N-alquiltauratos, arilsulfonatos de alcano, ésteres de sulfosuccinato, alquildifeniletersulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, ácido naftalenosulfónico-condensados de formaldehído, isotionatos de alquilo, productos de la condensación de polipéptidos de ácidos grasos, aceites de glicérido sulfonatados, sulfatos de monoetanolamida de ácido graso, ésteres α -sulfonatados de ácido graso, glutamatos de N-acilo, glicinatos de N-acilo, alanatos de N-acilo, aminoácidos acilados y aniónicos fluorados. Los surfactantes no iónicos apropiados incluyen alquilfenoles alcoxilados, alcoholes alcoxilados, glicoles alcoxilados, mercaptanos alcoxilados, ésteres de cadena

larga del ácido carboxílico, condensados de alcanolamina, alcanolamidas, glicoles acetilénicos terciarios, siliconas alcoxiladas, N-alquilpirrolidonas, copolímeros de óxido de alquileo, hidrocarburos etoxilados, óxidos de aminas grasas, ésteres glicólicos parciales de ácidos grasos, alcanolamidas de ácidos grasos y alquilpoliglucósidos. Los surfactantes zwitteriónicos y anfotéricos adecuados incluyen, p.ej., C₈-C₁₈ betaínas, C₈-C₁₈ sulfobetaínas, C₈-C₂₄ alquilamido C₁-C₄ alquilenbetaínas, ácidos 3-N-alquilaminopropiónicos, ácidos N-alquil-3-iminodipropiónicos, carboxilatos de imidazolina, N-alquilbetaínas, amidoaminas, amidobetaínas, óxidos de amina y sulfobetaínas. Los surfactantes catiónicos adecuados incluyen, p.ej., aminas de cadena larga y sus sales correspondientes, poliaminas aciladas, sales de amonio cuaternario, sales de imidazolio, aminas alcoxiladas de cadena larga, aminas cuaternizadas de cadena larga y óxidos de amina.

Cosolventes

Los concentrados acuosos de la invención opcionalmente incluyen un cosolvente. Los cosolventes adecuados incluyen, p.ej., alcoholes, éteres, ésteres y similares. Los alcoholes bajos, especialmente C₂-C₅ alcoholes, son particularmente preferidos. Algunos ejemplos específicos de cosolventes adecuados incluyen alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol n-pentílico, alcohol sec-amílico, alcohol n-hexílico, alcohol n-octílico, alcohol 2-etilhexílico, éter n-butílico de etilenglicol, éter n-butílico de dietilenglicol, éter n-butílico de trietilenglicol, éter metílico de propilenglicol, acetato del éter metílico de propilenglicol, etoxilatos de alcohol laurílico, glicerina, poli(glicerina), éteres alcohólicos de polialquileo, polialquilenglicoles, poli(oxialquilen)glicoles, éteres de poli(oxialquilen)glicol y similares y mezclas de los mismos. Se pueden usar cosolventes recuperados. El cosolvente se suele usar en una cantidad de 0,01% en peso a 3% en peso.

Polímeros

El concentrado acuoso opcionalmente incluye un polímero, el cual normalmente se usa para ayudar a movilizar el petróleo a través del lecho sedimentario. Los polímeros adecuados incluyen, p.ej., poliacrilamidas, poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas que tienen valores de Mw de 1 a 30 millones (p.ej., Flopaam™ 3330S y Flopaam 3838S, productos de SNF, o Kypaam™ 5, producto de Beijing Hengju), copolímeros de acrilamida con ácido aminopropilsulfónico o N-vinil-2-pirrolidona, poliacrilatos, copolímeros etilénicos, biopolímeros, carboximetilcelulosa, alcoholes polivinílicos, sulfonatos de poliestireno, polivinilpirrolidonas, sulfonatos de 2-acrilamida-2-metilpropano, o combinaciones de los mismos. Los copolímeros etilénicos adecuados incluyen, p.ej., copolímeros de ácido acrílico y acrilamida, ácido acrílico y acrilato de laurilo y acrilato de laurilo y acrilamida. Los biopolímeros adecuados incluyen, p.ej., goma xantán, goma guar, escleroglucano, diutano y similares. Los pesos moleculares promedio (Mw) de los polímeros de preferencia fluctúan de 10.000 a 30 millones. Los polímeros típicamente se usan a concentraciones que van de 50 a 5000 ppm, de preferencia de 100 a 2000 ppm, para alcanzar o superar la viscosidad del petróleo del yacimiento en las condiciones de temperatura y presión del yacimiento. Puede ser deseable reticular el polímero *in situ* en

un lecho sedimentario que contiene hidrocarburos. Más aún, el polímero puede ser generado *in situ* en un lecho sedimentario que contiene hidrocarburos. Los polímeros y preparaciones de polímeros que se pueden usar en la recuperación del petróleo están descritos en las patentes estadounidenses Nos. 6.427.268, 6.439.308, 5.654.261, 5.284.206, 5.199.490 y 5.103.909, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

Compuestos alcalinos

Un compuesto alcalino se puede incluir en el concentrado acuoso, típicamente para aumentar el pH, reducir la adsorción de los surfactantes o lograr la salinidad óptima. Los compuestos alcalinos adecuados incluyen compuestos de metales alcalinos, p.ej., hidróxidos, carbonatos y boratos de metales alcalinos (p.ej., hidróxido de sodio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, metaborato de sodio, tetraborato de sodio y similares). Compuestos orgánicos básicos como aminas (p.ej., etanolamina, trietanolamina) y otros compuestos capaces de elevar el pH o neutralizar los ácidos presentes en el petróleo se pueden usar en lugar de los compuestos de metales alcalinos que se indicaron arriba. También se pueden usar "álcalis" orgánicos incluidos EDTA, sal sódica del ácido iminosuccínico, diacetato de metilglicina, diacetato de ácido glutámico, diacetato de ácido aspártico, diacetato de hidroxietilimina y otras especies orgánicas similares. El compuesto alcalino se suele usar en una cantidad que cae dentro del intervalo de 0,01 a 5% en peso.

Barredores de oxígeno

Los barredores de oxígeno apropiados, que típicamente están presente en concentración de 10 a 500 ppm, incluyen, p.ej., bisulfito de amonio, tiourea, bisulfito de sodio, ditionita de sodio y similares y mezclas de los mismos.

En otro aspecto, la invención se relaciona con un producto inyectable útil para aplicaciones de EOR. El producto inyectable se obtiene diluyendo una composición del surfactante o concentrado acuoso de la invención con agua o salmuera hasta un nivel total de activos aniónicos dentro del intervalo de 0,01 a 5% en peso. Como puede apreciar la persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente, los surfactantes y concentrados acuosos se pueden manufacturar, almacenar y transportar en una variedad de formas concentradas para su subsecuente dilución con agua o salmuera para formar un fluido inyectable. En forma de concentrado, la formulación típicamente contiene de 15 a 85% en peso de agua, de 15 a 85% en peso de la composición del surfactante de la invención y de 0 a 50% en peso de los componentes opcionales. La persona medianamente versada en la técnica reconocerá que las cantidades de agua, la composición del surfactante y los componentes opcionales empleados dependerán de la salinidad, la composición del petróleo crudo, la temperatura, el lecho sedimentario particular y muchos otros factores. Por tal razón, la persona medianamente versada en la técnica normalmente ejercerá considerable discreción en la selección de las cantidades adecuadas de cada componente con base en el conjunto particular de variables que se pueden encontrar en un lecho sedimentario petrolífero específico. La formulación acuosa normalmente se diluye con agua o salmuera. El producto inyectable

resultante típicamente contiene de 0,01 a 5% en peso, más de preferencia de 0,05 a 1% en peso de la composición del surfactante o concentrado acuoso.

En otro aspecto, la invención se relaciona con una microemulsión de petróleo en agua estable, de baja viscosidad que comprenden petróleo crudo, agua y una composición de surfactante que comprende de 10 a 80% en peso de un sulfato de alcohol C_{12} - C_{20} propoxilado, de 10 a 80% en peso de un sulfonato de C_{12} - C_{20} olefina interna y de 0,1 a 10% en peso de un sulfato de alcohol C_4 - C_{12} etoxilado. Los reductores de la viscosidad tradicionales forman emulsiones débiles que solo permanecen emulsionadas en condiciones de flujo turbulento. Estas composiciones no se desempeñan bien en las condiciones del yacimiento o en medios porosos a causa de la falta de turbulencia. Las microemulsiones que comprenden las composiciones surfactantes de la invención tienen estabilidad deseable incluso en ausencia de condiciones de flujo turbulento.

En otro aspecto, la invención involucra un método que comprende usar una composición del surfactante que comprende de 0,1 a 10% en peso de un sulfato de alcohol C_4 - C_{12} etoxilado para la recuperación mejorada de petróleo. De preferencia, el sulfato de alcohol etoxilado es un sulfato de alcohol C_6 - C_{10} que tiene un promedio de 2 a 4, más de preferencia 3, unidades de oxietileno. Aunque los sulfatos de alcohol C_5 - C_{11} etoxilado son conocidos, no parecen usarse en absoluto en las aplicaciones de EOR.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención. La persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente reconocerá muchas variaciones que caen dentro del espíritu de la invención y del alcance de las reivindicaciones.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Este Ejemplo Comparativo ilustra un abordaje convencional en el cual se usa un cosolvente para ayudar al desempeño de la formulación surfactante.

Se prepara una formulación surfactante combinando Petrostep™ S1, un producto que se obtiene haciendo reaccionar un alcohol C_{16} con 7 equivalentes molares de óxido de propileno y sulfatando el alcohol propoxilado resultante (1,76 g, 85% de material activo, producto de Stepan Company), Petrostep™ S2, un sulfonato de C_{15} - C_{18} olefina interna (2,27 g, 22% de material activo, producto de Stepan), alcohol isobutílico (2,0 g) y agua de la llave (93,96 g). La formulación resultante tiene una concentración de 2% en peso de surfactante. La formulación surfactante se somete a pruebas de comportamiento de fase y de viscosidad definidas en mayor detalle más adelante para evaluar su probable idoneidad para usarla en una prueba de campo de EOR.

Las Figs. 1 y 2 ilustran los resultados de las pruebas de comportamiento de fase para esta formulación. Los valores de tensión interfacial (IFT) de la formulación son deseablemente bajos ($< 10^{-3}$ dinas/cm). Sin embargo, hay dos indicaciones negativas en los resultados. Primero, la baja región de IFT (Fig. 2, intervalo de concentración de NaCl = 3,9 a 5,6% en peso) corresponde a un intervalo estrecho de salinidades. Por consiguiente, esta formulación no será capaz de entregar un valor suficientemente bajo de IFT en zonas de un yacimiento para las cuales la salinidad del agua es relativamente alta. Segundo, como se muestra en la Fig. 1, a salinidades más altas ($> 5\%$ en peso de NaCl), se forma una fase parecida a un gel en la interfaz entre el petróleo y la solución surfactante. Así las

cosas, a salinidades más altas, la conversión de la microemulsión en un gel podría causar taponamiento en el yacimiento. Dado que estos dos resultados son motivo de preocupación, esta formulación surfactante se considera poco adecuada para llevarla a efecto en el campo.

Los resultados de viscosidad de la microemulsión (Fig. 3) suscitan inquietudes adicionales acerca de la formulación comparativa. A salinidades de 3,78% de sólidos disueltos totales (TDS) o mayores, existe una dependencia sustancial e inesperada entre la viscosidad y la temperatura. En particular, la viscosidad de la microemulsión aumenta significativamente a temperaturas más altas. Este resultado también hace que la formulación sea inadecuada para pruebas de campo.

EJEMPLO 2

Este ejemplo de la invención elimina el cosolvente a la vez que ofrece un superior desempeño de la formulación surfactante.

Se prepara una formulación surfactante combinando Petrostep™ S13C, un producto que se obtiene haciendo reaccionar un alcohol C_{13} con 7 equivalentes molares de óxido de propileno y sulfatando el alcohol propoxilado resultante (0,49 g, 85% de material activo, producto de Stepan), Petrostep™ S2 (1,18 g, 22% de material activo, producto de Stepan), Petrostep CS-207, un producto que se obtiene haciendo reaccionar un alcohol C_6 - C_{10} con 3 equivalentes molares de óxido de etileno y sulfatando el alcohol etoxilado resultante (0,04 g, 58% de material activo, producto de Stepan) y agua de la llave (98,29 g). La formulación resultante, la cual tiene una concentración de 0,7% en peso de surfactante, se somete a pruebas de comportamiento de fase y viscosidad para evaluar su probable idoneidad para usarla en una prueba de campo de EOR.

Los resultados de la prueba de comportamiento de fase aparecen en la Fig. 4. La imagen superior muestra que no se forma una fase de gel en la interfaz entre el petróleo y la solución surfactante, incluso a salinidades relativamente altas. Además, como se muestra en la gráfica de la razón de solubilización frente a TDS, la formulación proporciona una región de IFT baja a lo largo de un intervalo mucho mayor de salinidad (todas las salinidades mayores de 4.6% en peso de TDS). Así pues, los resultados de comportamiento de fase son favorables.

Los datos de viscosidad de la microemulsión (Figs. 5 y 6) muestran que la viscosidad es relativamente insensible a los cambios en temperatura a lo largo de un amplio intervalo de salinidades. El aumento de la viscosidad a salinidad muy alta (5,59% de TDS o 90% de agua producida) es aceptable porque es improbable que el yacimiento tenga una salinidad tan alta.

En conclusión, esta formulación amerita más evaluación y una potencial implementación en el campo.

Procedimiento de la prueba de comportamiento de fase

El procedimiento que se describe a continuación ha sido adaptado del que fuera publicado por Adam K. Flaaten en una excelente tesis de M.S.E. titulada, "Experimental Study of Microemulsion Characterization and Optimization in Enhanced Oil Recovery: A Design Approach for Formations with High Salinity and Hardness" (ver, esp. pp. 23-31).

1. Preparación de la pipeta

Un experimento de comportamiento de fase involucra mezclar ciertas proporciones de una solución química acuosa ASP (en ocasiones solo surfactante, en ocasiones álcali y surfactante), agua salada y petróleo crudo en una fila de pipetas. Las pipetas empleadas son por lo general pipetas de borosilicato de 10 mL con fondo sellado con un soplete. La fila de pipetas sirve para crear un gradiente de salinidad, en donde diferentes volúmenes de agua salada se añaden a cada pipeta para dar diferentes salinidades. Además, se añaden volúmenes iguales de solución química acuosa ASP a cada pipeta, con esta solución ASP que tiene una concentración fija de surfactante, co-surfactante, cosolvente, polímero, y/o álcali.

2. Orden de la adición

Las soluciones concentradas que se añaden a las pipetas tienen concentraciones varias veces mayores que la concentración final deseada y representan un riesgo si no se mezclan en un orden adecuado. El contacto de solución concentrada de electrolitos con solución concentrada de surfactante podría tener un efecto adverso sobre el desempeño, es decir, podría causar precipitación permanente. Para minimizar este riesgo, la solución concentrada de surfactante se añade primero, seguida de agua dulce y luego agua producida. El petróleo crudo es el último componente en ser añadido después de que se verifica la estabilidad acuosa y se registran los niveles de fluido acuoso.

3. Estabilidad acuosa y lecturas iniciales

Antes de añadir petróleo crudo a las pipetas, es preciso hacer una verificación de la estabilidad acuosa para definir la claridad y homogeneidad de todas las mezclas acuosas. El objetivo de la prueba de estabilidad acuosa es determinar la compatibilidad de los surfactantes con los electrolitos y asegurar un lote estable de surfactante que no presente separación de fases ni contenga precipitados antes de la inundación del núcleo o la inyección del campo. A manera de tamizaje rápido durante la prueba de comportamiento de fase, los fluidos acuosos se agitan después de ser dispensados dentro de las pipetas y entonces se les deja decantar durante una hora o más. Los fluidos en la fila de pipetas de comportamiento de fase se inspeccionan visualmente y se registra la salinidad a la cual se presenta turbiedad y/o separación de fases. Después de este tamizaje inicial, las mezclas se estudian en a prueba de estabilidad acuosa más detallada en la cual se valoran volúmenes más grandes que contienen polímero en viales de vidrio si se elige una formulación para más pruebas. Una mezcla de surfactante/polímero/electrolito que se inyecta dentro del núcleo o la roca sedimentaria tiene que ser una mezcla transparente de una sola fase.

4. Sello y mezcla

Después de valorar la estabilidad acuosa y añadir petróleo crudo, los extremos de las pipetas se sellan con calor con un soplete. Después del sellado con calor, las pipetas se dejan enfriar antes de invertirlas lentamente 3 veces para permitir que el petróleo y las fases acuosas se mezclen. La inversión lenta genera una microemulsión sin producir espuma. La generación de la microemulsión de petróleo y fases acuosas arrojará una

microemulsión termodinámicamente estable de petróleo en agua, agua en petróleo, o de fase bicontinua y su análisis es el objetivo del experimento de comportamiento de fase.

5. Mediciones y observaciones

Las pipetas preparadas se mantienen en un horno a una temperatura especificada del yacimiento durante todo el experimento de comportamiento de fase. Se registran la valoración visual y cuantitativa de las propiedades e interfaces de la microemulsión 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 30 y 60 días después que de las pipetas han sido mezcladas.

6. Valoración visual

Se hace una inspección visual cualitativa de las pipetas para valorar la presencia de geles o macroemulsión, la fluidez de las interfaces y la viscosidad de la microemulsión. Una fase de gel y/u otras fases de alta viscosidad pueden causar el taponamiento de la roca, elevada retención de surfactante y otros problemas y por tanto debería evitarse si es posible. Se puede usar la observación cuidadosa del tamaño y el comportamiento de las goticas cuando las pipetas se mezclan suavemente para indicar la actividad interfacial. En una formulación buena, la mezcla agua-petróleo a salinidad óptima se tarda un largo tiempo en separarse después de la mezcla. La mayoría de ellas también muestran un color marrón o gris uniforme.

7. Valoración cuantitativa

Las pipetas que están libres de geles y macroemulsión y tienen interfaces que fluyen libremente se cuantifican para calcular los volúmenes de fase. La medición de los niveles de interfaz acuosa/microemulsión y/o microemulsión/petróleo se interpola al 0,01 mL más cercano usando las marcas de la pipeta. A partir de estas mediciones de interfaz se pueden calcular los volúmenes de cada fase (petróleo, agua y microemulsión) y los volúmenes parciales de las fases de petróleo y agua presentes en la microemulsión. Los análisis y comparaciones ulteriores de estos volúmenes y fracciones de volumen con respecto a la salinidad y el tiempo ayudan a determinar la salinidad óptima, la razón de solubilización óptima y las propiedades de coalescencia de la microemulsión. Con base en estos datos se trazan las curvas de la razón de la solubilización frente a la salinidad.

8. Tipos de microemulsión

La interacción de un fase acuosa que contiene surfactante con una fase de hidrocarburo en algunas condiciones producirá una microemulsión que contiene surfactante, agua y petróleo y esta microemulsión ha sido un punto focal de la investigación de la EOR química. Windsor caracterizó estas microemulsiones como de Tipo I, Tipo II y Tipo III.

El Tipo I se refiere a una microemulsión de petróleo en agua en la cual una porción del petróleo ha sido solubilizada por el surfactante en agua. A la inversa, el Tipo II define una microemulsión de agua en petróleo en la cual una porción del agua ha sido solubilizada por el surfactante en el petróleo. En una microemulsión de Tipo III, el petróleo y el agua han sido solubilizados por el surfactante, lo cual equilibra con excesos de las fases de petróleo y agua. Esta microemulsión puede tener proporciones variables de petróleo y agua y se supone que contiene en esencia todo el surfactante que se encontraba originalmente en la fase acuosa. Todas las microemulsiones son termodinámicamente

estables por definición y en teoría, no se separarán en sus constituyentes de petróleo y agua.

9. Caracterización de la microemulsión

Las microemulsiones de comportamiento de fase se pueden caracterizar usando varios métodos diferentes. Estos métodos evalúan propiedades relacionadas con las proporciones de solubilización de petróleo y agua, el tiempo de coalescencia, la tensión interfacial entre fases fluidas, la viscosidad y la conductividad, en donde el método más usual es el que evalúa el petróleo y el agua solubilizados. Healy et al., diseñaron un método para representar gráficamente represente el petróleo y agua solubilizados en la microemulsión. Para cada salinidad se miden primero los volúmenes de petróleo (V_0) y agua (V_w) contenidos en la microemulsión. Los volúmenes entonces se normalizan al volumen total de surfactante puro (V_s) para obtener los valores de la razón de solubilización de petróleo y agua (V_0/V_s y V_w/V_s , respectivamente). Las razones de solubilización entonces se trazan en el gráfico para cada salinidad y a continuación se adaptan en curvas para formar curvas de solubilización. La intersección de las curvas de las razones de solubilización de petróleo y agua se define como la razón óptima de solubilización y la salinidad óptima (se pueden usar otras variables como la temperatura en vez de la salinidad.)

10. Razón de solubilización

Los volúmenes originales de petróleo y agua son conocidos gracias a las lecturas iniciales de la interfaz de agua y petróleo y los cambios en las interfaces de la microemulsión después de la mezcla pueden determinar los volúmenes de petróleo y agua presentes en la microemulsión. Las razones de solubilización tanto del petróleo como del agua se pueden calcular para cada salinidad y luego trazarlas para determinar tendencias en los datos.

11. Razón de solubilización del petróleo

La razón de solubilización del petróleo es el volumen de petróleo presente en una microemulsión por el volumen de surfactante activo total originalmente dispensado en la pipeta. La ecuación básica es:

$$SR_o = \frac{V_1}{V_{surf}}$$

en donde SR_o es el la razón de solubilización del petróleo, V_1 es el volumen de petróleo presente en la microemulsión y V_{surf} es el volumen total de surfactante presente en la pipeta. Se supone que todo el surfactante se encuentra en la microemulsión y que solo el surfactante activo se usa en el cálculo.

12. Razón de solubilización del agua

La razón de solubilización del agua es el volumen de agua presente en una microemulsión por volumen de surfactante total originalmente dispensado en la pipeta. La ecuación básica es:

$$SR_w = \frac{V_2}{V_{surf}}$$

en donde SRW es el la razón de solubilización del agua, 2 es el volumen de agua presente en la microemulsión y V_{surf} es el volumen total de surfactante presente en la pipeta.

La Fig. 7 ilustra los resultados de una prueba de comportamiento de fase. Los tubos 1 a 5 contienen una microemulsión de "petróleo en agua" Tipo I, el tubo 10 tiene una microemulsión de "agua en petróleo" Tipo II y los tubos 6 a 9 tienen una microemulsión de Tipo III que consta de tres fases. Las siguientes mediciones de volumen se hacen usando una lámpara ultravioleta, la cual ayuda a distinguir las diferentes fases.

Tomando el tubo 6 como ejemplo (ver la Fig. 8), la interfaz inicial agua-petróleo antes de mezclar se sitúa en la línea punteada sobre la pipeta ($2,04 \text{ cm}^3$).

Después de mezclar y estabilizar, tres fases se separan por las dos líneas continuas que se muestran en la figura.

El volumen de la fase acuosa se ha reducido de $2,04 \text{ cm}^3$ a $1,70 \text{ cm}^3$ ($V_2 = 0,34 \text{ cm}^3$), el volumen de la fase oleosa se ha reducido en $0,10 \text{ cm}^3$ ($V_1 = 0,10 \text{ cm}^3$) y la fase de microemulsión recién formada tiene un volumen de $0,44 \text{ cm}^3$ ($V_1 + V_2$).

La solubilización del petróleo y el agua se definen de la siguiente forma:

$$SR_o = \frac{V_1}{V_{\text{surf}}} = \frac{V_1}{V_w \cdot C_{\text{surf}}}$$

$$SR_w = \frac{V_2}{V_{\text{surf}}} = \frac{V_2}{V_w \cdot C_{\text{surf}}}$$

V_{surf} es el volumen total de surfactante añadido al tubo, V_w es el volumen total de agua en el tubo ($2,04 \text{ cm}^3$ en este caso) y C_{surf} es la concentración del surfactante (1%).

13. Razón de solubilización y salinidad óptimas

La razón de solubilización óptima es aquella a la cual los valores de solubilización de petróleo y agua son iguales para la misma microemulsión. El valor de salinidad correspondiente a la razón de solubilización óptima se llama la salinidad óptima y las microemulsiones en este punto óptimo son microemulsiones bicontinuas de Tipo III. La razón de solubilización es una función de la salinidad.

14. Correlación de Chun Huh

La adición de surfactante reduce la tensión interfacial (IFT) entre el petróleo y el agua y esta reducción de la IFT es el mecanismo de interés para movilizar petróleo residual en la EOR química. En un pipeta que contiene una microemulsión de Tipo I, la IFT de interés se encuentra entre las fases de microemulsión y petróleo. La IFT de esta interfaz microemulsión/petróleo disminuye a medida que la salinidad aumenta dentro de la región Tipo III hasta cuando la interfaz desaparece en la frontera de salinidad Tipo III/Tipo II. De manera parecida, un pipeta que contiene una microemulsión de Tipo II tendrá una interfaz agua/microemulsión y la IFT disminuye a medida que la salinidad se reduce dentro de la región Tipo III. Tanto la interfaz agua/microemulsión como la microemulsión/petróleo existen en un ambiente de Tipo III y las IFT de estas dos interfaces son iguales a la salinidad óptima. Determinar este valor de IFT a la salinidad óptima es importante para la selección y el desempeño del surfactante. Huh derivó una relación teórica entre la razón

de solubilización y la IFT a la salinidad óptima. La ecuación de Huh arroja un buen estimativo de la IFT a lo largo de un amplio intervalo de salinidad y otras variables para un gran número de de petróleos que incluyen los petróleos crudos.

Correlación de Chun Huh:

$$\gamma = \frac{C}{\sigma^2}$$

en donde γ es la IFT en dinas/cm, C es una constante, la cual suele ser de 0,3 dinas/cm y σ es la razón de solubilización.

Los ejemplos precedentes aparecen solo a manera de ilustraciones. Las siguientes reivindicaciones definen la invención.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Una composición del surfactante, útil para la recuperación de petróleo, que comprende:
 - (a) de 10 a 80% en peso de un sulfato de alcohol $C_{12}-C_{20}$ propoxilado;
 - (b) de 10 a 80% en peso de un sulfonato de olefina interna $C_{12}-C_{20}$ y
 - (c) de 0,1 a 10% en peso de un sulfato de alcohol C_4-C_{12} etoxilado.
2. La composición de la reivindicación 1, que se caracteriza porque el sulfato de alcohol propoxilado es un sulfato de alcohol $C_{15}-C_{18}$ que tiene un promedio de 6 a 8 unidades de oxipropileno.
3. La composición de la reivindicación 1, que se caracteriza porque el sulfato de alcohol propoxilado es un Sulfato de alcohol $C_{12}-C_{14}$ que tiene un promedio de 6 a 8 unidades de oxipropileno.
4. La composición de la reivindicación 1, que se caracteriza porque el sulfonato de olefina interna es un sulfonato de $C_{15}-C_{18}$ olefina interna.
5. La composición de la reivindicación 1, que se caracteriza porque el sulfato de alcohol etoxilado es un sulfato de alcohol C_5-C_{11} que tiene un promedio de 1 a 12 unidades de oxietileno.
6. La composición de la reivindicación 1, que se caracteriza porque el sulfato de alcohol etoxilado es un sulfato de alcohol C_6-C_{10} que tiene un promedio de 2 a 6 unidades de oxietileno.
7. La composición de la reivindicación 1, que comprende de 1 a 5% en peso del sulfato de alcohol etoxilado.
8. La composición de la reivindicación 1, que comprende de 10 a 40% en peso del sulfato de alcohol propoxilado, de 50 a 80% en peso del sulfonato de olefina interna y de 1 a 5% en peso del sulfato de alcohol etoxilado.
9. La composición de la reivindicación 1, que comprende de 20 a 30% en peso del sulfato de alcohol propoxilado, de 60 a 75% en peso del sulfonato de olefina interna y de 2 a 4% en peso del sulfato de alcohol etoxilado.
10. Un concentrado acuoso útil para la recuperación de petróleo, que comprende:
 - (a) agua y
 - (b) la composición del surfactante de la reivindicación 1.
11. El concentrado de la reivindicación 10 que comprende de 15 a 85% en peso de agua, de 15 a 85% en peso de la composición del surfactante y de 0 a 50% en peso de uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo compuesto por co-surfactantes, cosolventes, polímeros, compuestos alcalinos, barredores de oxígeno y mezclas de los mismos.
12. Un producto inyectable que se obtiene diluyendo la composición del surfactante de la reivindicación 1 con agua o salmuera hasta un nivel total de activos aniónicos dentro del intervalo de 0,01 a 5% en peso.

13. Un producto inyectable que se obtiene diluyendo el concentrado de la reivindicación 10 con agua o salmuera hasta un nivel total de activos aniónicos dentro del intervalo de 0,01 a 5% en peso.
14. Una microemulsión de petróleo en agua estable y de baja viscosidad que comprende petróleo crudo, agua y la composición del surfactante de la reivindicación 1.
15. Un método que comprende usar una composición del surfactante que comprende de 0,1 a 10% en peso de un sulfato de alcohol C_4 - C_{12} etoxilado para mejorar la recuperación de petróleo.
16. El método de la reivindicación 15, que se caracteriza porque el sulfato de alcohol etoxilado es un sulfato de alcohol C_6 - C_{10} que tiene un promedio de 1 a 12 unidades de oxietileno.
17. El método de la reivindicación 16, que se caracteriza porque el sulfato de alcohol etoxilado es un sulfato de alcohol C_6 - C_{10} que tiene un promedio de 2 a 6 unidades de oxietileno.

RESUMEN

Las composiciones surfactantes útiles para la recuperación de petróleo comprenden de 10 a 80 % en peso de sulfato de alcohol C_{12} - C_{20} propoxilado, de 10 a 80 % en peso de un sulfonato de olefina interna C_{12} - C_{20} y de 0,1 a 10 % en peso de un sulfato de alcohol C_4 - C_{12} etoxilado. Una proporción menor del sulfato de alcohol etoxilado reduce o elimina la necesidad de recurrir a cosolventes costosos para alcanzar buen desempeño en procesos de recuperación mejorada de petróleo. Se pueden alcanzar bajas tensiones interfaciales y una microemulsión de baja viscosidad cuando el sulfato de alcohol etoxilado acompaña al sulfato de alcohol propoxilado y al sulfonato de olefina interna. También se revelan concentrados acuosos que comprenden agua y las composiciones surfactantes arriba descritas. La dilución de la composición del surfactante o concentrado acuoso con agua o salmuera hasta el nivel deseado de activos aniónicos proporciona una composición inyectable útil para aplicaciones de EOR. También se revelan microemulsiones estables, de baja viscosidad de petróleo en agua que comprenden petróleo crudo, agua y las composiciones surfactantes.

Fig. 1

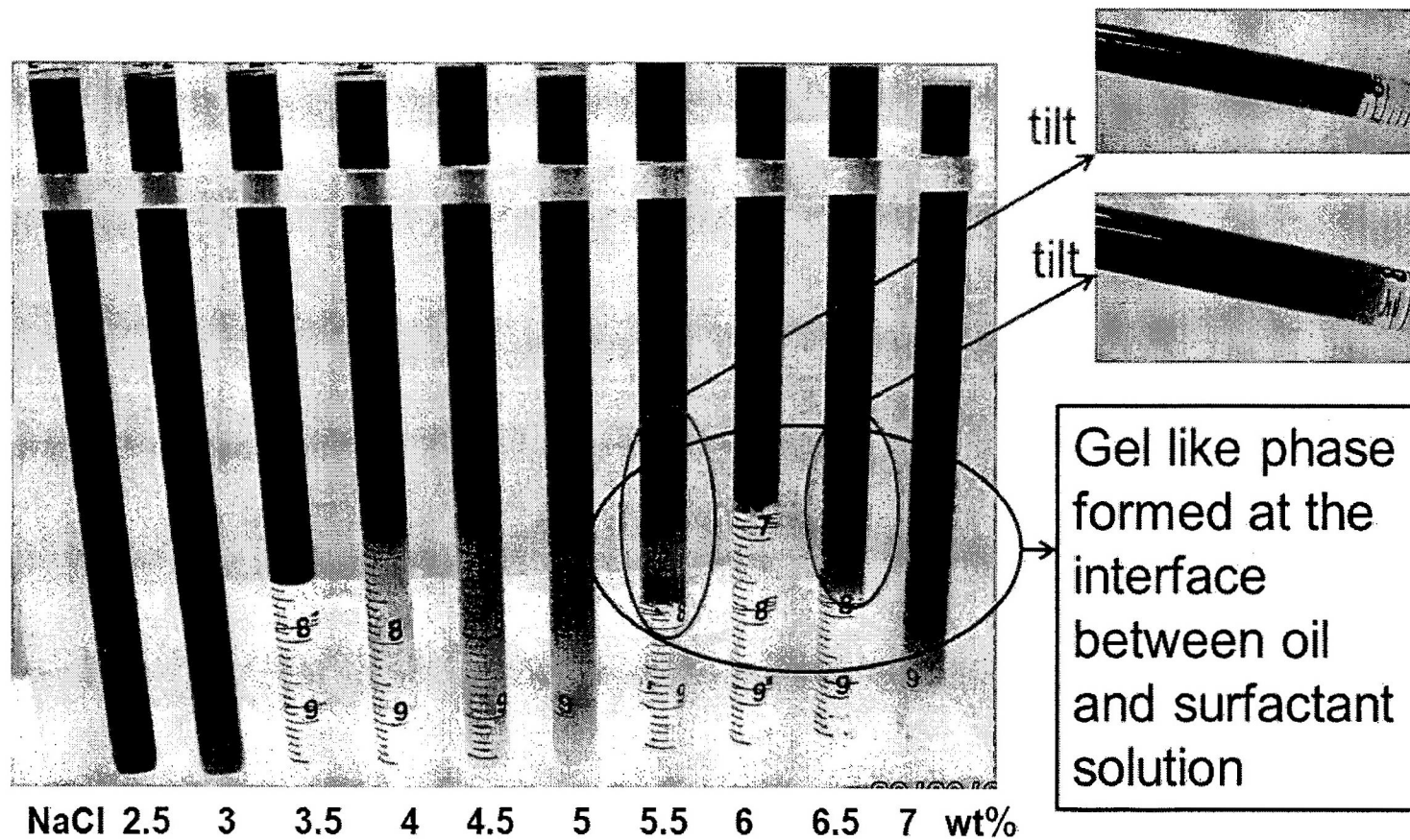


Fig. 2

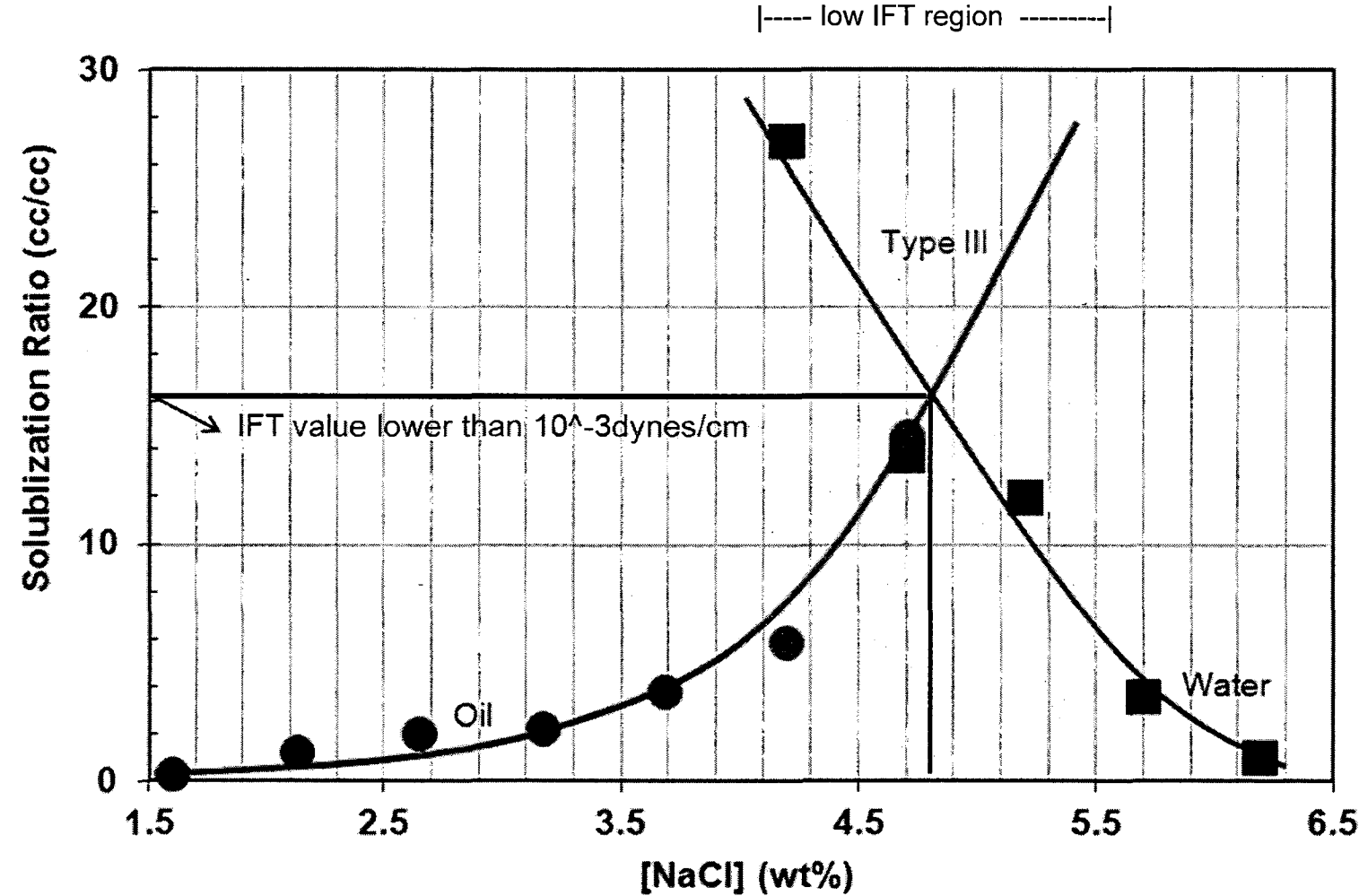
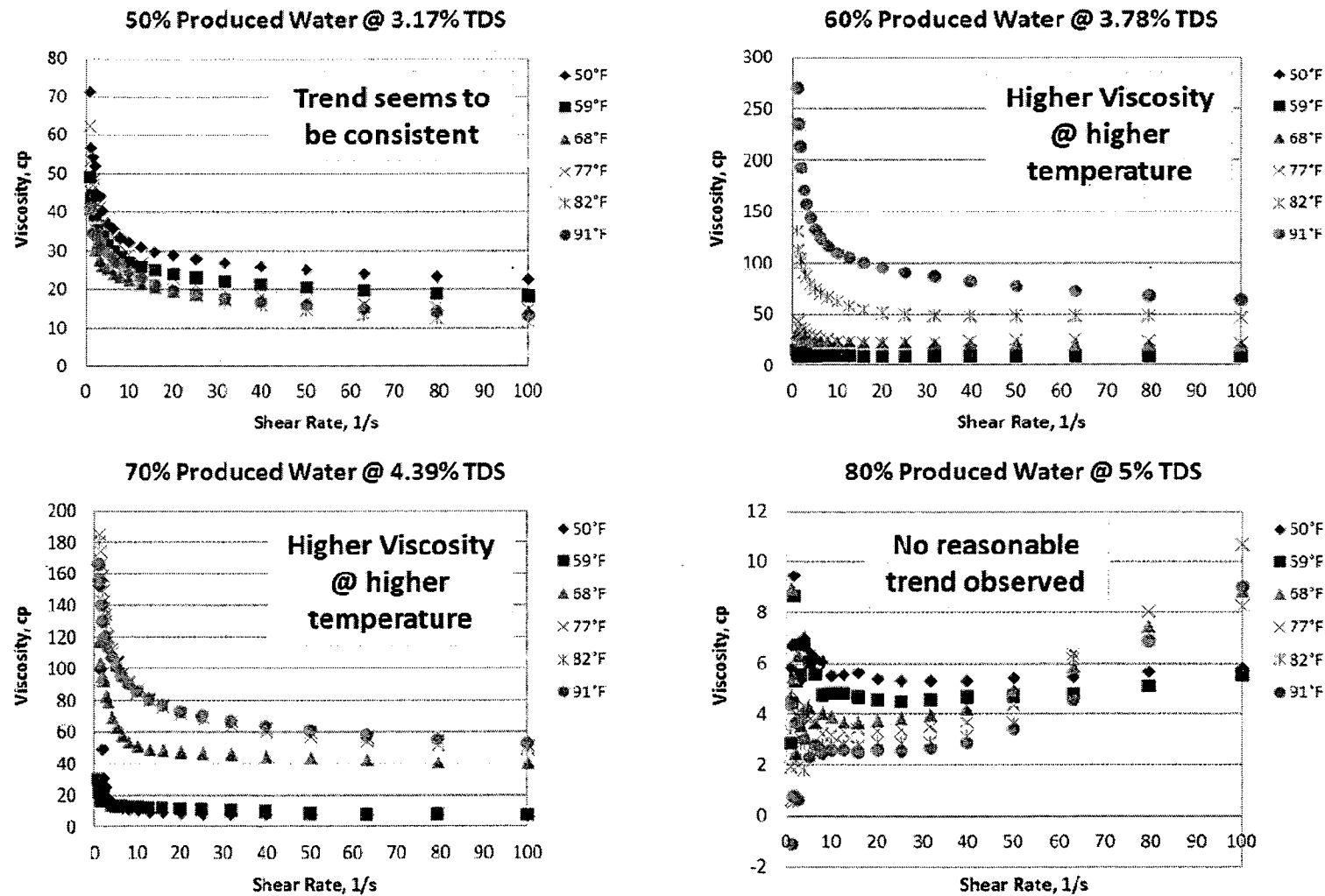


Fig. 3



Attorney Docket 102-062PRO

Fig. 4

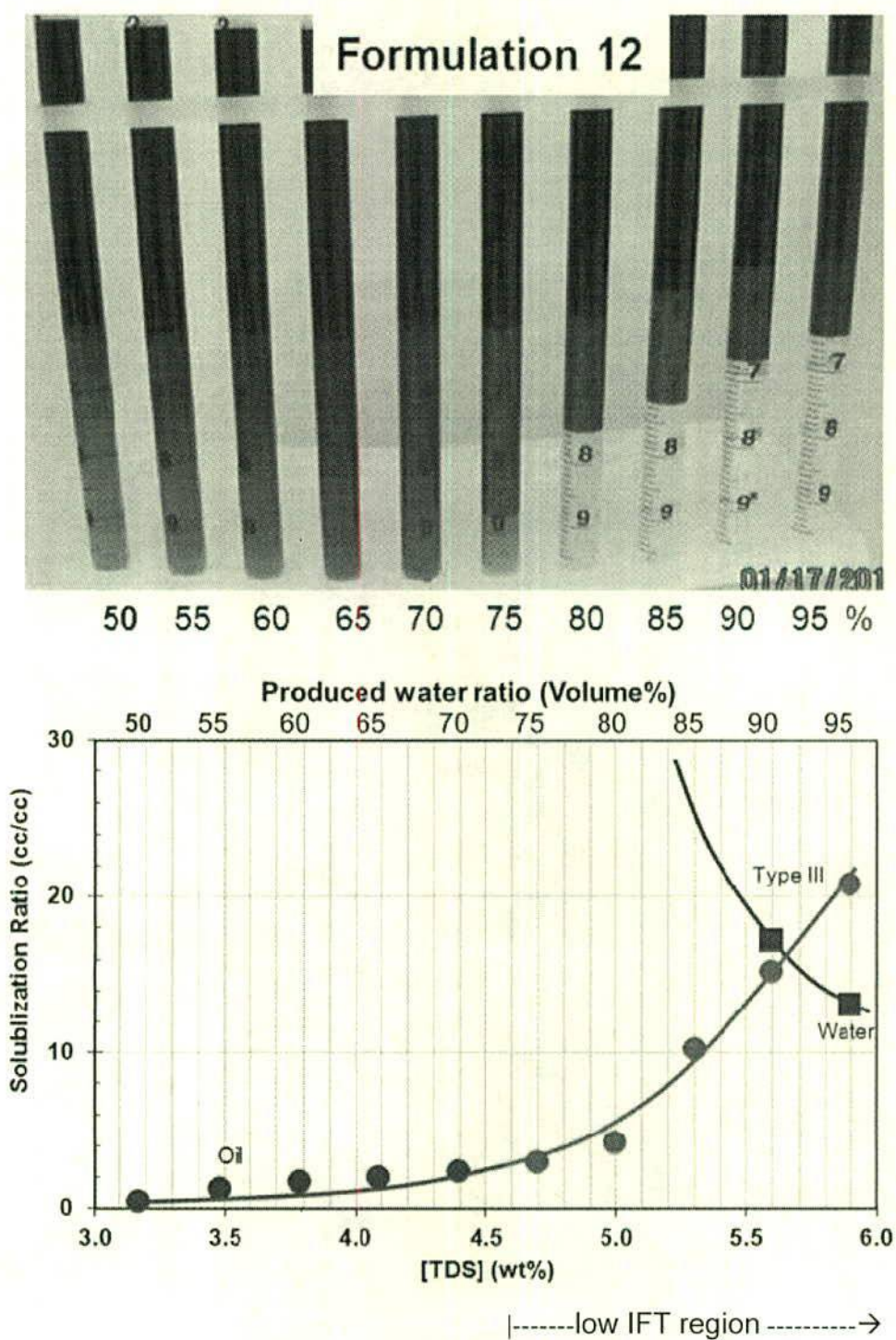


Fig. 5

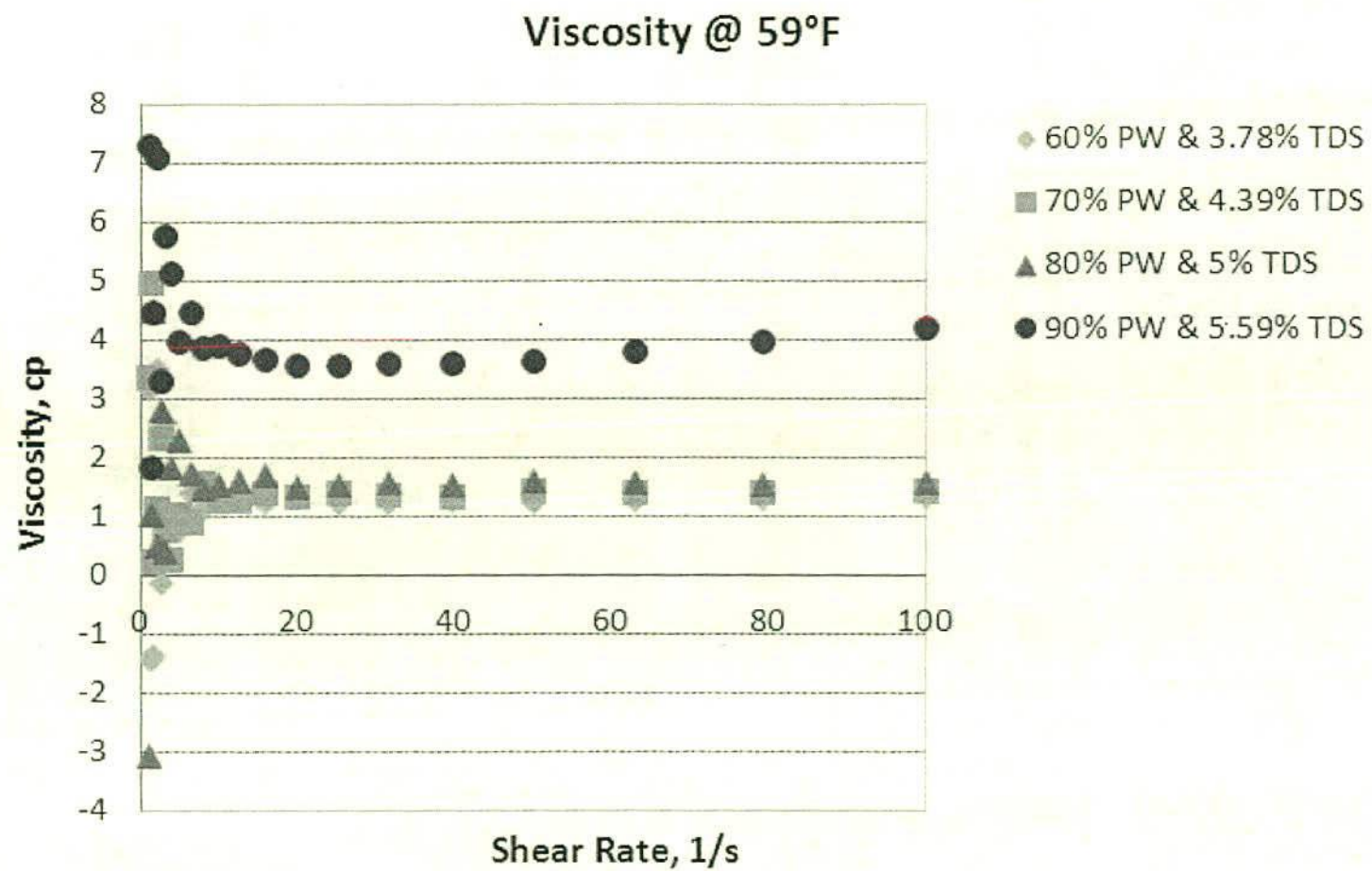


Fig. 6

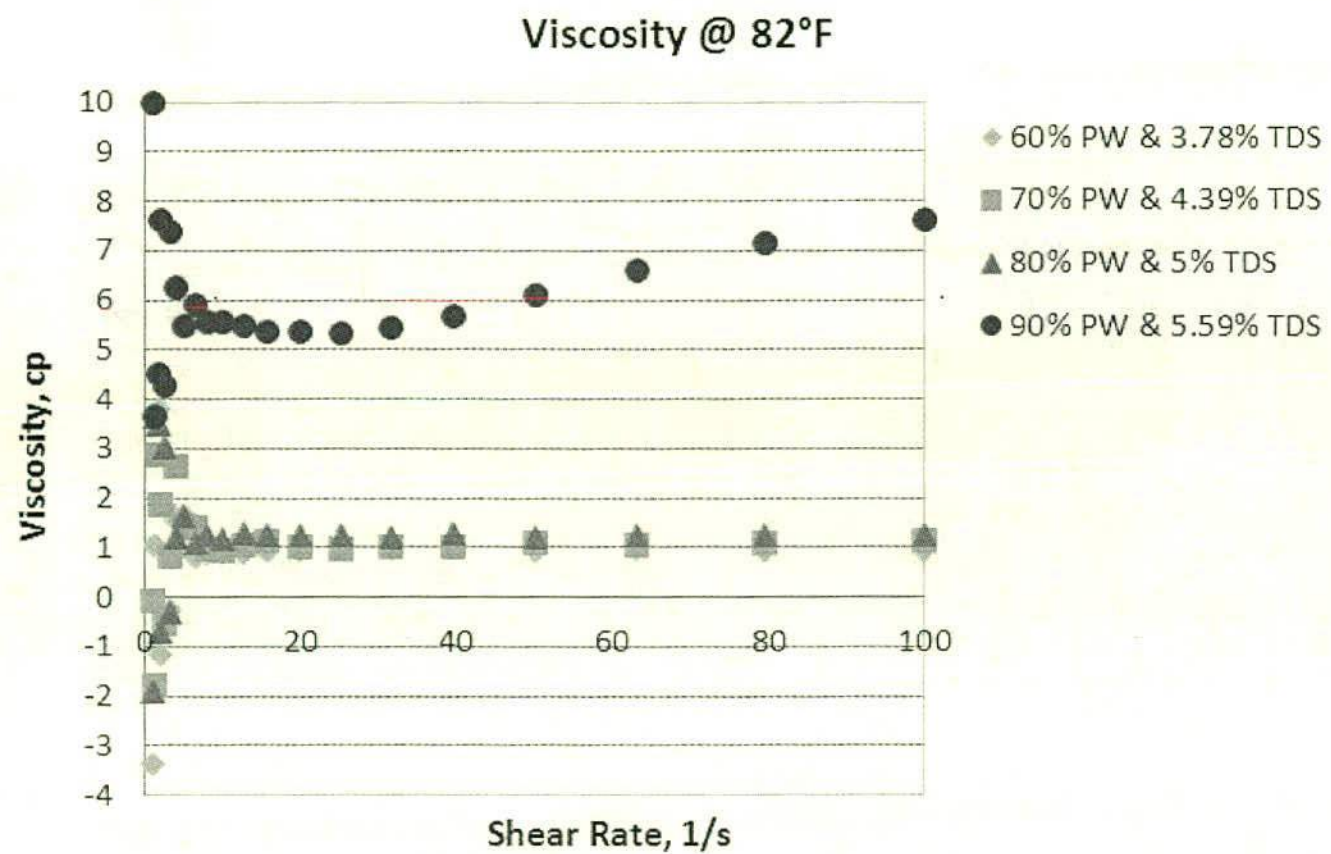


Fig. 7

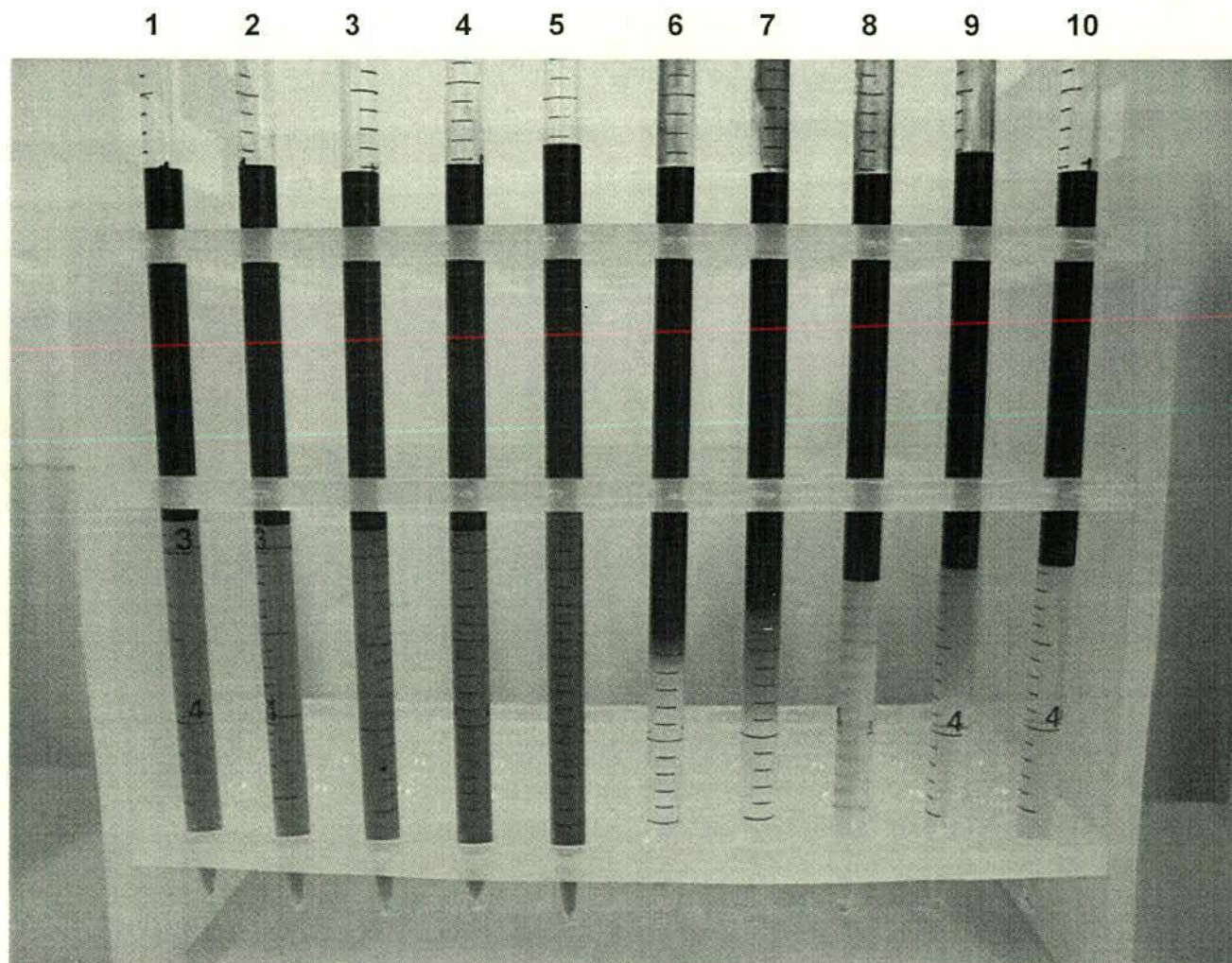


Fig. 8

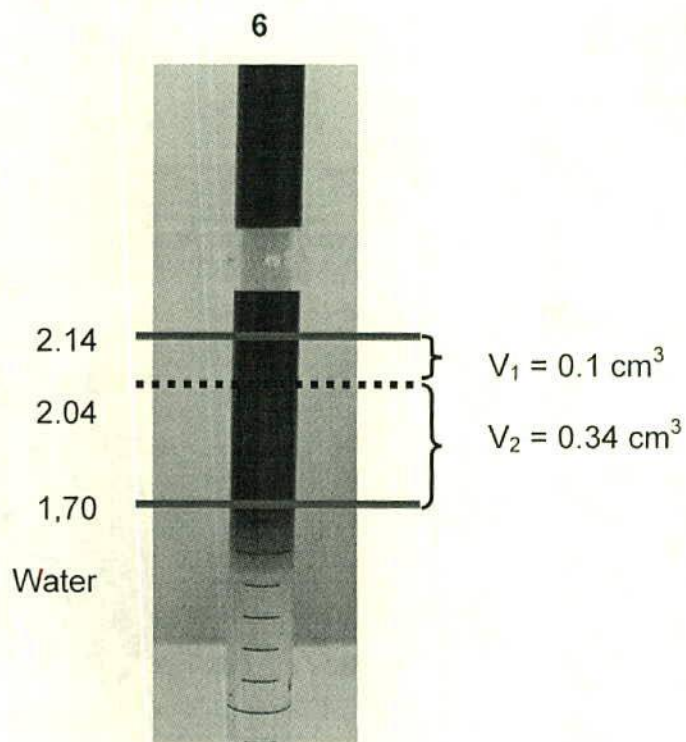
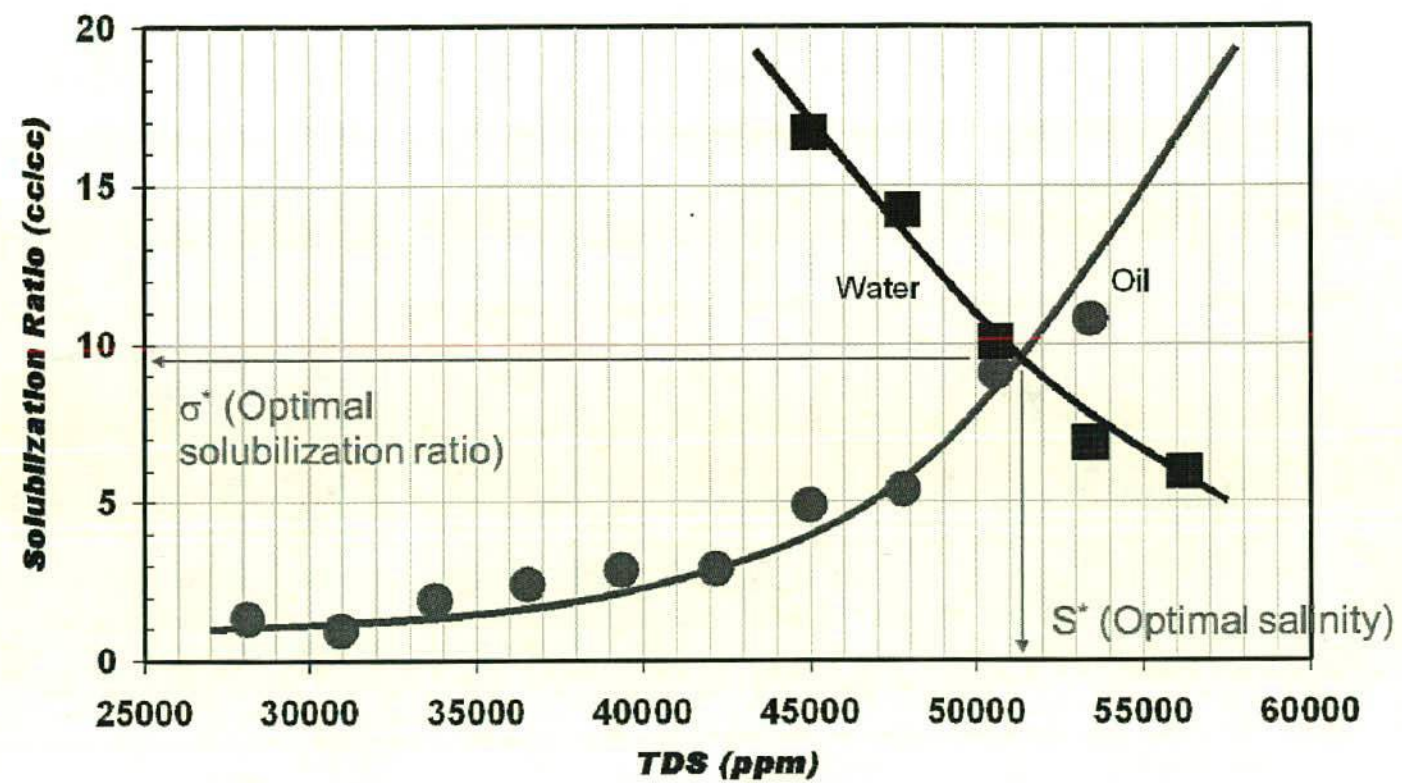


Fig. 9



STATE OF ILLINOIS

SECRETARY OF STATE

COUNTRY OF DESTINATION: COLOMBIA

APOSTILLE

Convention de La Haye du 5 Octobre 1961

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by LAURA M MARTINEZ
3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, COOK COUNTY
4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

5. Chicago, Illinois
6. NOVEMBER 4, 2011
7. by the Secretary of State, State of Illinois
8. No. C11JW26852
9. Seal/Stamp:
10. Signature:

Jesse White

JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS



This Apostille only certifies the signature and the seal or stamp it bears. It does not certify content of the document for which it was issued.
THIS APOSTILLE IS NOT VALID WITHIN THE UNITED STATES OF AMERICA.

33

**CERTIFICATE OF ASSISTANT SECRETARY
OF STEPAN COMPANY**

I, Kathleen O. Sherlock, do hereby certify that I am the duly elected, qualified and acting Assistant Secretary of Stepan Company, a corporation duly organized and existing under the laws of the State of Delaware, and that as such Assistant Secretary, I am the keeper of the records and corporate seal of said corporation.

I further certify that H. Edward Wynn is Vice President, General Counsel and Secretary and legal representative of Stepan Company.

I further certify that H. Edward Wynn is of legal age and domiciled in the United States of America.

I further certify that H. Edward Wynn is authorized to sign the attached General Power of Attorney on behalf of Stepan Company.

Witness my hand and corporate seal of Stepan Company this 31st day of October, 2011.

Kathleen O. Sherlock
Kathleen O. Sherlock
Assistant Secretary

[Corporate Seal]

Subscribed and sworn to before me
This 31st day of October, 2011

Laura M. Martinez
Notary Public



Castillo Grau & Associates

Law Offices
P.O. Box 251473
Bogotá, Colombia

FOR PATENTS AND TRADEMARKS IN

COLOMBIA

PODER GENERAL

(1) STEPAN COMPANY

domiciliado en (2) 22 W. Frontage Road,
Northfield, Estado de Illinois, E.U.A.

nombra al Dr. Germán Castillo Grau y/o Adriana
Castillo Gibsone y/o Luis Felipe Castillo Gibsone

.....
con oficinas en la Carrera 13 No. 37-43, Piso 12
en Bogotá, D.C., Colombia como sus
representantes con poder especial amplio y
suficiente, para recabar de las oficinas y
autoridades Colombianas, administrativas,
judiciales o de policía, en primera o segunda
instancia, la Obtención de Patentes de
Invención, Registro de Marcas, de Diseños
Industriales, de Nombres y Enseñas
Comerciales, lo mismo que traspasos,
extensiones, renovaciones, cambios de nombre
y domicilio, registro de licencias de explotación y
registro de licencias de uso referentes a tales
actuaciones, a cuyo efecto les faculta para dar
ante dichas autoridades todos los pasos
necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes,
formular descripciones, enmiendas, protestas,
declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar
la aplicación de medidas cautelares, aceptar en
nuestro nombre y representación la Cesión de
derechos de invención y de patente de invención
que se nos haga por cualquier persona, abonar
todos los impuestos cuotas y pagos
determinados por la ley, recibir todos los
documentos y valores dando el descargo
respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos,
desistir, y tomar en fin todas las medidas que
creyeren conducentes al resguardo de nuestros
intereses y en caso de presentarse oposiciones
para que intervengan como demandantes o
como demandados, con todas las demás
facultades legales necesarias. Este poder
comprende además las facultades de recibir,
desistir, transigir, comprometer, sustituir, revocar
sustituciones, recibir notificaciones y nombrar
apoderados judiciales o extra-judiciales.

Dado y firmado en (4)

Firma/Signature

H. Edward Wynn
H. Edward Wynn

Vice President, General Counsel and Secretary

State of Illinois, County of Cook

Signed and sworn to before me this 1st day of November, 2011.

Laura M. Martinez
Laura M. Martinez, Notary Public

GENERAL POWER OF ATTORNEY

(1) STEPAN COMPANY

domiciled in (2) 22 W. Frontage Road, Northfield,
Illinois, U.S.A.

hereby appoint Dr. Germán Castillo Grau and/or
Adriana Castillo-Gibsone and/or Luis Felipe
Castillo-Gibsone

.....
with offices at Carrera 13 No. 37-43, 12th Floor in
Bogotá, Colombia as our representatives with
special ample and sufficient power to obtain from
the offices and Colombian authorities,
administrative, judicial and police, in first or in
second instance, Patents of Invention,
registration of Trade or Service Marks, Industrial
Designs, of Commercial Names and Ensigns, as
well as assignments, extensions, renewals,
changes of names and addresses, registration of
licences of exploitation and licences of use
referring to said actions who are empowered to
take before said authorities all of the necessary
steps for the purposes indicated, to file
applications, to formulate descriptions,
corrections, protests, declarations, appeals and
claims, apply for precautionary measures, to
accept on our behalf and representation the
assignment of rights on invention and titles of
invention that may be given to us by any person,
to pay all taxes, quotas and payments
prescribed by law, to receive all the documents
and proceeds giving the respective
acquiescence or receipt, to fulfill any other
requisites to desist and take in fact any other
measures that may be deemed conducive to the
safeguard of our interests, and in case
oppositions are presented to intervene as
plaintiff or defendant, with all necessary legal
faculties. This power includes the faculties to
receive, desist, compromise, transact, substitute
it in all or in part, to revoke substitutions, to
receive notifications and to appoint judicial or
extra-judicial attorneys.

Given and signed in (4)

(Seal)

OFFICIAL SEAL
LAURA M. MARTINEZ
Notary Public - State of Illinois
My Commission Expires Aug 25, 2014

NOTARIAL CERTIFICATE
(Individuals)

On this.....day of.....of..2011.... personally appeared before me, a Notary Public,
.....

to me known, and known to be the person(s) described in and who executed the foregoing document, and he(they) duly acknowledged to me that he(they) executed same for the uses and purposes therein expressed.

Notary Public

.....

(Corporations)

The undersigned Notary Public certifies: that
the preceding signature(s) reading . .

.....H. Edward Wynn
is (are) authentic; that the signor(s) at present fill(s) the
post(s) of

.....Vice President, General Counsel and Secretary.....

of **STEPAN COMPANY**

and that he/she (they) is (are) empowered to grant this power; and that said company is domiciled in Northfield, Illinois, U.S.A.

and actually exists and is organized in
accordance with the laws of the State of Delaware

All the foregoing facts are known to the Notary
due to his/her having examined the respective
documents to which he/she, the Notary, attests.

Granted and signed 1st day of November 2011
Laura M. Martinez.....

Notary Public

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 124655

Bogotá D.C., Diciembre 04 de 2013 - 09:57:09

RECIBIDO DE : CASTILLO GRAU & ASOCIADOS LTDA.

NI 800.098.704

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	457321126	04/12/2013	8.300.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-284467-00000-0000

Fecha: 2013-12-04 12:34:03 Dep. 2020 DIR NUEVASCREAC
 Tra. 11 PATENTEYII Eve 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 36

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Diciembre 4 de 2013 - 09:57:12



No. 13-284467- -00000-0000

Fecha: 2013-12-04 12:34:03 Dep. 2020 DIR NUEVASCREAC
Tra. 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 36

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
 - ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☒ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐