

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-299835-00000-0000

Fecha: 2013-12-24 14:38:40

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 69

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** COMPOSICION Y METODO PARA LA RECUPERACION MEJORADA DE
HIDROCARBUROS

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

DOMICILIO THE HAGUE, PAISES BAJOS

74. **APODERADO** LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. **BOGOTÁ, D.C.,**



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-299835- -00000-0000

Fecha: 2013-12-24 14:38:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 69

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2012/059891	Fecha 2012/05/25
Publicación Internacional No.		WO 2012/163852 A1	Fecha 2012/12/06
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN		
COMPOSICIÓN Y MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
C09K 008/584			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Carel Van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR	No. TELÉFONO 3 47 36 11
CIUDAD		The Hague, Países Bajos	CORREO ELECTRÓNICO clientes@cavelier.com
DEPARTAMENTO/ESTADO			NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN
PAÍS DE RESIDENCIA		Países Bajos	Países Bajos
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. RANEY		Kirk Herbert	Estadounidense
2. NAVARRETE		Reinaldo Conrado	Chileno
3. DIRKZWAGER		Hendrik	Neerlandés
4. BARNES		Julian Richard	Británico
5. MOENE		Robert	Neerlandés
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Estados Unidos de América	Texas	Houston	503 Woodcastle Bend, Houston, Texas 77094, Estados Unidos de América
2. Estados Unidos de América	Texas	Houston	2250 Eldridge Parkway, Apt. 411, Houston, Texas 77077, Estados Unidos de América
3. Países Bajos		Amsterdam	Grasweg 31, NL-1031 HW Amsterdam, Países Bajos
4. Países Bajos		Amsterdam	Grasweg 31, NL-1031 HW Amsterdam, Países Bajos
5. Países Bajos		Amsterdam	Grasweg 31, NL-1031 HW Amsterdam, Países Bajos

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

APELLIDOS
De Páez

NOMBRES
Luz Clemencia

IDENTIFICACIÓN
C.C . 35.456.344 T.P . 23.555

DIRECCIÓN
Carrera 4ª No. 72-35

No. TELÉFONO
3 47 36 11

CIUDAD
BOGOTA

CORREO ELECTRÓNICO
cavelier@cavelier.com

PAÍS
COLOMBIA

No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL

10

DECLARACIONES DE PRIORIDAD☒ SI☐ NO

(33) PAÍS DE ORIGEN
EUROPA

CÓDIGO PAÍS
EP

(31) NÚMERO
11167867.8

(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
2011/05/27

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

DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales 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 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

AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA☐ 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. 13-130455

Fecha: 2013/12/17

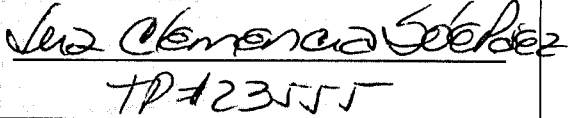
16

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)

Nombre del Firmante
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C 35.456.344 de Usaquén

Firma

TP 123555

Tarjeta Profesional 23.555

MMS\SDC\ID-AF257555\WPCL6448

PI02-F06 vr4 (2012-04-19)

17 ANEXOS	
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: <u>35</u> 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: <u>8</u> 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: <u>4</u> 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.	Documentación Jurídica 9. ☒ Poder de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. 10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ 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 ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$500.000. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
6 December 2012 (06.12.2012)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2012/163852 A1

(51) International Patent Classification:
C09K 8/584 (2006.01)

Amsterdam (NL). **MOENE, Robert** [NL/NL]; Grasweg 31, NL-1031 HW Amsterdam (NL).

(21) International Application Number:
PCT/EP2012/059891

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:
25 May 2012 (25.05.2012)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11167867.8 27 May 2011 (27.05.2011) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.** [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR The Hague (NL).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **RANEY, Kirk, Herbert** [US/US]; 503 Woodcastle Bend, Houston, Texas 77094 (US). **NAVARRETE, Reinaldo, Conrado** [CL/US]; 2250 Eldridge Parkway, Apt. 411, Houston, Texas 77077 (US). **DIRKZWAGER, Hendrik** [NL/NL]; Grasweg 31, NL-1031 HW Amsterdam (NL). **BARNES, Julian, Richard** [GB/NL]; Grasweg 31, NL-1031 HW

Published:

— with international search report (Art. 21(3))



WO 2012/163852 A1

(54) Title: COMPOSITION AND METHOD FOR ENHANCED HYDROCARBON RECOVERY

(57) Abstract: The invention relates to a hydrocarbon recovery composition comprising an anionic surfactant, wherein said composition is in the solid state, and to a shaped article comprising said composition. Preferably, said composition is in the form of a powder. Further, the invention relates to a process for treating a hydrocarbon containing formation comprising the steps of a) transporting said composition or shaped article to the location of the hydrocarbon containing formation; b) dissolving said composition or shaped article in water thereby forming an aqueous fluid containing the hydrocarbon recovery composition; c) providing the aqueous fluid containing the hydrocarbon recovery composition to at least a portion of the hydrocarbon containing formation; and d) allowing the hydrocarbon recovery composition to interact with the hydrocarbons in the hydrocarbon containing formation.

COMPOSICIÓN Y MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS

La presente invención hace referencia a una composición de recuperación de hidrocarburos que comprende un tensioactivo aniónico y a un proceso para tratar una formación que contiene hidrocarburos usando dicha composición de recuperación de hidrocarburos.

Los hidrocarburos, como el petróleo, pueden ser recuperados de formaciones (o depósitos) que contienen hidrocarburo penetrando la formación con uno o más pozos, que permiten que los hidrocarburos fluyan a la superficie. Una formación que contiene hidrocarburos puede tener una fuente de energía natural (por ejemplo gas, agua) para ayudar a movilizar los hidrocarburos hacia la superficie de los pozos. Por ejemplo, agua o gas pueden estar presentes en la formación en niveles suficientes como para ejercer presión sobre los hidrocarburos para movilizarlos hacia la superficie de los pozos de producción. Sin embargo, las condiciones del yacimiento (por ejemplo permeabilidad, concentración de hidrocarburos, porosidad, temperatura, presión) pueden afectar significativamente la viabilidad económica de la producción de hidrocarburos de cualquier formación particular que contenga hidrocarburos. Adicionalmente, todas las fuentes de energía naturales existentes pueden agotarse con el tiempo, a menudo mucho antes de que la mayoría de los hidrocarburos hayan sido extraídos del yacimiento. Por consiguiente, pueden resultar necesarios procesos de recuperación suplementarios y utilizados para continuar la recuperación de hidrocarburos de la formación que contiene hidrocarburos. Algunos ejemplos de procesos suplementarios conocidos incluyen la inyección de agua, inyección de polímeros, inyección de gas, inyección de álcali, procesos térmicos, inyección de solución o combinaciones de los mismos.

En los últimos años ha habido un aumento en la actividad de desarrollo de métodos nuevos y mejorados de recuperación mejorada de petróleo mediante la inyección de sistemas químicos (cEOR, por sus siglas en inglés) para maximizar la producción de hidrocarburos de un yacimiento subterráneo. En cEOR con tensioactivo la movilización de la saturación de petróleo residual se logra a través de agentes tensioactivos que generan una tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés) de crudo/agua lo suficientemente (ultra) baja para dar un número de capilaridad lo suficientemente grande como para superar las fuerzas capilares y permitir que fluya el petróleo (Chatzis & Morrow, "Correlation of capillary number relationship for sandstone", Revista SPE, volumen 29, páginas 555-562, 1989). Sin embargo, distintos yacimientos pueden tener características muy diferentes (por ejemplo, el tipo de petróleo crudo, la temperatura, la composición del agua - la salinidad, dureza, etc.) y, por lo tanto, es deseable que las estructuras y propiedades del o los tensioactivos añadidos correspondan a las condiciones particulares de un yacimiento para lograr la IFT baja requerida. Adicionalmente, se deben cumplir otros criterios importantes, tales como la baja retención o absorción de la roca, compatibilidad con el polímero, estabilidad térmica e hidrolítica y costos aceptables (incluyendo facilidad de fabricación a escala comercial).

Las composiciones y métodos para cEOR se describen en US3943160, US3946812, US4077471, US4216079, US5318709, US5723423, US6022834, US6269881, "Low Surfactant Concentration Enhanced Waterflooding", Wellington et al., Sociedad de Ingenieros de Petróleo, 1995, y "Identification y Evaluation of High Performance EOR Surfactants", Levitt et al., SPE 100089, 2006, páginas 1-11.

Las composiciones y métodos para cEOR que utilizan un sulfonato de olefina interna (IOS) como tensioactivo se describen en US4597879, US4979564, US5068043 y "Field Test of Cosurfactant-enhanced Alkaline Flooding", Falls et al., Ingeniería de Yacimientos de la Sociedad de Ingenieros de Petróleo, 1994.

Adicionalmente a un tensioactivo, cuya función principal es reducir la IFT, una composición de recuperación de hidrocarburos puede comprender un agente alcalino y/o un polímero. La función principal del agente alcalino es reducir la retención o absorción de la roca. La función principal del polímero es aumentar la viscosidad. En términos generales, en el lugar de recuperación de hidrocarburos se utilizan instalaciones de almacenamiento separadas para almacenar el agente tensioactivo, el agente alcalino y el polímero, y se utilizan instalaciones de fabricación separadas para fabricar una solución que contiene el agente tensioactivo, una solución que contiene el agente alcalino y una solución que contiene el polímero, luego de lo cual se deben mezclar todas antes de suministrarlas a la formación que contiene hidrocarburos. Es posible ahorrar si una composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra de forma tal que pueda ser fácilmente transportada al lugar de la recuperación de hidrocarburos y luego fácilmente almacenada en dicha ubicación (por ejemplo, la capacidad de almacenamiento en una plataforma marítima es relativamente pequeña) y, adicionalmente, en el lugar de recuperación de hidrocarburos se necesita un equipo limitado para producir el fluido que se suministra a la formación que contiene hidrocarburos.

Usualmente los tensioactivos para la recuperación mejorada de hidrocarburos se suministran a la formación que contiene hidrocarburos mediante su mezcla con agua y/o salmuera, que puede originarse de la formación de donde se van a recuperar los hidrocarburos, formando así un fluido que puede ser inyectado a la formación que contiene hidrocarburo. La cantidad de tensioactivo en dicha agua inyectable que contiene fluido generalmente se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1% en peso. Ver por ejemplo "Favorable Attributes of Alkaline- Tensioactivo-Polímero Flooding", Liu et al., Revista SPE, Marzo 2008, páginas 5-16.

Los tensioactivos para la recuperación mejorada de hidrocarburos normalmente se sintetizan en un lugar muy distante del lugar donde se van a recuperar los hidrocarburos de una formación que contiene hidrocarburos. Esto significa que los tensioactivos deben ser transportados a dicho lugar de recuperación de hidrocarburos. Dicho transporte implica altos costos. Es deseable encontrar una manera que reduzca sustancialmente estos costos aparte de sintetizar los tensioactivos en el mismo lugar de recuperación de hidrocarburos. Esta última opción no es rentable porque en dicho caso aun habría que transportar a los tensioactivos que se van a suministrar a otros lugares de recuperación de hidrocarburos. EP2261298A revela la formación de una composición de recuperación de hidrocarburos en el lugar de recuperación de hidrocarburos.

Normalmente, los tensioactivos para recuperación mejorada de hidrocarburos se transportan a un lugar de recuperación de hidrocarburos y se almacenan en ese lugar bajo la forma de una solución acuosa que contiene por ejemplo 30 a 35% en peso del tensioactivo. Luego, en el lugar de recuperación de hidrocarburos, dicha solución se diluiría a una solución de 0,1-1% en peso, tal y como se menciona arriba, antes de ser inyectada a una formación que contiene hidrocarburos. En la práctica, no es preferible transportar y almacenar un tensioactivo más concentrado (por ejemplo 60-80% en peso en vez de dicho 30-35% en peso) que contiene mezclas acuosas debido a que tales mezclas generalmente son altamente viscosas y por lo tanto difíciles de manejar en dicho transporte, almacenamiento y dilución.

Por lo tanto, tener que transportar dichas soluciones acuosas que contienen 30-35% en peso de tensioactivo todavía implica el transporte de grandes volúmenes de agua a lugares de recuperación de hidrocarburos que pueden estar muy lejos del lugar en donde se sintetizan los tensioactivos y/o en donde los lugares de recuperación de hidrocarburos no sean de fácil acceso. Igualmente, la capacidad de almacenamiento en esos lugares de recuperación de hidrocarburos debe ser lo suficientemente grande para dar cabida a este tipo de grandes volúmenes de agua. Adicionalmente, es importante que

los tensioactivos para la recuperación mejorada de hidrocarburos sea inyectada a una formación que contiene hidrocarburos como parte de una solución de fase única, porque la formación de precipitado, cristal líquido o una segunda fase líquida puede conducir a una distribución no uniforme del material inyectado y un transporte no uniforme debido al atrapamiento de fase o diferentes movilidades de las fases coexistentes. Esto significa que se debería obtener una solución homogénea que contiene un tensioactivo libre de sólidos.

Por consiguiente, es deseable encontrar una manera que reduzca sustancialmente los costos de transporte y almacenamiento de tensioactivos para la recuperación mejorada de hidrocarburos, y que al mismo tiempo dichos tensioactivos todavía se puedan suministrar a una formación que contiene hidrocarburos como parte de una solución de fase única.

Sorprendentemente, se encontró que los tensioactivos para cEOR no tienen que ser transportados a lugares de recuperación de hidrocarburos y almacenados en dichos lugares en forma de soluciones acuosas, sino que pueden ser transportados hasta allá y almacenados como sólidos. Debido a que el transporte y almacenamiento de sólidos que contienen tensioactivos implica volúmenes significativamente más pequeños de material, a comparación del transporte y almacenamiento de soluciones acuosas que contienen tensioactivos, se logra una enorme reducción de costos con la presente invención.

Adicionalmente, se encontró, sorprendentemente, que dichos sólidos que contienen tensioactivos aún se pueden convertir, al mezclarlos con agua, en soluciones de fase única que sean adecuados para inyección en una formación que contiene hidrocarburos en el lugar de recuperación de hidrocarburos.

Aún más, se encontró, sorprendentemente, que la velocidad de disolución para la fabricación de un fluido acuoso que sea adecuado para inyección en una formación que contiene hidrocarburos en el lugar de recuperación de hidrocarburos, se mejora mediante el uso de un sólido que comprende un tensioactivo y, adicionalmente, un agente alcalino y/o un polímero. Se encontró que disolver un sólido que comprende un tensioactivo, un agente alcalino y un polímero tomó menos tiempo que disolver dicho polímero por separado. Adicionalmente, al incluir el polímero en el sólido que comprende el tensioactivo, no se necesita el paso adicional de mezclar una solución que contiene el polímero con la solución que contiene el tensioactivo en el lugar de recuperación de hidrocarburos antes de inyectarla en la formación que contiene hidrocarburos.

Por otro lado, al incluir el polímero en el sólido que comprende el tensioactivo, es posible evitar, completa y ventajosamente, el denominado fenómeno de los "ojos de pescado" que puede ocurrir al disolver el polímero en agua. Generalmente se sabe que diluir un polímero en agua es un proceso engorroso, y que se necesitan medios especiales para evitar las fases viscosas intermedias, como los dichos "ojos de pescado". Por ejemplo, en "Viscosity Study of Salt Tolerant Polymers", Rashidi et al., Revista de Ciencias Aplicadas de Polímeros, volumen 117, páginas 1551-1557, 2010, se revela que en la fabricación de polímero que contiene soluciones acuosas de NaCl a escala de laboratorio, el polvo de polímero debe introducirse lentamente en el lado del vórtice (vórtice relativamente fuerte de 720 rpm) para evitar la formación de dichos "ojos de pescado" que se pueden formar si no se humedece uniformemente el polvo. A escala industrial, las medidas que se deben tomar para evitar la formación de dichos "ojos de pescado" son aún más radicales. Con el fin de obtener un polímero en polvo finamente dividido en la solución y por lo tanto evitar la formación de dichos "ojos de pescado", es una práctica industrial común usar equipo adicional, como las denominadas "unidades rebanadoras" que son usadas con el único propósito de obtener primero dicho polvo de polímero finamente dividido. Las Unidades Rebanadoras de Polímeros pueden ser obtenidas de SNF Floerger y han sido usadas para disolver el polímero en polvo en

cantidades enormes (por ejemplo 300 quilogramos por hora), ahorrando así tiempo mediante la reducción de la próxima etapa de disolución antes de la inyección del polímero a una formación que contiene hidrocarburos.

Por consiguiente, la presente invención hace referencia a una composición de recuperación de hidrocarburos que comprende un tensioactivo aniónico, en donde la composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra en estado sólido.

En esta memoria descriptiva, el término "composición de recuperación de hidrocarburos" implica que la composición es adecuada para la recuperación de hidrocarburos. La composición es adecuada para la recuperación de hidrocarburos porque comprende un tensioactivo, más particularmente, un tensioactivo aniónico. Es decir, la presente invención hace referencia a una composición que comprende un tensioactivo aniónico, en donde la composición se encuentra en estado sólido. Y esta composición es adecuada para la recuperación de hidrocarburos. Por consiguiente, se le conoce como "composición de recuperación de hidrocarburos".

En la presente invención, la composición de recuperación de hidrocarburos debe estar en estado sólido. Con "estado sólido" se hace referencia al estado de la composición de recuperación de hidrocarburos bajo condiciones de una temperatura de 20 °C y presión atmosférica.

Adecuadamente, en la presente invención, la composición de recuperación de hidrocarburos, o no contiene nada de agua, o contiene solo una cantidad limitada de agua, adecuadamente una cantidad de agua de máximo 10% en peso, aún más adecuadamente de máximo 8% en peso, aún más adecuadamente de máximo 6% en peso, aún más adecuadamente de máximo 5% en peso, aún más adecuadamente de máximo 4% en peso, aún más adecuadamente de máximo 3,5% en peso, aún más adecuadamente de máximo 3% en peso, aún más adecuadamente de máximo 2,5% en peso, aún más adecuadamente de máximo 2% en peso, aún más adecuadamente de máximo 1,5% en peso, y de la manera más adecuada, de máximo 1% en peso. Dicha agua comprende cualquier tipo de agua, incluyendo agua libre, agua adsorbida y agua de cristalización.

Así, en la presente invención, la composición de recuperación de hidrocarburos es un sólido que comprende un tensioactivo aniónico. En EP0482687A1 se da a conocer una composición vertible de líquido concentrado que comprende un tensioactivo de sulfonato de olefina interna (IOS) y agua. La composición de EP0482687A1 se describe como fácil de almacenar, manipular y transportar. Adicionalmente, se describe que puede ser de fácil secado por pulverización o convertida en una composición menos concentrada. EP0482687A1 no menciona ninguna aplicación para cEOR.

EP377261A2 también revela composiciones que comprenden un IOS como tensioactivo aniónico. La composición puede ser un detergente granular para la ropa o un detergente líquido para la ropa. Adicionalmente, puede contener un constructor, tal como carbonato de sodio. Los ejemplos 1-7 de EP377261A2 revelan composiciones granulares en donde la proporción de agua sería de 31% en peso. Por otro lado, en EP377261A2 se mencionan agentes anti agrisado, que pueden ser polímeros polianiónicos solubles en agua, tales como polímeros y copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, y derivados de celulosa. En EP377261A2 tampoco se hace ninguna referencia a una aplicación para cEOR.

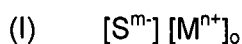
Tensioactivo

En la presente invención, la composición de recuperación de hidrocarburos comprende uno o más tensioactivos aniónicos. Adicionalmente al tensioactivo aniónico, la

composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención también puede incluir un tensioactivo no iónico.

"Tensioactivo" es la forma abreviada de "agente de superficie activa", que comprende un químico que estabiliza mezclas de aceite y agua mediante la reducción de la tensión interfacial en la interfaz entre las moléculas de aceite y agua. Dado que el agua y el aceite difícilmente se disuelven el uno en el otro, se puede añadir un agente tensioactivo a la mezcla para evitar que se divida en capas. Todo tensioactivo comprende una parte hidrófila y una parte hidrófoba. Cuando la parte hidrófila de un tensioactivo comprende un grupo con carga negativa como un sulfonato, sulfato o carboxilato, el tensioactivo se llama aniónico. Adicionalmente, un tensioactivo aniónico comprende un contra catión para compensar esta carga negativa.

Es decir, por lo general, un tensioactivo aniónico tiene la siguiente fórmula(I)



en donde S es la porción con carga negativa del tensioactivo aniónico, M es un contra catión y el producto de n y o ($n \cdot o$) es igual a m. Dicha porción con carga negativa S, por lo tanto, comprende (i) la parte hidrófila, que comprende un grupo con carga negativa, y (ii) la parte hidrófoba del tensioactivo aniónico.

En la presente memoria descriptiva, el tensioactivo aniónico en la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención puede ser caracterizado por su número de carbonos, número de ramas y/o peso molecular. Caso se haga referencia a un número promedio de carbonos, un número promedio de ramas y/o un peso molecular promedio, esto significa que el tensioactivo aniónico en cuestión es una mezcla de moléculas de tensioactivo que difieren entre sí en términos de número de carbonos, el número de ramas y/o peso molecular.

En la presente memoria descriptiva, dicho número promedio de carbonos es determinado al multiplicar el número de átomos de carbono de cada molécula de tensioactivo o grupo dentro de cada molécula de tensioactivo por la fracción en peso de esa molécula o grupo y luego añadiendo los productos, lo que resulta en un número de carbonos promedio en peso. El número promedio de carbonos puede ser determinado mediante análisis de RMN.

En la presente memoria descriptiva, dicho número promedio de ramas es determinado al multiplicar el número de ramas de cada molécula de tensioactivo o grupo dentro de cada molécula de tensioactivo por la fracción en peso de esa molécula o grupo y luego añadiendo los productos, lo que resulta en un número de ramas promedio en peso. El número promedio de ramas puede ser determinado mediante análisis de RMN.

Dicho número promedio de ramas también tiene en cuenta a moléculas o grupos no ramificados, además de moléculas o grupos ramificados.

Adicionalmente, en la presente memoria descriptiva, si una mezcla de moléculas o grupos de tensioactivos dentro de las moléculas de tensioactivo es ramificada, esto significa que la mayoría, es decir, más del 50% en peso, tiene al menos una rama. En otras palabras, en tal caso, la relación en peso de lineal a ramificada para dicha mezcla es inferior a 1:1.

En la presente memoria descriptiva, dicho peso molecular promedio es determinado mediante la multiplicación del peso molecular de cada molécula de tensioactivo por la fracción en peso de esa molécula y luego añadiendo los productos, dando como resultado el peso molecular promedio en peso.

El tensioactivo aniónico en la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención puede ser cualquiera de los tensioactivos aniónicos, o una mezcla de dichos tensioactivos conocidos para efectuar la recuperación de hidrocarburos a partir de formaciones que contienen hidrocarburos. Los tensioactivos aniónicos adecuados para la recuperación de hidrocarburos se describen en las referencias de patentes y referencias de literatura no de patente de la manera enumerada en la parte introductoria de esta memoria descriptiva, describiendo las composiciones y métodos para una recuperación mejorada de hidrocarburos. Las descripciones de todas las referencias se incorporan a la presente por referencia.

Preferiblemente, el tensioactivo aniónico en la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención se selecciona de entre un grupo que consiste en:

- a) un sulfonato de olefina interna (IOS);
- b) un tensioactivo aniónico basado en un alcohol alcoxilado o no alcoxilado que tiene un grupo alifático;
- c) un sulfonato de alfa-olefina (AOS);
- d) un sulfonato de alquilbenceno lineal (LABS);
- e) un sulfonato de alquilbenceno ramificado (BABS); y
- f) cualquier mezcla de los tensioactivos aniónicos anteriores.

Preferiblemente, el tensioactivo aniónico en la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención es seleccionado de entre un grupo que consiste en un tensioactivo tal y como se menciona en a) arriba, un tensioactivo tal y como se menciona en b) arriba, un tensioactivo tal y como se menciona en c) arriba o cualquier mezcla de dichos tensioactivos.

Incluso más preferiblemente, el tensioactivo aniónico en la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención es seleccionado de entre un grupo que consiste en un tensioactivo tal y como se menciona en a) arriba, un tensioactivo tal y como se menciona en b) arriba o cualquier mezcla de dichos tensioactivos.

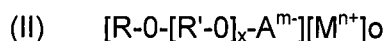
En una modalidad particularmente preferible de la presente invención, el tensioactivo aniónico en la composición de recuperación de hidrocarburos es un sulfonato de olefina interna (IOS), tal y como se menciona en a) arriba y como se describe adicionalmente a continuación.

Un ejemplo de un sulfonato de alquilbenceno lineal (LABS) adecuado, tal y como se menciona en d) arriba, es el sulfonato de dodecilbenceno de sodio. En un LABS, un grupo alquilo predominantemente lineal (por ejemplo C_{10} - C_{13}) está unido, ya sea a través de su átomo de carbono terminal o un átomo de carbono interno, a una molécula de benceno que también se sustituye con un grupo sulfonato en otra posición, preferiblemente en la posición para, y que también pueden ser sustituidas adicionalmente en las posiciones restantes, por ejemplo, con los grupos alquilo, tales como un grupo metilo. Ejemplos de LABS adecuados que pueden ser usados como tensioactivo aniónico en la presente invención se dan a conocer en US20090163669. US20090163669 describe sulfonatos de alquilbenceno trisustituido, tales como los sulfonatos del producto de alquilación del ortoxileno con una mezcla de alfa-olefinas lineales de C_{12} - C_{30} ⁺.

En la presente invención, el tensioactivo aniónico mencionado arriba en b), puede ser un tensioactivo aniónico basado en un alcohol alcoxilado o no alcoxilado, preferiblemente alcoxilado, que tiene un grupo alifático, grupo que tiene un número de

carbonos promedio de 8 a 26 y un número promedio de ramificaciones de entre 0,5 y 2,5, y que tiene un promedio de al menos 0,5 mol de grupos de óxido de alquileo por mol de alcohol si el alcohol es alcoxilado. Dicho alcohol puede ser primario o secundario, preferiblemente primario.

Dicho tensioactivo aniónico puede ser de la siguiente fórmula (II)



En donde R es el grupo alifático que se origina a partir del alcohol, R'-O es un grupo de óxido de alquileo procedente del óxido de alquileo, x es 0 o al menos 0,5, preferiblemente al menos 0,5, A es un grupo con carga negativa, M es un contra catión, y el producto de n y o (n*o) es igual a m. En la fórmula a título de ejemplo anterior (II), m y n son números enteros. m puede ser 1, 2 o 3. Adicionalmente, o puede ser cualquier número que asegure que el tensioactivo aniónico es eléctricamente neutro. Es decir, el producto de n y o (n*o) debe ser igual a m. o puede ser un número en el intervalo de 0,5 a 3.

El contra catión, indicado como M^{n+} en la fórmula a título de ejemplo anterior (II), puede ser un catión orgánico, como por ejemplo un catión que contiene nitrógeno, por ejemplo, un catión de amonio, que puede estar no sustituido o sustituido. Adicionalmente, el contra catión puede ser un catión de metal, tal como un catión de metal alcalino o un catión de metal alcalino-térreo. Preferiblemente, dicho catión de metal alcalino es un catión de litio, catión de sodio o catión de potasio. Adicionalmente, preferiblemente, dicho catión de metal alcalino-térreo es un catión de magnesio o catión de calcio.

Los grupos de óxido de alquileo en la fórmula a título de ejemplo anterior (II) pueden comprender cualquier grupo de óxido de alquileo. Por ejemplo, dichos grupos de óxido de alquileo pueden comprender grupos de óxido de etileno, grupos de óxido de propileno y grupos de óxido de butileno o una mezcla de los mismos, tales como una mezcla de los grupos de óxido de etileno y óxido de propileno. En el caso de una mezcla de los grupos de óxido de etileno y óxido de propileno, la mezcla puede ser al azar o por bloques.

El grupo con carga negativa, indicado como A^{m-} en la fórmula a título de ejemplo anterior (II), puede ser cualquier grupo de carga negativa. Dicho grupo con carga negativa es, preferiblemente, un grupo que contiene la fracción $-SO_3^-$ (ya sea sulfato o sulfonato). Adicionalmente, dicho grupo con carga negativa puede ser un grupo que comprende la fracción $-C(=O)O^-$ (carboxilato).

Tal y como se menciona arriba, el tensioactivo aniónico en la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención es, preferiblemente, un sulfonato de olefina interna (IOS). Un IOS comprende una mezcla de moléculas de IOS. Es decir, en la presente memoria descriptiva, "IOS" o "sulfonato de olefina interna" como tal se refiere a una mezcla de moléculas de IOS, mientras que por "molécula de IOS" o "molécula de sulfonato de olefina interna" se hace referencia a uno de los componentes de dicho IOS.

En la presente invención, el número promedio de carbonos para el IOS no es esencial y puede variar en amplios intervalos, tales como de 5 a 40, adecuadamente de 10 a 35, más adecuadamente de 15 a 30.

Adicionalmente, en la presente invención, el número promedio de ramas para el IOS tampoco es esencial y también puede variar en amplios intervalos. Adecuadamente, dicho número promedio de ramas es de al menos 0,6, más adecuadamente de 0,6 a 3,0, más adecuadamente de 0,6 a 2,8, y de la manera más adecuada, de 0,7 a 2,6.

Las olefinas usadas en la fabricación de dichos IOS pueden por lo tanto ser ramificados y/o no ramificados. Por consiguiente, el IOS resultante puede ser ramificado. El IOS puede ser parcial o completamente ramificado o puede ser parcial o completamente no ramificado (es decir, lineal, sin ramas). Adecuadamente, en la presente invención, el IOS es altamente ramificado o altamente no ramificado. Por ejemplo, por lo menos 70% en peso, o al menos 75% en peso, o al menos 80% en peso, o al menos 85% en peso de las moléculas de IOS del IOS es no ramificado.

Por otro lado, en la presente invención, el peso molecular promedio para el IOS tampoco es esencial y también puede variar en amplios intervalos, tales como de 100 a 500, adecuadamente de 150 a 450, más adecuadamente de 200 a 400 g/mol.

Los IOS adecuados para uso en la presente invención incluyen los de la serie ENORDET™ O de tensioactivos comercialmente disponibles de Shell Chemicals Company. Los IOS adecuados para uso en la presente invención incluyen uno o más IOS seleccionados de un grupo que consiste en C₁₅₋₁₈ IOS, C₁₉₋₂₃ IOS, C₂₀₋₂₄ IOS y C₂₄₋₂₈ IOS, como se describe adicionalmente más adelante.

"C₁₅₋₁₈ sulfonato de olefina interna" (C₁₅₋₁₈ IOS) de la manera usada en la presente significa una mezcla de moléculas de sulfonato de olefina interna, en donde la mezcla tiene un número promedio de carbonos de 16 a 17 y por lo menos 50% en peso, preferiblemente por lo menos 65% en peso, más preferiblemente por lo menos 75% en peso, y de la manera más preferible, por lo menos 90% en peso, de las moléculas de sulfonato de olefina interna en la mezcla contiene de 15 a 18 átomos de carbono.

"C₁₉₋₂₃ sulfonato de olefina interna" (C₁₉₋₂₃ IOS) de la manera usada en la presente significa una mezcla de moléculas de sulfonato de olefina interna en donde la mezcla tiene un número promedio de carbonos de 21 a 23 y por lo menos 50% en peso, preferiblemente por lo menos 60% en peso, de las moléculas de sulfonato de olefina interna en la mezcla contiene de 19 a 23 átomos de carbono.

"C₂₀₋₂₄ sulfonato de olefina interna" (C₂₀₋₂₄ IOS) de la manera usada en la presente significa una mezcla de moléculas de sulfonato de olefina interna en donde la mezcla tiene un número promedio de carbonos de 20 a 23 y por lo menos 50% en peso, preferiblemente por lo menos 65% en peso, más preferiblemente por lo menos 75% en peso, y de la manera más preferible, por lo menos 90% en peso, de las moléculas de sulfonato de olefina interna en la mezcla contiene de 20 a 24 átomos de carbono.

"C₂₄₋₂₈ sulfonato de olefina interna" (C₂₄₋₂₈ IOS) de la manera usada en la presente significa una mezcla de moléculas de sulfonato de olefina interna en donde la mezcla tiene un número promedio de carbonos de 24,5 a 27 y por lo menos 40% en peso, preferiblemente por lo menos 45% en peso, de las moléculas de sulfonato de olefina interna en la mezcla contiene de 24 a 28 átomos de carbono.

La fabricación de IOS comprende (a) sulfonación y (b) neutralización e hidrólisis (Adami, "Production of linear alkylbenzene sulphonate y alpha-olefin sulphonates", Surfactant Science Series, volumen 142, Capítulo 5, página 83). La Figura 1A ilustra las reacciones de una olefina interna con trióxido de azufre durante el proceso de sulfonación. La Figura 1B ilustra los procesos de neutralización e hidrólisis subsiguientes para formar un sulfonato de olefina interna.

Un IOS comprende un rango de moléculas diferentes, que pueden diferir entre sí en términos de número de carbonos, número de ramas y número y distribución de grupos funcionales tales como grupos sulfonato e hidroxilo. Un IOS comprende tanto moléculas de hidroxialcano sulfonato y moléculas sulfonato de alqueno y posiblemente también moléculas de di-sulfonato. Las moléculas de hidroxialcano sulfonato y las moléculas de sulfonato de alqueno se muestran en la Figura 1B. Las moléculas de di-sulfonato (no

ilustradas en la Figura 1B) se originan a partir de una sulfonación adicional de por ejemplo un ácido sulfónico alqueno, tal y como se muestra en la Figura 1A.

Si el IOS se encuentra presente en la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención, este puede comprender por lo menos 30% de moléculas de hidroxialcano sulfonato, hasta 70% de moléculas de sulfonato de alqueno y hasta 10% de moléculas de di-sulfonato. Adecuadamente, el IOS comprende de 30% a 90% de moléculas de hidroxialcano sulfonato de 10% a 70% moléculas de sulfonato de alqueno y de 0% a 10% moléculas de di-sulfonato. Ventajosamente, el IOS comprende de 40% a 85% de moléculas de hidroxialcano sulfonato, de 15% a 60% de moléculas de sulfonato de alqueno y de menos de 1% a 5% de moléculas de di-sulfonato. La composición del IOS puede medirse usando una técnica de cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS).

Una molécula de IOS se hace a partir de una molécula de olefina interna cuyo enlace doble se encuentra en cualquier lugar a lo largo de la cadena de carbono, excepto en un átomo de carbono terminal. Las moléculas de olefina interna se pueden realizar por isomerización del enlace doble de las moléculas de alfa-olefina, cuyo enlace doble está situado en una posición terminal. En términos generales, dicha isomerización resulta en una mezcla de moléculas de olefinas internas cuyos enlaces dobles se encuentran en diferentes posiciones internas. La mezcla que resulta de dicha preparación también puede comprender una cantidad menor de alfa-olefinas, por ejemplo hasta 5%, adecuadamente hasta el 3%.

Los procedimientos adecuados para la fabricación de olefinas internas incluyen los descritos en US5510306, US5633422, US5648584, US5648585, US5849960, EP0830315B1 y "Anionic Surfactants: Organic Chemistry", Surfactant Science Series, volumen 56, Capítulo 7, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996, ed. H.W. Stacke, cuyas divulgaciones se incorporan aquí por referencia.

En la sulfonación, se hace reaccionar un agente de sulfonación con olefinas internas que conducen a la formación de productos intermedios cíclicos conocidos como beta-sultonas, que pueden experimentar isomerización de ácidos sulfónicos insaturados y las gamma- y delta-sultonas más estables. La relación molar entre agente de sulfonación y olefina interna puede ser de 1:1 a 1.6:1. El agente de sulfonación puede ser trióxido de azufre, ácido sulfúrico, o ácido sulfúrico fumante.

El trióxido de azufre se diluye preferiblemente con una corriente de nitrógeno, aire o cualquier otro gas inerte en el reactor. La concentración de trióxido de azufre generalmente es entre 2 y 5 por ciento en volumen con base en el volumen del gas portador. La reacción de sulfonación con SO_3 se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de película, por ejemplo un "reactor de película descendente", en donde se alimenta continuamente olefina a las superficies interiores de un tubo y se introduce SO_3 gaseoso en el tubo para que reaccione con la película de olefina (descendiente) de una manera controlada. Se enfría el reactor con un medio de refrigeración, preferiblemente agua, con una temperatura preferiblemente no mayor a 90 °C, especialmente una temperatura en el intervalo de 20 a 50 °C, por ejemplo haciendo fluir el medio de refrigeración en las paredes exteriores del reactor.

El proceso de sulfonación se puede llevar a cabo de forma discontinua, semi-continua o continua. Preferiblemente, el producto de reacción obtenido es directamente, sin necesidad de extraer la olefina interna sin reaccionar, sometido a neutralización e hidrólisis, usando un agente de neutralización. Dicho agente de neutralización puede ser una base soluble en agua, preferiblemente seleccionada del grupo que consiste de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de un ión de metal alcalino (térreo), como por ejemplo sodio o potasio, o de ión amonio y compuestos de amina. Algunos ejemplos

adecuados son el hidróxido de sodio y carbonato de sodio. Generalmente la neutralización se lleva a cabo con exceso de base, calculada sobre el componente ácido.

Dependiendo de las circunstancias, parte de las beta-sultonas se puede convertir primero en gamma-sultonas que a su vez se pueden convertir en delta-sultonas. Luego de la neutralización e hidrólisis, las beta-sultonas dan beta- hidroxialcano sulfonatos, mientras que dichas gamma- y delta-sultonas dan gama-hidroxialcano sulfonatos y delta-hidroxialcano sulfonatos, respectivamente. Parte de dichos hidroxialcano sulfonatos pueden deshidratarse en sulfonatos de alqueno.

La mezcla de reacción de sulfonación puede ser alimentada a una unidad de neutralización y luego a una unidad de hidrólisis separada. Generalmente, la neutralización en la unidad de neutralización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 0 a 80 °C. La hidrólisis en la unidad de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura elevada en el rango de 100 a 250 °C, preferiblemente 130 a 200 °C. Por lo general, el tiempo de hidrólisis puede ser de entre 5 minutos a 4 horas.

Durante la neutralización e hidrólisis, se puede agregar un tensioactivo no iónico para ayudar al proceso.

US4183867, US4248793 y EP0351928B1, cuyas revelaciones se incorporan a la presente por referencia, dan a conocer procesos que pueden ser incorporados a la presente para hacer los sulfonatos de olefina interna que pueden ser usados en la presente invención como el tensioactivo aniónico. Adicionalmente, los sulfonatos de olefina interna pueden ser sintetizados de una manera descrita por Van Os et al. en "Anionic Surfactants: Organic Chemistry", Surfactant Science Series 56, ed. Stacke H.W., 1996, Capítulo 7: Olefin sulfonates, página 363, cuya divulgación se incorpora aquí por referencia.

Polvo

En la presente invención, la composición de recuperación de hidrocarburos es un sólido. Preferiblemente, la composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra en forma de polvo. La presente invención también hace referencia a una composición de recuperación de hidrocarburos que comprende un tensioactivo aniónico, tal y como se describe arriba, en donde la composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra en la forma de polvo.

Preferiblemente, dentro de la presente memoria descriptiva, con "polvo" se hace referencia a material compuesto de partículas sólidas no cementadas juntas. Preferiblemente, las partículas (sólidas) de un polvo son de flujo libre.

Adecuadamente, en la presente invención, cuando la composición de recuperación de hidrocarburos está en la forma de un polvo, o no contiene agua, o contiene únicamente una cantidad limitada de agua, adecuadamente una cantidad de agua que es a lo sumo 10% en peso, más adecuadamente a lo sumo 8% en peso, más adecuadamente a lo sumo 6% en peso, más adecuadamente a lo sumo 5% en peso, más adecuadamente a lo sumo 4% en peso, más adecuadamente a lo sumo 3,5% en peso, más adecuadamente a lo sumo 3% en peso, más adecuadamente a lo sumo 2,5% en peso, más adecuadamente a lo sumo 2% en peso, más adecuadamente a lo sumo 1,5% en peso, más adecuadamente a lo sumo 1% en peso. Dicha agua comprende cualquier tipo de agua, incluyendo agua libre, agua adsorbida y agua de cristalización.

En un caso donde la presente composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra en forma de polvo, el tamaño promedio de las partículas sólidas que componen a dicho polvo puede variar en amplios intervalos. Los polvos se pueden preparar, por ejemplo, a través de técnicas de secado por pulverización o a través de las llamadas

"rutas nontower" para la fabricación de polvos compactados, como se discute más adelante. En la presente memoria descriptiva, un "polvo" también cubre el "polvo aglomerado", que se hace mediante la aglomeración de un polvo, por ejemplo mediante la aplicación de la "ruta nontower" antes mencionada, como se discute más adelante. El tamaño promedio de las partículas de un polvo aglomerado es mayor a la del polvo a partir del cual se hizo. Así, dependiendo del método de preparación del polvo, el tamaño promedio de partícula del polvo preparado puede variar en gran medida.

Convencionalmente, el tamaño promedio de las partículas de los polvos puede variar de 25 a 5000 micrones. Además, en la presente invención, cuando la composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra en forma de polvo, puede tener un tamaño promedio de partícula de 25 a 5000 micrones, por ejemplo 200 a 1600 micrones. Adecuadamente, dicho polvo tiene un tamaño de partícula promedio de por lo menos 1 micrón, más adecuadamente de por lo menos 25 micrones, más adecuadamente de por lo menos 50 micrones, más adecuadamente de por lo menos 100 micrones, de la manera más adecuada, de por lo menos 200 micrones, y de máximo 10000 micrones, más adecuadamente de máximo 5000 micrones, más adecuadamente de máximo 3000 micrones, más adecuadamente de máximo 2000 micrones, más adecuadamente de máximo 1600 micrones.

En términos generales, los polvos pueden caracterizarse adicionalmente por la tasa de flujo y por la densidad aparente, que son propiedades relevantes en términos de almacenamiento y manipulación. Por ejemplo, en general, cuanto mayor es la densidad aparente del polvo, más bajos son los costos de transporte y almacenamiento del mismo.

Convencionalmente, la densidad aparente de los polvos puede variar de 100 a 1500 gramos/litro (g/l). Además, en la presente invención, cuando la composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra en forma de polvo, puede tener una densidad aparente de 100 a 1,500 g/l, por ejemplo de 500 a 900 g/l. Adecuadamente, dicho polvo tiene una densidad aparente que es de por lo menos 50 g/l, más adecuadamente de por lo menos 100 g/l, más adecuadamente de por lo menos 300 g/l, más adecuadamente de por lo menos 400 g/l, de la manera más adecuada, de por lo menos 500 g/l, y de máximo 2000 g/l, más adecuadamente a lo sumo 1500 g/l, más adecuadamente a lo sumo 1200 g/l, más adecuadamente a lo sumo 1000 g/l, de la manera más adecuada a lo sumo 900 g/l.

Agente alcalino

Es preferible que, adicionalmente al tensioactivo aniónico, la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención comprenda un agente alcalino. Tal y como se menciona arriba, la principal función de un agente alcalino en una composición de recuperación de hidrocarburos es reducir la retención o absorción de la roca.

En la presente memoria descriptiva, un "agente alcalino" hace referencia a una sal iónica básica de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, preferiblemente un metal alcalino, sal que es una base que se disuelve en agua dando una solución con un pH superior a 7. Los agentes alcalinos también son conocidos comúnmente como álcalis o agentes alcalinos.

En la modalidad preferida de la presente invención en donde se usa un agente alcalino además del tensioactivo aniónico, se puede usar cualquier agente alcalino conocido por el experto.

Un agente alcalino preferido que puede ser usado en la presente invención es un agente alcalino seleccionado de un grupo que consiste en sales de carbonato de metal alcalino, sales de bicarbonato de metal alcalino, sales de hidróxido de metal alcalino,

sales de silicato de metal alcalino y sales de fosfato de metal alcalino. El contra catión de metal alcalino en dichas sales pueden ser sodio, potasio, litio o cesio. Más preferiblemente, dicho contra catión es sodio o potasio, y más preferiblemente sodio.

En la presente memoria descriptiva, "silicato" cubre ortosilicatos, pirosilicatos, polisilicatos y metasilicatos. Preferiblemente, el silicato es un ortosilicato, tal como silicato de sodio, o un metasilicato, tal como metasilicato de sodio.

En la presente memoria descriptiva, "fosfato" cubre ortofosfatos, pirofosfatos, polifosfatos y metafosfatos. Preferiblemente, el fosfato es un polifosfato. Ejemplos adecuados de polifosfatos son los trifosfatos y fosfatos superiores, tales como el trifosfato pentasódico.

Más preferiblemente, el agente alcalino es un agente alcalino seleccionado de un grupo que consiste en sales de carbonato de metal alcalino, sales de bicarbonato de metal alcalino y sales de hidróxido de metal alcalino. Ejemplos adecuados de sales de hidróxido de metal alcalino son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Aún más preferiblemente, el agente alcalino es una sal de carbonato de metal alcalino o una sal de bicarbonato de metal alcalino. Ejemplos adecuados de sales de bicarbonato de metal alcalino son el bicarbonato de sodio y bicarbonato de potasio. Más preferiblemente, el agente alcalino es una sal de carbonato de metal alcalino, adecuadamente carbonato de sodio o carbonato de potasio.

Sal inorgánica

Es preferible que, adicionalmente al tensioactivo aniónico, la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención comprenda una sal inorgánica. La sal inorgánica puede disminuir la tensión interfacial entre los hidrocarburos a ser recuperados y el agua, tal y como se discute más adelante.

Adecuadamente, las sales inorgánicas que pueden ser usadas en la presente invención son seleccionadas del grupo que consiste en cloruros de metal alcalino, sulfatos de metal alcalino y carbonatos de metal alcalino, en donde el metal alcalino puede ser sodio o potasio. Se seleccionan sales inorgánicas preferidas específicas del grupo que consiste en cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, sulfato de sodio y carbonato de sodio.

Polímero

Es preferible que, además del tensioactivo aniónico, la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención comprenda un polímero.

Tal y como se menciona arriba, la función principal del polímero es aumentar la viscosidad. Es decir, el polímero debe ser un polímero que aumente la viscosidad. En particular, en la presente invención, el polímero debe aumentar la viscosidad del agua para un fluido acuoso en el que la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención, que comprende un tensioactivo aniónico y el polímero, haya sido disuelta, fluido acuoso que puede luego ser inyectado a una formación que contiene hidrocarburos. Para producción a partir de una formación que contiene hidrocarburos, puede ser mejorada tratando la formación que contiene hidrocarburos con un polímero que puede movilizar los hidrocarburos a uno o más pozos de producción. El polímero puede reducir la movilidad de la fase de agua, debido a la mayor viscosidad, en los poros de la formación que contiene hidrocarburos. La reducción de la movilidad del agua puede facilitar la movilización de los hidrocarburos por la formación que contiene hidrocarburos.

Los polímeros adecuados que realizan la antes mencionada función de aumentar la viscosidad en la recuperación mejorada de petróleo, para uso en la presente invención,

y las preparaciones de los mismos, son descritos en US6427268, US6439308, US5654261, US5284206, US5199490 y US5103909, así como en "Viscosity Study of Salt Tolerant Polímeros", Rashidi et al., Revista de Ciencias Aplicadas de Polímeros, volumen 117, páginas 1551-1557, 2010, cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia.

Los polímeros adecuados comercialmente disponibles para cEOR incluyen polímeros Flopaam[®], fabricado por SNF Floerger, CIBA[®] ALCOFLOOD[®] fabricado por Ciba Specialty Additives (Tarrytown, New York), Tramfloc[®] fabricado por Tramfloc Inc. (Tempe, Arizona) y HE[®] fabricados por Chevron Phillips Chemical Co. (The Woodlands, Texas). Un polímero adecuado específico comercialmente disponible en SNF Floerger es Flopaam[®] 3630, que es una poliacrilamida parcialmente hidrolizada.

La naturaleza del polímero no es relevante en la presente invención, siempre y cuando el polímero pueda aumentar la viscosidad. Es decir, el peso molecular del polímero debe ser lo suficientemente alto como para aumentar la viscosidad. Adecuadamente, el peso molecular del polímero es de por lo menos 1 millón de Daltons, más adecuadamente de por lo menos 2 millones de Daltons, de la manera más adecuada de por lo menos 4 millones de Daltons. El peso molecular máximo del polímero no es esencial. Adecuadamente, el peso molecular del polímero es de máximo 30 millones de Daltons, más adecuadamente de máximo 25 millones de Daltons.

Adicionalmente, el polímero puede ser un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. Por otro lado, el polímero puede ser un polímero sintético o un biopolímero o un derivado de un biopolímero. Ejemplos de biopolímeros o derivados de biopolímeros adecuados incluyen goma de xantano, goma guar y carboximetilcelulosa.

Un monómero adecuado para el polímero, de manera adecuada un polímero sintético, es un monómero etilénicamente insaturado de fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en donde por lo menos uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es un sustituyente que contiene una fracción seleccionada del grupo que consiste en $C(=O)NH_2$, $-C(=O)OH$, $-C(=O)OR$, en donde R es un grupo alquilo C_6-C_{18} ramificado o lineal, $-OH$, pirrolidona y $-SO_3H$ (ácido sulfónico), y el o los sustituyentes restantes, en su caso, son seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, preferiblemente alquilo C_1-C_4 , más preferiblemente metilo. Más preferiblemente, dicho(s) sustituyente(s) restante(s), en su caso, es (son) hidrógeno. Adecuadamente, se utiliza un polímero que se hace de dicho monómero etilénicamente insaturado.

Ejemplos adecuados del monómero etilénicamente insaturado tal y como se define arriba, son acrilamida, ácido acrílico, acrilato de laurilo, alcohol vinílico, vinilpirrolidona, y ácido estirenosulfónico y ácido sulfónico 2-acrilamido-2-metilpropano. Ejemplos adecuados de homopolímeros etilénicos que están hechos de tales monómeros etilénicamente insaturados son poliacrilamida, poliacrilato, acrilato de polilauril, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, y sulfonato de poliestireno y poli(sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano). Para estos polímeros, el contra catión para la fracción $-C(=O)O^-$ (en el caso del poliacrilato) y para la fracción de sulfonato puede ser un catión de metal alcalino, como un ion de sodio, o un ion de amonio.

Tal y como se menciona arriba, también se pueden usar los copolímeros o terpolímeros. Ejemplos de copolímeros etilénicos adecuados incluyen copolímeros de ácido acrílico y acrilamida, ácido acrílico y acrilato de laurilo y lauril acrilato y acrilamida.

Preferiblemente, el polímero que puede ser usado en la presente invención es una poliacrilamida, más preferiblemente una poliacrilamida parcialmente hidrolizada. Una poliacrilamida parcialmente hidrolizada contiene unidades de repetición de tanto $-[CH_2-CHC(=O)NH_2]-$ y $-[CH_2-CHC(=O)O^-M^+]-$ en donde M^+ puede ser un catión de metal alcalino, tal como un ion de sodio, o un ion de amonio. La extensión de la hidrólisis no es

esencial y puede variar dentro de amplios intervalos. Por ejemplo, 1 a 99 moles%, o 5 a 95 moles%, o 10 a 90 moles%, adecuadamente 15 a 40 moles%, más adecuadamente 20 a 35 moles%, de la poliacrilamida puede ser hidrolizado.

Combinaciones de tensioactivo aniónico, agente alcalino y/o polímero.

Tal y como se describe anteriormente, la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención debe comprender un tensioactivo aniónico. Adicionalmente, la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención puede comprender un agente alcalino, tal y como se describe arriba. Por otro lado, puede comprender un polímero, tal y como se describe arriba. También puede comprender una sal inorgánica, tal y como se describe arriba.

En la presente invención está prevista cualquier combinación del tensioactivo aniónico con los compuestos arriba mencionados. La composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención puede, entonces, comprender: el tensioactivo aniónico y un agente alcalino, o el tensioactivo aniónico y un polímero, o el tensioactivo aniónico y una sal inorgánica, o el tensioactivo aniónico, un agente alcalino y un polímero, o el tensioactivo aniónico, un agente alcalino y una sal inorgánica, o el tensioactivo aniónico, un polímero y una sal inorgánica, o el tensioactivo aniónico, un agente alcalino, un polímero y una sal inorgánica. Preferiblemente, la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención comprende el tensioactivo aniónico y un agente alcalino. Más preferiblemente, la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención comprende el tensioactivo aniónico, un agente alcalino y un polímero.

En la presente invención, en caso de usarse un agente alcalino, la relación en peso entre el agente alcalino y el tensioactivo aniónico es preferiblemente de 1:1 a 10:1, más preferiblemente 2:1 a 8:1, más preferiblemente 2:1 a 5:1, lo más preferible 3:1 a 4:1.

Adicionalmente, en la presente invención, en caso de usarse un polímero, la relación en peso entre el tensioactivo aniónico y el polímero es preferiblemente de 0.5:1 a 15:1, más preferiblemente 0.5:1 a 10:1, más preferiblemente 0.5:1 a 8:1, más preferiblemente 0.5:1 a 6:1, más preferiblemente 1:1 a 4:1, lo más preferible 1:1 a 3:1.

Por otro lado, en la presente invención, en caso de usarse un agente alcalino y un polímero, la relación en peso entre el agente alcalino y el polímero es preferiblemente de 1:1 a 40:1, más preferiblemente 1:1 a 35:1, más preferiblemente 1:1 a 30:1, más preferiblemente 1:1 a 25:1, más preferiblemente 2:1 a 20:1, lo más preferible 3:1 a 18:1.

Por lo general, las relaciones en peso antes mencionadas pueden ser afinadas en función de las condiciones específicas de una formación específica que contiene hidrocarburos. De manera más específica la cantidad de polímeros en relación a la cantidad de tensioactivo aniónico o a la cantidad de agente alcalino (de haberla) puede variar dentro de amplios intervalos.

Preparación de la composición de recuperación de hidrocarburos

La presente invención también hace referencia a cualquiera de los procesos descritos a continuación para preparar la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención.

La composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención puede ser preparada por cualquier método conocido por el experto. Dicha composición sólida puede ser preparada a partir de una composición que contenga agua y el tensioactivo aniónico retirando el agua. Es decir, la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención puede ser preparada mediante un proceso que incluye proporcionar una mezcla acuosa que comprende un tensioactivo aniónico; retirar

el agua de la mezcla acuosa; y recuperar el sólido que comprende el tensioactivo aniónico. En la presente memoria descriptiva, el término "mezcla" cubre tanto las soluciones y las suspensiones (es decir, las dispersiones).

En dicho proceso, la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico puede ser suministrada como la mezcla de productos que resulta de la preparación del tensioactivo aniónico después de la neutralización e hidrólisis, tal y como se describió anteriormente. Adicionalmente, en dicho proceso, la eliminación del agua puede efectuarse mediante calentamiento de la mezcla acuosa bajo condiciones de temperatura y de presión en donde se evapora el agua, después de lo cual el sólido que comprende el tensioactivo aniónico, puede ser recuperado. Un evaporador que puede ser utilizado adecuadamente es un evaporador de película barrida.

En caso de que la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención también comprenda un agente alcalino y/o un polímero como se describe arriba, entonces en dicho proceso también se puede proporcionar una mezcla acuosa que comprende el agente alcalino y/o una mezcla acuosa que comprende el polímero, en donde la(s) última(s) mezcla(s) se mezcla(n) a continuación con la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico. Como alternativa, se puede añadir dicho agente alcalino y/o polímero a la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico, sin ser parte de una(s) mezcla(s) acuosa(s) separada(s).

En un caso donde la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención está en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y también un agente alcalino y/o un polímero tal y como se describe arriba, tal polvo se puede hacer por cualquier método conocido por el experto en la materia, incluyendo métodos conocidos para la fabricación de detergentes en polvo. Métodos adecuados se describen en "Powdered Detergents", Surfactant Science Series, volumen 71, editado por M.S. Showell, 1998, Marcel Dekker Inc., en particular en el Capítulo 2 del mismo, titulado "Compact Powdered Detergent Process Technologies", páginas 21-42, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. Los polvos detergentes solían hacerse mediante técnicas de secado por aspersión, pero hoy en días se prefiere el uso de dispositivos de mezcla especializados para preparar polvos detergentes compactos. Por ejemplo, en la presente invención, puede usarse el "Ballestra Kettemixer" para hacer la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención en un caso en donde está en forma de un polvo, tal y como se demuestra en los siguientes Ejemplos. Dicho "Ballestra Kettemixer" se usa normalmente como mezclador en la llamada "ruta nontower" para la fabricación de detergentes en polvo compactos. También se hace referencia a dicha referencia bibliográfica, en particular la página 36 referente a la aglomeración de tensioactivos.

Un método adecuado adicional para preparar la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención cuando se encuentra en la forma de dicho polvo, se describe en US5108646, cuya descripción se incorpora a la presente por referencia. En particular, el método revelado en el pasaje de la columna 9, línea 65 a la columna 10, línea 35 de US5108646, para fabricar un polvo aglomerado a partir de un constructor y un aglutinante, es un método adecuado para preparar dicha composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención.

En un caso donde la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención está en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y un agente alcalino tal y como se describe arriba, dicho polvo se puede preparar mediante un proceso que comprende proporcionar una mezcla acuosa que comprende un tensioactivo aniónico; mezclar la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico con un polvo que comprende un agente alcalino; retirar el agua de la mezcla acuosa

resultante que comprende el tensioactivo aniónico y agente alcalino; y recuperar un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y agente alcalino.

En un caso donde la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención está en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y un polímero tal y como se describe arriba, dicho polvo se puede preparar mediante un proceso que comprende proporcionar una mezcla acuosa que comprende tensioactivo aniónico; mezclar la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico con un polvo que comprende un polímero; retirar el agua de la mezcla acuosa resultante que comprende el tensioactivo aniónico y polímero; y recuperar un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y polímero.

En un caso donde la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención está en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico, un agente alcalino tal y como se describe arriba y un polímero tal y como se describe arriba, dicho polvo se puede preparar mediante un proceso que comprende proporcionar una mezcla acuosa que comprende un tensioactivo aniónico; mezclar la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico con un polvo que comprende un agente alcalino y con un polvo que comprende un polímero; retirar agua de la mezcla acuosa resultante que comprende el tensioactivo aniónico, agente alcalino y polímero; y recuperar un polvo que comprende el tensioactivo aniónico, agente alcalino y polímero.

En un caso donde la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención está en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico, un agente alcalino tal y como se describe arriba y un polímero tal y como se describe arriba, dicho polvo preferiblemente no es preparado mezclando los tres componentes simultáneamente, como en el proceso mencionado arriba, pero consecutivamente, tal y como se discute más adelante.

Preferiblemente, dicho polvo es preparado mediante un proceso que comprende mezclar un polvo que comprende un agente alcalino con un polvo que comprende un polímero; recuperar un polvo que comprende el agente alcalino y polímero; proporcionar una mezcla acuosa que comprende un tensioactivo aniónico; mezclar el polvo que comprende el agente alcalino y polímero con la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico; retirar el agua de la mezcla acuosa resultante que comprende el tensioactivo aniónico, agente alcalino y polímero; y recuperar un polvo que comprende el tensioactivo aniónico, agente alcalino y polímero.

Más preferiblemente, dicho polvo es preparado mediante un proceso que comprende proporcionar una mezcla acuosa que comprende un tensioactivo aniónico; mezclar la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico con un polvo que comprende un agente alcalino; retirar el agua de la mezcla acuosa resultante que comprende el tensioactivo aniónico y el agente alcalino; recuperar un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y agente alcalino; mezclar el polvo que comprende el tensioactivo aniónico y agente alcalino con un polvo que comprende un polímero; y recuperar un polvo que comprende el tensioactivo aniónico, agente alcalino y polímero.

Sorprendentemente, en los siguientes Ejemplos se muestra que el tiempo de disolución (en agua) para un polvo que comprende el tensioactivo aniónico, agente alcalino y polímero es significativamente más corto cuando se ha preparado en un proceso en donde primero se prepara un polvo que comprende un tensioactivo aniónico y agente alcalino y solo entonces se agrega polímero a dicho polvo, tal y como se describe arriba, comparado con un caso en el que el polvo se ha preparado en un proceso en donde primero se prepara un polvo que comprende agente alcalino y polímero, después de lo cual se agrega tensioactivo aniónico a ese polvo, como también se describe arriba.

En un caso donde la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención está en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y una sal inorgánica tal y como se describe arriba, y posiblemente un agente alcalino tal y como se describe arriba y/o un polímero tal y como se describe arriba, se pueden aplicar métodos de preparación para obtener dichos polvos, que son similares a los procesos arriba descritos. Por ejemplo, un polvo que comprende una sal inorgánica puede ser mezclado con una mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico. O, en caso que la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención también comprenda un agente alcalino y/o un polímero, un polvo que comprende una sal inorgánica puede ser mezclado con un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y un agente alcalino y/o un polímero en donde este último polvo puede haber sido preparado aplicando uno de los procesos descritos anteriormente. O, dicha composición puede haber sido preparada mediante la mezcla de un polvo que comprende una sal inorgánica con una mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico, simultáneamente con o seguido de la mezcla con un polvo que comprende un agente alcalino y/o un polvo que comprende un polímero.

En el caso que en los antes mencionados procesos para preparar la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención en forma de un polvo se use un polvo que comprende un agente alcalino y/o un polvo que comprende un polímero y/o un polvo que comprende una sal inorgánica, dicho polvo de agente alcalino, polvo de polímero y polvo de sal inorgánica pueden tener un promedio de tamaño de partícula y densidad aparente dentro de los mismos rangos descritos anteriormente en relación a la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención cuando está en forma de polvo.

En los procesos antes mencionados para preparar la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y también un agente alcalino y/o un polímero y/o una sal inorgánica, la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico se puede proporcionar como la mezcla de productos resultante de la preparación del tensioactivo aniónico después de la neutralización e hidrólisis en donde ha tenido lugar la eliminación parcial del agua. Preferiblemente, la mezcla acuosa que se va a proporcionar comprende el tensioactivo aniónico en una cantidad de 50 a 90% en peso, más preferiblemente de 55 a 85% en peso, lo más preferible de 60 a 80% en peso, y agua en una cantidad de 2 a 20% en peso, más preferiblemente de 5 a 15% en peso, y lo más preferible de 8 a 12% en peso.

En el caso en que, en los procesos antes mencionados para preparar la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención en forma de un polvo, se use un polvo que comprende un agente alcalino, dicho polvo de agente alcalino puede ser un polvo de un agente alcalino anhidro o un polvo de un hidrato de un agente alcalino. Preferiblemente, el polvo de agente alcalino es un polvo de un agente alcalino anhidro. Una sal anhidra no contiene agua de cristalización, mientras que un hidrato de una sal sí contiene agua de cristalización. Por ejemplo, un polvo de agente alcalino (anhidro) libre de agua de cristalización adecuado es un polvo de carbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3.0\text{aq}$) anhidro.

Sorprendentemente, se encontró que los polvos de agente alcalino como los polvos de agente alcalino antes descritos, especialmente cuando dichos polvos son anhidros, también son útiles para hacer la presente composición sólida de recuperación de hidrocarburos que comprende un tensioactivo aniónico cuando esta última composición está en forma de polvo. Es decir, dicho polvo de agente alcalino es útil, sorprendentemente, tanto para hacer un polvo que contiene un tensioactivo aniónico de la presente invención y luego, como agente alcalino disuelto, para reducir la retención o

absorción de la roca cuando este último polvo es utilizado en la recuperación de hidrocarburos al disolver ese polvo en el fluido que finalmente se inyecta en una formación que contiene hidrocarburos.

Adicionalmente, en los antes mencionados procesos para preparar la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y también un agente alcalino y/o un polímero y/o una sal inorgánica, el retiro del agua puede llevarse a cabo adecuadamente mediante el uso de un secador de lecho fluido, por ejemplo un secador de lecho fluido vibrante. No necesariamente toda el agua originalmente presente en la mezcla acuosa que comprende el tensioactivo aniónico debe ser retirada. Parte del agua puede quedarse en el polvo en forma de agua de cristalización y/o agua adsorbida.

Además de los antes mencionados procesos para preparar la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención en forma de un polvo que comprende el tensioactivo aniónico y también un agente alcalino y/o un polímero y/o una sal inorgánica, la presente invención también hace referencia a la composición sólida de recuperación de hidrocarburos que se pueden obtener aplicando dichos procesos.

Artículo moldeado

Adicionalmente, la presente invención hace referencia a un artículo moldeado que comprende la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención tal y como se describe arriba. Tal y como se describe arriba, la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención comprende un tensioactivo aniónico y se encuentra en estado sólido. Por ejemplo, la manera en que la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención ha sido preparada puede ser tal que se genere un polvo, en cuyo caso dicha composición de recuperación de hidrocarburos está en forma de polvo, como también se describe arriba.

En la presente memoria descriptiva, "artículo formado que comprende la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención" significa el artículo que es el producto obtenido mediante la formación de la composición sólida de la recuperación de hidrocarburos de la presente invención, composición que puede ser un polvo tal y como se describe arriba. En este contexto "moldear" significa realizar cualquier acción sobre dicha composición sólida, que puede ser un polvo, que resulta en una forma diferente de la composición sólida. Un método de moldeo común es compactar un producto sólido, como un polvo, en artículos con formas específicas, como comprimidos, pastillas y gránulos. Se pueden agregar auxiliares, tales como aglutinantes, antes o durante el moldeo para mejorar el proceso de moldeo.

Por otro lado, la presente invención hace referencia a un proceso para preparar un artículo moldeado que comprende una composición de recuperación de hidrocarburos, dicho proceso que comprende preparar una composición de recuperación de hidrocarburos conforme a cualquiera de los procesos tal y como se describe arriba; y hacer de la composición un artículo moldeado.

Recuperación de petróleo: tratamiento de una formación que contiene hidrocarburos con la composición de recuperación de hidrocarburos

Adicionalmente, la presente invención hace referencia a un proceso para tratar una formación que contiene hidrocarburos que comprende los pasos de

a) transportar la composición de recuperación de hidrocarburos o el artículo moldeado tal y como se describe arriba al lugar de la formación que contiene hidrocarburos;

b) disolver la composición de recuperación de hidrocarburos o el artículo moldeado en agua, formando así un fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos;

c) suministrar el fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos a por lo menos una porción de la formación que contiene hidrocarburos; y

d) permitir que la composición de recuperación de hidrocarburos interactúe con los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos.

En el paso b) del proceso para tratar una formación que contiene hidrocarburos de la presente invención, se lleva a cabo la disolución en agua, formando de ese modo un fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos, fluido que puede ser inyectado en la formación que contiene hidrocarburos, es decir, un fluido inyectable. El agua utilizada se origina adecuadamente a partir de la formación de la cual se van a recuperar los hidrocarburos. Preferiblemente, dicha agua es de salmuera, que es una sal (por ejemplo NaCl) que contiene solución acuosa.

La cantidad del tensioactivo aniónico en dicho fluido inyectable puede ser de 0,05 a 2% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso, y lo más preferible de 0,2 a 0,5% en peso. La cantidad de agente alcalino (de haberlo), tal y como se describe arriba en dicho fluido inyectable puede ser de 0,15 a 6% en peso, preferiblemente de 0,3 a 4,5% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 3,0% en peso, y lo más preferible de 0,6 a 1,5% en peso. La cantidad de polímero (de haberlo) tal y como se describe arriba en dicho fluido inyectable puede ser de 0,05 a 2% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso, y lo más preferible de 0,2 a 0,5% en peso.

En la presente invención, la temperatura dentro de la formación que contiene hidrocarburos puede ser entre 10 °C y 150 °C, opcionalmente entre 30 °C y 90 °C. Adicionalmente, en la presente invención, la salinidad del agua procedente de la formación que contiene hidrocarburos puede ser entre 0,5% y 20% o entre 0,5% y 10% o entre 1% y 6%.

Los hidrocarburos pueden ser producidos a partir de formaciones que contienen hidrocarburos a través de pozos que penetran en tales formaciones. Los "hidrocarburos" se definen generalmente como moléculas formadas principalmente de átomos de carbono e hidrógeno como el gas natural y el petróleo. Los hidrocarburos también pueden incluir otros elementos, tales como halógenos, elementos metálicos, nitrógeno, oxígeno y/o azufre. Los hidrocarburos derivados de una formación que contiene hidrocarburos pueden incluir kerógeno, betún, pirobetún, asfaltenos, aceites o combinaciones de los mismos. Los hidrocarburos pueden estar ubicados dentro de o adyacentes a las matrices minerales dentro de la tierra. Las matrices pueden incluir roca sedimentaria, arenas, silicilitos, carbonatos, diatomitas y otros medios porosos.

Una "formación que contiene hidrocarburos" puede incluir una o más capas que contienen hidrocarburos, una o más capas que no contienen hidrocarburos, un estrato de sobrecarga y/o estrato de carga subyacente. Un estrato de sobrecarga y/o estrato de carga subyacente incluye uno o más tipos diferentes de materiales impermeables. Por ejemplo, un estrato de sobrecarga y/o estrato de carga subyacente puede incluir roca, pizarra, lutita, o carbonato impermeable (es decir, un carbonato impermeable sin hidrocarburos). Por ejemplo, un estrato de carga subyacente puede contener pizarra o lutita. En algunos casos, el estrato de sobrecarga y/o estrato de carga subyacente puede ser algo permeable. Por ejemplo, un estrato de carga subyacente puede estar compuesto de un mineral permeable tales como piedra arenisca o piedra caliza. Por lo menos una

porción de una formación que contiene hidrocarburos puede existir a menos de o más de 1000 pies (305 metros) bajo la superficie de la tierra.

Las propiedades de una formación que contiene hidrocarburos puede afectar la manera en que fluyen los hidrocarburos por un estrato de sobrecarga y/o estrato de carga subyacente hacia uno o más pozos de producción. Las propiedades incluyen porosidad, permeabilidad, distribución de tamaño de poro, área de superficie, salinidad o temperatura de la formación. Las propiedades de los estratos de sobrecarga y/o estratos de carga subyacente en combinación con las propiedades de los hidrocarburos, características (estáticas) de presión capilar y características de permeabilidad relativa (flujo) pueden afectar la movilización de hidrocarburos a través de la formación que contiene hidrocarburos.

Pueden existir fluidos (por ejemplo gas, agua, hidrocarburos o combinaciones de los mismos) de diferentes densidades en una formación que contiene hidrocarburos. Una mezcla de fluidos en la formación que contiene hidrocarburos puede formar capas entre un estrato de carga subyacente y un estrato de sobrecarga de acuerdo con la densidad del fluido. El gas puede formar una capa superior, los hidrocarburos pueden formar una capa intermedia y el agua puede formar una capa inferior en la formación que contiene hidrocarburos. Los fluidos pueden estar presentes en la formación que contiene hidrocarburos en diversas cantidades. Las interacciones entre los fluidos en la formación pueden crear interfaces o fronteras entre los fluidos. Las interfaces o límites entre los fluidos y la formación se pueden crear a través de interacciones entre los fluidos y la formación. Normalmente, los gases no forman límites con otros fluidos en una formación que contiene hidrocarburos. Un primer límite se puede formar entre una capa de agua y un estrato de carga subyacente. Un segundo límite se puede formar entre una capa de agua y una capa de hidrocarburo. Un tercer límite se puede formar entre hidrocarburos de diferentes densidades en una formación que contiene hidrocarburos.

La producción de fluidos puede perturbar la interacción entre fluidos y entre fluidos y los estratos de sobrecarga/estratos de carga subyacente. A medida que los fluidos son retirados de la formación que contiene hidrocarburos, las diferentes capas de fluido se pueden mezclar y formar capas de fluido mixtas. Los fluidos mezclados pueden tener diferentes interacciones en los límites de fluido. Dependiendo de las interacciones en los límites de los fluidos mezclados, la producción de hidrocarburos puede resultar difícil.

La cuantificación de la energía necesaria para las interacciones (por ejemplo la mezcla) entre los fluidos dentro de una formación en una interfaz puede ser difícil de medir. La cuantificación de los niveles de energía en una interfaz entre los fluidos puede ser determinada por técnicas generalmente conocidas (por ejemplo tensiómetro de gota giratoria). Los requisitos de energía de interacción en una interfaz pueden denominarse tensión interfacial. La "tensión interfacial", de la manera usada aquí, hace referencia a una energía libre superficial que existe entre dos o más fluidos que exhiben un límite. Un valor de tensión interfacial alto (por ejemplo superior a 10 dinas/cm) puede indicar la incapacidad de un fluido de mezclarse con un segundo fluido para formar una emulsión fluida. Tal y como se usa aquí, una "emulsión" hace referencia a una dispersión de un fluido inmiscible en un segundo fluido mediante la adición de un compuesto que reduce la tensión interfacial entre los fluidos para lograr estabilidad. La incapacidad de los fluidos de mezclarse puede ser debido a una alta energía de interacción superficial entre los dos fluidos. Un valor de tensión interfacial bajo (por ejemplo inferior a 1 dina/cm) puede indicar una menor interacción superficial entre los dos fluidos inmiscibles. Una energía de interacción de superficie inferior entre dos fluidos inmiscibles puede resultar en la mezcla de los dos fluidos para formar una emulsión. Los fluidos con valores bajos de tensión interfacial pueden ser movilizados hacia una perforación de pozo debido a la reducción de

las fuerzas capilares y posteriormente producidos a partir de una formación que contiene hidrocarburos.

El agua en una formación que contiene hidrocarburos puede contener minerales (por ejemplo minerales que contienen bario, calcio o magnesio) y sales minerales (por ejemplo cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio). La salinidad del agua y/o la dureza del agua de agua en una formación puede afectar la recuperación de hidrocarburos en una formación que contiene hidrocarburos. La "salinidad", tal y como se usa aquí, hace referencia a una cantidad de sólidos disueltos en agua. La "dureza del agua", tal y como se usa aquí, hace referencia a una concentración de iones multivalentes (por ejemplo calcio, magnesio) en el agua. La salinidad y dureza del agua pueden ser determinadas por medio de métodos generalmente conocidos (por ejemplo la conductividad, valoración). El "agua de alta salinidad", tal y como se usa aquí, hace referencia a agua que tiene más de 30000 ppm de sólidos disueltos totales a base de cloruro de sodio. A medida que aumenta la salinidad del agua en una formación que contiene hidrocarburos, pueden aumentar las tensiones interfaciales entre los hidrocarburos y el agua y los fluidos pueden volverse más difíciles de producir.

El agua de baja salinidad en una formación que contiene hidrocarburos puede mejorar la producción de hidrocarburos de una formación que contiene hidrocarburos. Los hidrocarburos y el agua de baja salinidad pueden formar una emulsión bien dispersada debido a la baja tensión interfacial entre el agua de baja salinidad y los hidrocarburos. La producción de una emulsión fluible (por ejemplo una mezcla entre hidrocarburos/agua) a partir de una formación que contiene hidrocarburos puede ser económicamente más viable para un productor. El "agua de baja salinidad", tal y como se usa aquí, hace referencia a la salinidad del agua en una formación que contiene hidrocarburos que es inferior a 20000 ppm de sólidos disueltos totales a base de cloruro de sodio. Las formaciones que contienen hidrocarburos pueden incluir agua con una salinidad inferior a 13000 ppm.

Inicialmente, la presión y temperatura de formación natural en una formación que contiene hidrocarburos puede ser suficiente para hacer que los hidrocarburos fluyan dentro de los pozos y hacia la superficie. A medida que se producen los hidrocarburos a partir de una formación que contiene hidrocarburos, pueden disminuir las presiones y/o temperaturas dentro de la formación. Se pueden emplear varias formas de extracción artificial (por ejemplo bombas, inyección de gas) y/o calentamiento para continuar con la producción de hidrocarburos de la formación que contiene hidrocarburos.

La movilización de hidrocarburos residuales retenidos en una formación que contiene hidrocarburos puede ser difícil debido a la viscosidad de los hidrocarburos y los efectos capilares de los fluidos en los poros de la formación que contiene hidrocarburos. Las "fuerzas capilares", tal y como se usan aquí, hacen referencia a las fuerzas de atracción entre los fluidos y por lo menos una porción de la formación que contiene hidrocarburos. Las fuerzas capilares se pueden superar aumentando las presiones dentro de una formación que contiene hidrocarburos. Las fuerzas capilares también se pueden superar reduciendo la tensión interfacial entre fluidos en una formación que contiene hidrocarburos. La capacidad de reducir las fuerzas capilares en una formación que contiene hidrocarburos puede depender de un número de factores, incluyendo la temperatura de la formación que contiene hidrocarburos, la salinidad del agua en la formación que contiene hidrocarburos, y la composición de los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos.

A medida que disminuyen las tasas de producción, se pueden emplear métodos adicionales para hacer más económicamente viable a una formación que contiene hidrocarburos. Los métodos pueden incluir la adición de fuentes de agua (por ejemplo salmuera, vapor), gases, polímeros, monómeros o cualquier combinación de los mismos a

la formación que contiene hidrocarburos para aumentar la movilización de los hidrocarburos.

Una formación que contiene hidrocarburos, por tanto, también puede ser tratada con la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención, que comprende un tensioactivo aniónico, tal y como se describe arriba. La interacción de dicha composición de recuperación de hidrocarburos con los hidrocarburos puede reducir la tensión interfacial de los hidrocarburos con uno o más fluidos en la formación que contiene hidrocarburos. Se puede reducir la tensión interfacial entre los hidrocarburos y un estrato de sobrecarga/estrato de carga subyacente de una formación que contiene hidrocarburos. La reducción de la tensión interfacial puede permitir que por lo menos una porción de los hidrocarburos se movilice por la formación que contiene hidrocarburos.

La capacidad de la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención, que comprende un tensioactivo aniónico, de reducir la tensión interfacial de una mezcla de hidrocarburos y fluidos se puede evaluar usando técnicas conocidas. El valor de tensión interfacial para una mezcla de hidrocarburos y agua puede ser determinado usando un tensiómetro de gota giratoria. Se puede añadir una cantidad de la solución acuosa que comprende la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención a la mezcla de hidrocarburos/agua y se puede determinar el valor de tensión interfacial para el fluido resultante.

Se puede proporcionar un fluido acuoso que comprende la composición sólida de recuperación de hidrocarburos de la presente invención (por ejemplo por inyección) en la formación que contiene hidrocarburos 100 a través de un pozo de inyección 110, tal y como se ilustra en la Figura 2. La formación que contiene hidrocarburos 100 puede incluir un estrato de sobrecarga 120, una capa de hidrocarburos 130, y un estrato de carga subyacente 140. El pozo de inyección 110 puede incluir aberturas 112 que permiten que los fluidos fluyan a través de la formación que contiene hidrocarburos 100 a varios niveles de profundidad. La capa de hidrocarburos 130 puede estar a menos de 1000 pies (305 metros) por debajo de la superficie de la tierra. Puede encontrarse agua de baja salinidad en la formación que contiene hidrocarburos 100.

La composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención puede interactuar con por lo menos una porción de los hidrocarburos en la capa de hidrocarburos 130. La interacción de la composición de recuperación de hidrocarburos con la capa de hidrocarburos 130 puede reducir por lo menos una porción de la tensión interfacial entre diferentes hidrocarburos. La composición de recuperación de hidrocarburos también puede reducir por lo menos una porción de la tensión interfacial entre uno o más fluidos (por ejemplo agua, hidrocarburos) en la formación y el estrato de carga subyacente 140, uno o más fluidos en la formación y el estrato de sobrecarga 120 o combinaciones de los mismos.

La composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención puede interactuar con por lo menos una porción de hidrocarburos y por lo menos una porción de uno o más fluidos en la formación para reducir por lo menos una porción de la tensión interfacial entre los hidrocarburos y uno o más fluidos. La reducción de la tensión interfacial puede permitir que por lo menos una porción de los hidrocarburos forme una emulsión con por lo menos una porción de uno o más fluidos en la formación. El valor de tensión interfacial entre los hidrocarburos y uno o más fluidos adicionales puede ser alterado por la composición de recuperación de hidrocarburos a un valor de menos de 0,1 dina/cm o menos de 0,05 dina/cm o menos de 0,001 dina/cm.

Por lo menos una porción de la composición de recuperación de hidrocarburos/hidrocarburo/mezcla de fluidos puede ser movilizada hacia el pozo de producción 150. Los productos obtenidos del pozo de producción 150 pueden incluir

componentes de la composición de recuperación de hidrocarburos, metano, monóxido de carbono, agua, hidrocarburos, amoníaco, asfaltenos o combinaciones de los mismos. La producción de hidrocarburos a partir de la formación que contiene hidrocarburos 100 se puede aumentar en más del 50% después de añadir la presente composición de recuperación de hidrocarburos a la formación que contiene hidrocarburos.

Un fluido acuoso, en donde se disuelve la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención, también puede ser inyectado en la formación que contiene hidrocarburos 100 por un pozo de inyección 110 según se ilustra en la Figura 3. La interacción de la composición de recuperación de hidrocarburos con los hidrocarburos en la formación puede reducir por lo menos una porción de la tensión interfacial entre los hidrocarburos y estrato de carga subyacente 140. La reducción de por lo menos una porción de la tensión interfacial puede movilizar por lo menos una porción de hidrocarburos a una sección seleccionada 160 en una formación que contiene hidrocarburos 100 para formar un yacimiento de hidrocarburos 170. Por lo menos una porción de los hidrocarburos se puede producir del yacimiento de hidrocarburos 170 en la sección seleccionada de la formación que contiene hidrocarburos 100.

En ciertas circunstancias puede resultar beneficioso que un fluido acuoso, en donde se disuelve la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención, contenga una sal inorgánica, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, sulfato de sodio o carbonato de sodio. Dicha sal inorgánica puede ser añadida aparte de la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención o, tal y como se discute arriba, puede ser incluida en la composición de recuperación de hidrocarburos de la presente invención antes de disolverse en agua. Añadir la sal inorgánica puede ayudar a la dispersión del fluido a través de una mezcla de hidrocarburos/agua. Esta dispersión mejorada puede disminuir las interacciones entre el hidrocarburo y la interfaz de agua. La interacción disminuida puede reducir la tensión interfacial de la mezcla y proporcionar un fluido con mayor movilidad. La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

1. Químicos utilizados en los ejemplos

En los Ejemplos, se prepararon polvos que comprendían un tensioactivo aniónico y un agente alcalino y, en algunos casos, un polímero.

1.1 Tensioactivo aniónico

En los Ejemplos, el tensioactivo aniónico utilizado era un sulfonato de olefina interna (IOS). En adelante, este tensioactivo también se abrevia como S. El IOS fue usado en forma de un IOS que contiene una mezcla acuosa. Varios IOS fueron utilizados en los Ejemplos: C15-C18 IOS, C19-C23 IOS, C20-C24 IOS y C24-C28 IOS.

El tensioactivo IOS 20-24 (o C20-C24 IOS) se originó de una mezcla de olefinas internas C20-24 que era una mezcla de olefinas solo de número par de átomos de carbono y con un número promedio de carbonos de aproximadamente 20,6. Menos de 3% del total de las olefinas internas eran C18 y olefinas internas inferiores, 70% eran C20, 22% eran C22, 4% eran C24 y menos de 1% eran C26 y superiores. 96% de las olefinas internas tenían de 20 a 24 átomos de carbono.

El tensioactivo IOS 15-18 (o C15-C18 IOS) se originó de una mezcla de olefinas internas C15-18 que era una mezcla de olefinas de número par e impar de átomos de carbono y con un número promedio de carbonos de aproximadamente 16,6. La olefina de C14 e inferior era de 1% del total, C15 era 20%, C16 era 27%, C17 era 26%, C18 era

21% y C19 y superior fue de menos del 6%. 94% de las olefinas internas tenían de 15 a 18 átomos de carbono.

El tensioactivo IOS 19-23 (o C19-C23 IOS) se originó de una mezcla de olefinas internas C19-C23 que era una mezcla de olefinas de número par e impar de átomos de carbono y con un número promedio de carbonos de aproximadamente 21,1. Menos del 13,4% de las olefinas internas eran C18 y olefinas internas inferiores, 10,5% eran C19, 15,1% eran C20, 15,4% eran C21, 13,7% eran C22, 10,5% eran C23 y menos de 21,4% eran C24 y superior. 65% de las olefinas internas tenían de 19 a 23 átomos de carbono.

El tensioactivo IOS 24-28 (o C24-C28 IOS) se originó de una mezcla de olefinas internas C24-C28 que era una mezcla de olefinas de número par e impar de átomos de carbono y con un número promedio de carbonos de aproximadamente 27,0. Menos del 14,9% de las olefinas internas eran C23 y olefinas internas inferiores, 7,6% eran C24, 9,0% eran C25, 10,2% eran C26, 10,4% eran C27, 9,8% eran C28 y menos del 38,1% eran C29 y superior. 47% de las olefinas internas tenían de 20 a 24 átomos de carbono.

Todos los cuatro tensioactivos aniónicos eran sales de sodio. En la siguiente tabla se mencionan otras propiedades.

	IOS 20-24	IOS 15-18	IOS 19-23	IOS 24-28
<i>Propiedades de las olefinas usadas en la preparación del IOS</i>				
Promedio ponderado de número de carbonos	20,6	16,6	21,1	27,0
Promedio ponderado de número de ramas	n.d.	n.d.	0,9	2,4
Proporción en peso lineal:ramificado	91:9	94:6	77:23	80:20
Promedio ponderado de peso molecular (g/mole)				
<i>Composición del IOS</i>	287	232	295	378
Hidroxialcano sulfonato (%)	77	81	65	43
Alqueno sulfonato (%)	21	18	33	56
Di-sulfonato (%)	2	<1	2	1
<i>Mezcla acuosa que contiene la composición de IOS</i>				
IOS (% en peso) ⁽¹⁾	70,7	77,5	65,8	64,4
Agua (% en peso) ⁽¹⁾	10	10	10	10
Aceite libre (% en peso) ⁽²⁾	8,1	4,9	11,1	16,9
NEODOL™ 91-8 ⁽²⁾	5	5	5	5
Na ₂ SO ₄ (% en peso) ⁽²⁾	2,4	2,8	8,1	9,8

n.d. = no determinado

(1) Relativo a la composición total.

(2) Relativo al IOS.

1.2 Agente alcalino

En los Ejemplos, el polvo de carbonato de sodio (anhidro) libre de agua de cristalización (Na₂CO₃.0aq) fue utilizado como un agente alcalino. En adelante, este compuesto también es abreviado como A. El polvo utilizado se encuentra disponible comercialmente como "Soda Ash Light" de Solvay Chemicals.

1.3 Polímero

En los Ejemplos, en algunos casos, un polímero fue utilizado, a saber polvo Flopaam™ 3630, que se encuentra disponible comercialmente en SNF Floerger. Este compuesto es una poliacrilamida que es parcialmente (25-30% en moles) hidrolizada y

Tabla 2: polvos ASP en donde S = C15-C18 IOS

Ejemplo	5	6	7	8	9	10	11
Polvo AS	Ej. 3	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 4	Ej. 2	Ej. 2	Ej. 1
Proporción de peso A:S:P	12:3:1	4:1:1	9:3:1	3:1:1	15:3:1	5:1:1	18:3:1
% H ₂ O	1,91	2,70	1,86	2,96	2,02	2,73	1,16
densidad aparente	701	672	667	576	742	665	729
tasa de flujo dinámico	moderada	moderada	moderada	moderada	moderada	moderada	buena

Tabla 3: polvos AS y ASP en donde S = C20-C24 IOS

Ejemplo	12	13	14	15	16
Polvo AS	n.a.	n.a.	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 13
Proporción de peso A:S:P	4:1:0	3:1:0	12:3:1	9:3:1	3:1:1
% H ₂ O	3,31	3,72	3,76	4,09	4,47
densidad aparente	667	646	667	603	556
tasa de flujo dinámico	buena	buena	buena	moderada	moderada

n.a. = no aplicable

Tabla 4: polvos AS y ASP en donde S = C24-C28 IOS

Ejemplo	17	18	19	20	21
Polvo AS	n.a.	n.a.	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 18
Proporción de peso A:S:P	4:1:0	3:1:0	12:3:1	9:3:1	3:1:1
% H ₂ O	3,07	3,26	3,57	3,99	4,47
densidad aparente	744	676	747	630	562
tasa de flujo dinámico	buena	buena	buena	moderada	moderada

n.a. = no aplicable

Tabla 5: polvos AS en donde S = C19-C23 IOS

Ejemplo	22	23	24	25
Proporción de peso A:S:P	6:1	5:1	4:1	3:1
% H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	2.13
densidad aparente	n.d.	n.d.	n.d.	620
tasa de flujo dinámico	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. = no determinado

Tabla 6: polvos ASP en donde S = C19-C23 IOS

Ejemplo	26	27	28	29
Polvo AS	Ej. 24	Ej. 24	Ej. 25	Ej. 25
Proporción de peso A:S:P	12:3:1	4:1:1	9:3:1	3:1:1
% H ₂ O	2.15	2.82	2.95	3.83
densidad aparente	652	657	620	580
tasa de flujo dinámico	buena	buena	moderada	moderada

Los Ejemplos 1-29 muestran que los polvos de acuerdo a la presente invención se pueden hacer mezclando un polvo de agente alcalino, como Na₂CO₃, con una mezcla acuosa que contiene un tensioactivo aniónico, seguido de secado.

Adicionalmente, dichos Ejemplos muestran que los polvos de acuerdo a la presente invención, que también contienen un polímero además de un tensioactivo aniónico y un agente alcalino, se pueden hacer mezclando el polímero con un polvo que contiene el tensioactivo aniónico y agente alcalino, seguido de secado.

Por otro lado, los polvos preparados en cada uno de dichos Ejemplos 1-29 ventajosamente tienen propiedades aceptables en términos de densidad aparente y comportamiento de flujo.

Los siguientes Ejemplos 30-31 muestran que el orden de adición no es esencial en términos de hacer un polvo como tal. Más particularmente, demuestran que los polvos que contienen tensioactivo aniónico, agente alcalino y polímero también se pueden hacer mezclando una mezcla acuosa que contiene el tensioactivo aniónico con un polvo que contiene el agente alcalino y el polímero, seguido de secado.

En los Ejemplos 30 y 31, los polvos AP fueron preparados cargando un mezclador a escala de laboratorio con el polvo de carbonato de sodio y polvo de polímero y luego encendiendo el mezclador. Luego se siguió mezclando por aproximadamente 5 minutos, después de lo cual la mezcla acuosa que contiene el IOS con una temperatura de 80 °C se agregó a la mezcla, a la vez que se mezclaba. Luego se siguió mezclando por aproximadamente 5 minutos, después de lo cual se transfirió la mezcla en el mezclador a un plato que luego se colocó en un horno a 105 °C durante 20 horas. Después de

enfriarse el polvo obtenido a temperatura ambiente, se determinaron las propiedades del mismo.

Tabla 7: polvos ASP en donde S = C19-C23 IOS

Ejemplo	30	31
Proporción de peso A:S:P	9:3:1	3:1:1
densidad aparente	597	620
tasa de flujo dinámico	moderada	moderada

4. Ejemplos 32-43: preparación de polvo (escala semi-continua y planta piloto)

En los Ejemplos 32-43, los polvos fueron preparados en un proceso y a escala planta piloto. Se usó un mezclador de funcionamiento continuo para fabricar los polvos, a diferencia de los Ejemplos 1-31 en donde los polvos se hicieron en un proceso que era completamente un proceso por lotes. Dicho mezclador de funcionamiento continuo era el "Reactor Desmet Ballestra Kettemix para Aglomeración de Detergentes", disponible comercialmente en Desmet Ballestra, conocido en adelante como el "mezclador Kettemix". El mezclador Kettemix cae en la categoría de tecnología de producción "Detergente Sin Torre" y originalmente fue desarrollado como una alternativa al "Secado por Pulverización (con Torre)".

El IOS usado en los Ejemplos 32-43 era C19-C23 IOS.

Adicionalmente, se prepararon los polvos AS (tensioactivo y agente alcalino, pero no polímero) y los polvos ASP (tensioactivo, agente alcalino y polímero).

Adicionalmente, para cada uno de dichos polvos AS y ASP, las proporciones en peso A:S y A:S:P, respectivamente, fueron variadas.

Más específicamente, la planta de producción de polvo que se utilizó para hacer los polvos comprendió, en todos los casos:

- a) instalaciones de dosificación para adición de materiales de partida sólidos o líquidos;
- b) el antes mencionado mezclador Kettemix; y
- c) un secador de lecho fluido vibrante.

El líquido suministrado al mezclador Kettemix fue la mezcla acuosa que contiene el IOS con una temperatura de 67 °C.

En el mezclador Kettemix, se combinaron un sólido y dicho líquido. Debido al diseño específico de dicho mezclador, se produjo la aglomeración de partículas finas a

partículas más grandes. El producto que sale del mezclador Kettemix fue suministrado al secador de lecho fluido vibrante. En dicho secador, el producto se secó por contacto con aire caliente. El producto en polvo que sale de dicho secador tenía una temperatura de aproximadamente 70 °C y se recogió como tal en una bandeja abierta, en donde se dejó para que se enfriara a temperatura ambiente. A continuación se tamizó el polvo enfriado (tamaño de tamiz: 5 mm) para obtener un polvo tamizado del cual se habían eliminado las partículas más grandes.

Se realizaron tres tandas (Tanda 1, 2 y 3): antes de cada tanda, se limpió el mezclador Kettemix y el secador de lecho fluido vibrante.

En la Tanda 1 (Ejemplos 32-37), se alimentó continuamente polvo de carbonato de sodio al mezclador Kettemix a una tasa de flujo de 150 kg/hora. Simultáneamente, se alimentó continuamente el líquido que contenía el IOS al mezclador Kettemix a una tasa de flujo determinada. La intensidad de mezcla en el mezclador Kettemix era de 1000 rpm. Inicialmente, la proporción en peso A:S se fijó en 4:1, y, posteriormente, a 3:01. Luego, el polvo AS secado y tamizado fue utilizado para hacer polvos ASP, mezclándolo con polvo de polímero en diferentes proporciones en peso, en un proceso por lotes usando un mezclador tipo Ploughshare™, disponible comercialmente en Lödige, en adelante conocido como “mezclador Ploughshare”. En la Tabla 8 se mencionan datos y propiedades del polvo adicionales para la Tanda 1.

Tabla 8: polvos AS y ASP en donde S = C19-C23 IOS (Tanda 1)

Ejemplo	32	33	34	35	36	37
Proporción de peso A:S:P	4:1:0	4:1:1	12:3:1	3:1:0	3:1:1	9:3:1
densidad aparente	665	686	698	593	621	625
tasa de flujo dinámico	moderada	moderada	moderada	buena	buena	buena

n.d. = no determinado

En la Tanda 2 (Ejemplos 38-40), primero se mezcló polvo de carbonato de sodio y polvo de polímero en una proporción en peso de 3:1, en un proceso por lotes usando el antes mencionado mezclador Ploughshare. El polvo AP obtenido de esta manera se alimentó continuamente al mezclador Kettemix a una tasa de flujo de 150 kg/hora. Simultáneamente, se alimentó continuamente el líquido que contenía el IOS al mezclador Kettemix a una tasa de flujo determinada. La intensidad de mezcla en el mezclador Kettemix era de 1000 rpm. En la Tabla 9 se mencionan datos y propiedades del polvo adicionales para la Tanda 2.

Tabla 9: polvos ASP en donde S = C19-C23 IOS (Tanda 2)

Ejemplo	38	39	40
Proporción de peso A:S:P	3:0.75:1	3:0.85:1	3:1:1
densidad aparente	570	590	n.d.
tasa de flujo dinámico	Buena	Buena	n.d

n.d. = no determinado

En la Tanda 3 (Ejemplos 41-43), se repitió el procedimiento de la Tanda 2, excepto que la proporción en peso A:P era de 9:1 en vez de 3:1.

Tabla 10: polvos ASP en donde S = C19-C23 IOS (Tanda 3)

Ejemplo	41	42	43
Proporción de peso A:S:P	9:2.25:1	9:2.60:1	9:3:1
densidad aparente	610	625	n.d.
tasa de flujo dinámico	Buena	Buena	n.d

n.d. = no determinado

5. Ejemplos 44-55: disolución del polvo

En los Ejemplos 44-55, se valora si los polvos preparados en los Ejemplos 32-43, que comprenden un tensioactivo aniónico y un agente alcalino y, en algunos casos, un polímero, se pueden disolver en agua para poder suministrar, por ejemplo en el lugar de la formación que contiene hidrocarburos, una solución acuosa de fase única que contiene el tensioactivo, solución que luego podría ser inyectada en dicha formación que contiene hidrocarburos. Esto significa que el tensioactivo debería disolverse completamente, obteniendo así una solución de fase única.

En los Ejemplos 44-55, se midió el tiempo necesario para que el polvo preparado en cualquiera de los Ejemplos 32-43 se disolviese en una solución acuosa que contenía 1% en peso de NaCl. La cantidad de polvo agregado a dicha solución era de 1% en peso (con base en el peso de la solución). El tiempo de disolución se determinó cuando la solución se volvió transparente y la última porción del polvo sin disolver desapareció. Estas pruebas de solubilidad se realizaron a temperaturas de 40 °C, 30 °C y 25 °C, a una velocidad de agitación de 400 rpm usando una barra agitadora magnética en un frasco de vidrio tapado.

La Tabla 11 enumera la proporción en peso de los componentes de los diversos polvos probados, así como los tiempos de disolución (en minutos) en las temperaturas de prueba especificados arriba.

Tabla 11: Tiempos de disolución

Ejemplo	Polvo preparado en	Proporción de peso A:S:P	Tiempo (min.) a 25 °C	Tiempo (min.) a 30 °C	Tiempo (min.) a 40 °C
44	Ej. 32	4:1:0	68	25	15
45	Ej. 35	3:1:0	50	36	8
46	Ej. 38	3:0.75:1	40	25	9
47	Ej. 39	3:0.85:1	47	33	12
48	Ej. 40	3:1:1	95	68	46
49	Ej. 41	9:2.25:1	32	23	9
50	Ej. 42	9:2.6:1	50	40	18
51	Ej. 43	9:3:1	110	78	47
52	Ej. 33	4:1:1	47	26	14
53	Ej. 36	3:1:1	44	31	11
54	Ej. 34	12:3:1	54	37	23
55	Ej. 37	9:3:1	37	21	24

Los resultados de la Tabla 11 muestran que los polvos que contienen un tensioactivo aniónico de acuerdo a la presente invención pueden disolverse completamente en agua, que puede contener una sal, tal como cloruro de sodio, obteniendo de este modo una solución de fase única, que podría entonces ser inyectada en una formación que contiene hidrocarburos. El tiempo de disolución es corto y está dentro de los límites prácticos de la operación comercial. El tiempo de disolución para los polvos ASP conforme a la presente invención se considera especialmente corto (ver los resultados para los Ejemplos 46-55 en la Tabla 11) si se compara a cuando un polímero se disuelve como un componente único (ver resultado para el Ejemplo de Comparación 1 a continuación).

Adicionalmente, los resultados en la Tabla 11 revelan que en casos en donde los polvos que contienen un tensioactivo aniónico (S) de acuerdo a la presente invención también contienen un agente alcalino (A) y un polímero (P), la forma de la preparación de dicho polvo ASP tiene una influencia sobre el tiempo de disolución en agua. Por ejemplo, los polvos preparados en los Ejemplos 40 y 43 fueron preparados primero preparando un polvo AP y luego agregando S al mismo. Por otro lado, los polvos preparados en los Ejemplos 36 y 37 fueron preparados primero fabricando un polvo AS y luego agregando P al mismo. Luego de comparar los resultados de la disolución en la Tabla 11 para los polvos ASP preparados en los Ejemplos 40 y 36 (proporción en peso A:S:P de 3:1:1) y para los polvos ASP preparados en los Ejemplos 43 y 37 (proporción en peso A:S:P de 9:1:1), parece que el tiempo de disolución es sustancialmente más corto para el caso en donde primero se prepara un polvo AS que para el caso en donde primero se prepara un polvo AP.

6. Ejemplos 56-60 y Ejemplos de Comparación 1-3: disolución del polvo

En los Ejemplos 56-60, los experimentos de disolución de polvo se realizaron de manera similar a los de los Ejemplos 44-55. Es decir, en los Ejemplos 56-60, se midió el tiempo necesario para que el polvo en cuestión se disolviera en una solución acuosa que contenía 1% en peso de NaCl (en adelante conocido también como la "salmuera"). La cantidad de polvo añadido a dicha solución, sin embargo, fue variada. El tiempo de disolución se determinó cuando la solución se volvió transparente y la última porción del polvo sin disolver desapareció. Estas pruebas de solubilidad se realizaron únicamente a temperatura ambiente (25 °C), a una velocidad de agitación de 400 rpm usando una barra agitadora magnética en un frasco de vidrio tapado.

En el Ejemplo de Comparación 1, se realizó un experimento de disolución similar y como se describe arriba, con la salvedad de que solo se disolvió el polvo de polímero, es decir, un polvo que contiene el polímero pero que no contiene un agente alcalino ni un tensioactivo aniónico.

En el Ejemplo de Comparación 2, primero se disolvió 0,90% en peso de polvo de carbonato de sodio (agente alcalino) y 0,23% en peso de C19-C23 IOS (tensioactivo aniónico) en dicha salmuera. Es decir, la proporción en peso A:S fue de aproximadamente 4:1. Luego de dicha disolución, se agregó el polvo de polímero y el tiempo de disolución del polímero se determinó de la misma manera en la que se describe arriba.

El Ejemplo de Comparación 3 se realizó de la misma manera que el Ejemplo de Comparación 2, con la salvedad de que se disolvió 2,74% en peso de polvo de carbonato de sodio y 0,47% en peso de C19-C23 IOS. Es decir, la proporción en peso A:S fue de aproximadamente 6:1.

En la Tabla 12 se muestran datos adicionales, así como los tiempos de disolución para los Ejemplos 56-60 y los Ejemplos de Comparación 1-3.

Tabla 12: Tiempos de disolución

Ejemplo	Polvo A:S preparado en	Proporción en peso A:S:P	Cantidad de polvo A:S:P (% en peso) (1)	Cantidad de polímero(% en peso) (1)	Tiempo a 25 °C
56	Ej. 35	3:1:0	4.00	0	58 min.
57	Ej. 38	3:0.75:1	5.72	1.2	111 min.
58	Ej. 41	9:2.25:1	15.00	1.2	132 min.
59	Ej. 38	3:0.75:1	1.43	0.3	45 min.
60	Ej. 41	9:2.25:1	3.75	0.3	42 min.
Comp. 1	nada	n.a.	nada	0.3	9 h.
Comp. 2	nada	n.a.	nada	0.3	23 h. 57 min.
Comp. 3	nada	n.a.	nada	0.3	38 h. 36 m.

(1) El porcentaje en peso está basado en el peso de la solución.

n.a. = no aplicable

Al igual que los resultados de la Tabla 11 para los Ejemplos 44-55, los resultados para los Ejemplos 56-60 en la Tabla 12 muestran que los polvos que contienen un tensioactivo aniónico de acuerdo a la presente invención pueden disolverse completamente en agua, que puede contener una sal, como por ejemplo cloruro de sodio, obteniendo de este modo una solución de fase única, que podría luego ser inyectada en una formación que contiene hidrocarburos. Por otro lado, el tiempo de disolución es corto y se encuentra dentro de los límites prácticos de la operación comercial.

Adicionalmente, por sorpresa, al comparar los resultados para los Ejemplos 59 y 60 con los resultados para el Ejemplo de Comparación 1, en cuyos casos se utilizó 0,3% en peso de polímero, parece que la disolución fue mucho más rápida cuando se incluyó el polímero antes de la disolución al polvo que contenía un tensioactivo aniónico de acuerdo a la presente invención, produciendo un tiempo de disolución de sólo 45 minutos y 42 minutos, respectivamente. Sin embargo, en el Ejemplo de Comparación 1 la disolución del polvo de polímero tomó 9 horas.

Aun cuando se aumentó la cantidad de polímero a 1,2% en peso, como en los Ejemplos 57 y 58, los tiempos de disolución en dichos Ejemplos de igual manera fueron mucho más cortos que el tiempo de disolución en el Ejemplo de Comparación 1, a saber, 111 y 132 minutos, respectivamente.

Estos cortos tiempos de disolución son aún más sorprendentes si notamos que la cantidad total de material, incluyendo el agente alcalino, tensioactivo aniónico y polímero,

que se van a disolver en todos los Ejemplos 57-60 fue mayor a la del Ejemplo de Comparación 1.

Por otro lado, sorprendentemente, parece que mientras que la salmuera donde se va a disolver el polvo de polímero ya contiene agente alcalino disuelto y tensioactivo aniónico disuelto, como en los Ejemplos de Comparación 2 y 3, el tiempo de disolución de polímero se extendió aún más, hasta 24 horas y aproximadamente 39 horas, respectivamente, comparado con los Ejemplos 57-60. Una ventaja adicional asociada con dichos Ejemplos 57-60 es que, en estos últimos ejemplos, solo había una etapa de disolución, mientras que en los Ejemplos de Comparación 2 y 3 había dos etapas de disolución.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recuperación de hidrocarburos que comprende un tensioactivo aniónico, en donde la composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra en estado sólido.
2. La composición de recuperación de hidrocarburos de la reivindicación 1, en donde el tensioactivo aniónico es un sulfonato de olefina interna (IOS).
3. La composición de recuperación de hidrocarburos de acuerdo a la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la composición de recuperación de hidrocarburos se encuentra en forma de un polvo.
4. La composición de recuperación de hidrocarburos de acuerdo a cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que adicionalmente comprende un agente alcalino, que es preferiblemente carbonato de sodio.
5. La composición de recuperación de hidrocarburos de acuerdo a cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que adicionalmente comprende un polímero.
6. Un artículo moldeado que comprende la composición de recuperación de hidrocarburos de cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
7. Un proceso para tratar una formación que contiene hidrocarburos que incluye los pasos de
 - a) transportar la composición de recuperación de hidrocarburos de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 o el artículo moldeado de la reivindicación 6 al lugar de la formación que contiene hidrocarburos;
 - b) disolver la composición de recuperación de hidrocarburos o el artículo moldeado en agua, formando así un fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos;
 - c) suministrar el fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos a por lo menos una porción de la formación que contiene hidrocarburos; y
 - d) permitir que la composición de recuperación de hidrocarburos interactúe con los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos.

8. Un proceso para preparar una composición de recuperación de hidrocarburos, que incluye suministrar una mezcla acuosa que comprende un tensioactivo aniónico; retirar el agua de la mezcla acuosa; y recuperar un sólido que comprende el tensioactivo aniónico.

RESUMEN

La invención hace referencia a una composición de recuperación de hidrocarburos que comprende un tensioactivo aniónico, en donde dicha composición se encuentra en estado sólido, y a un artículo moldeado que comprende dicha composición. Preferiblemente, dicha composición está en forma de un polvo. Adicionalmente, la invención hace referencia a un proceso para tratar una formación que contiene hidrocarburos que comprende los pasos de a) transportar dicha composición o artículo moldeado al lugar de la formación que contiene hidrocarburos; b) disolver dicha composición o artículo moldeado en agua, formando así un fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos; c) suministrar el fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos a por lo menos una porción de la formación que contiene hidrocarburos; y d) permitir que la composición de recuperación de hidrocarburos interactúe con los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos.

MAM\MAM\ID-256663\WPCL6448

Fig.1B

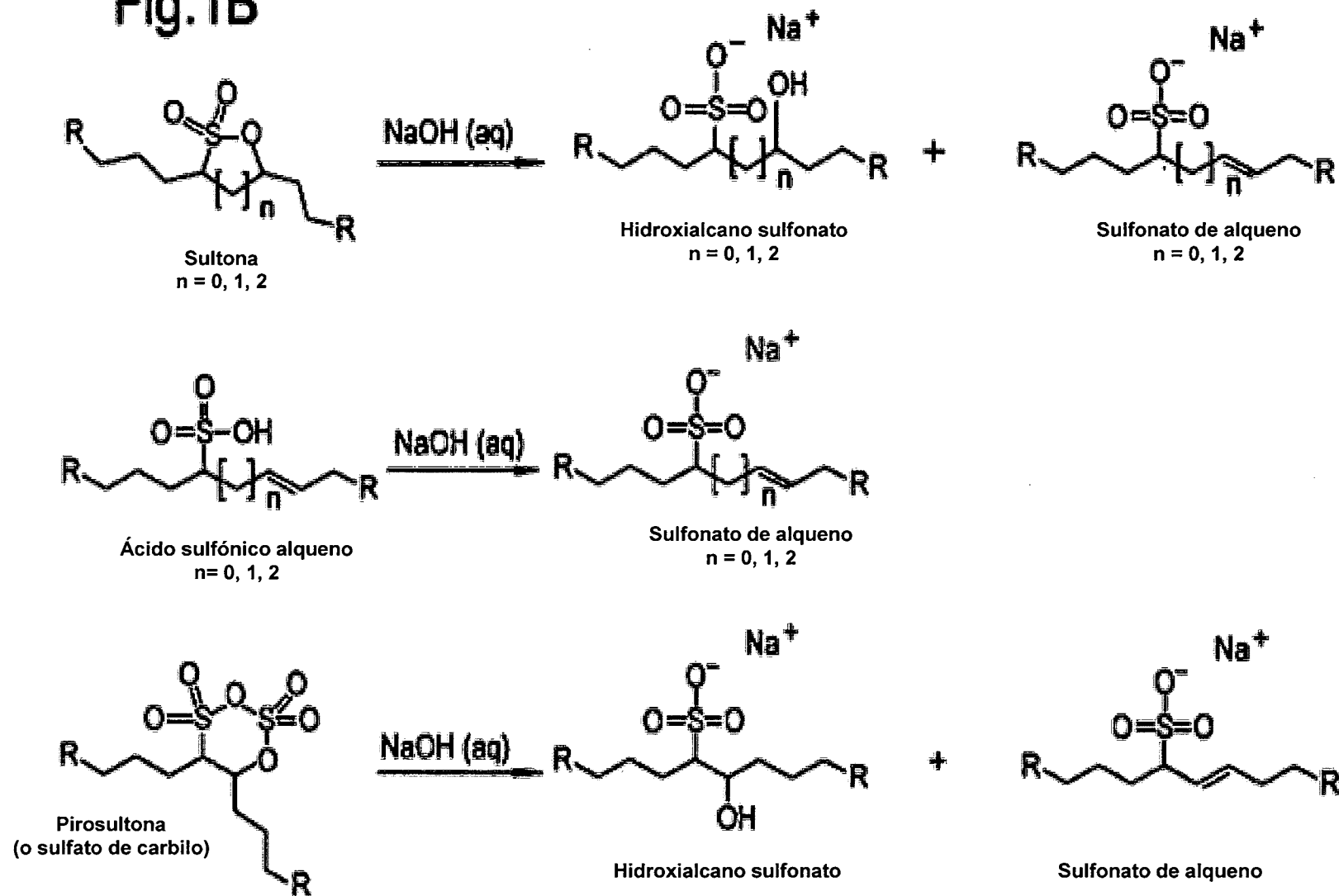
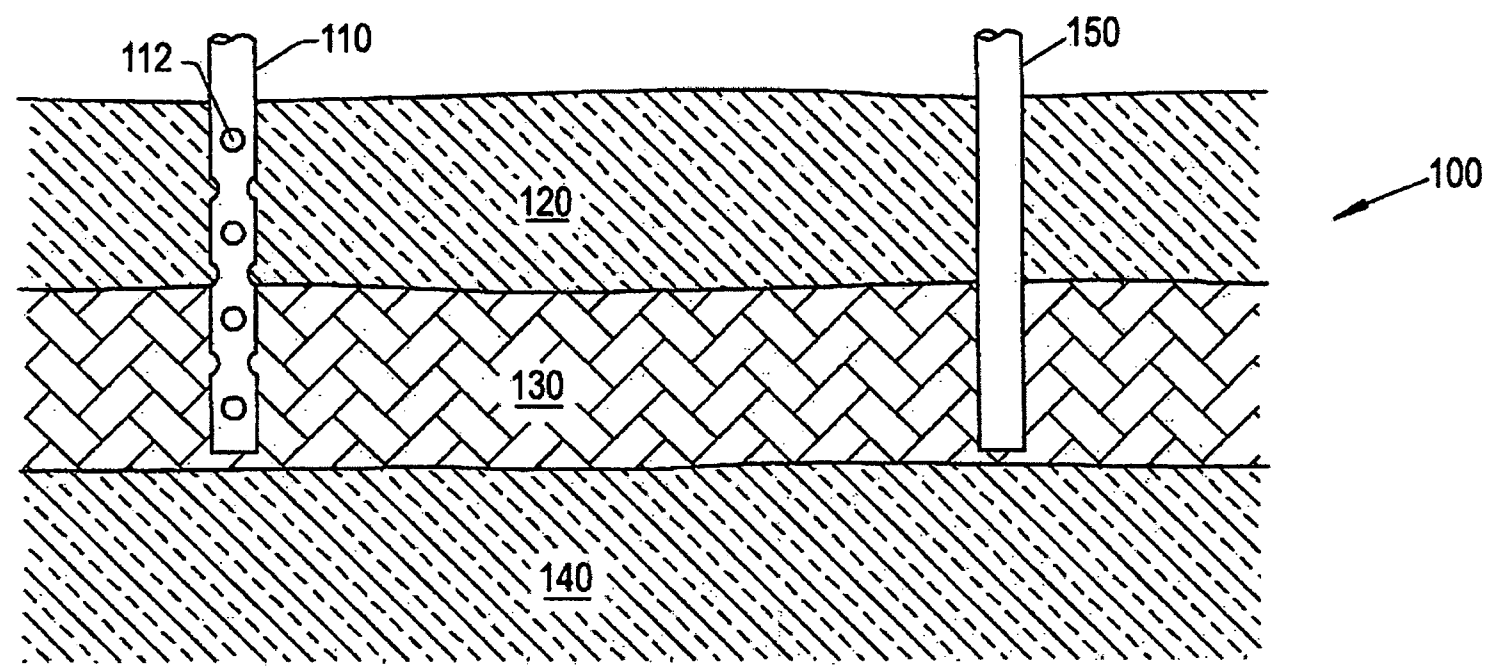


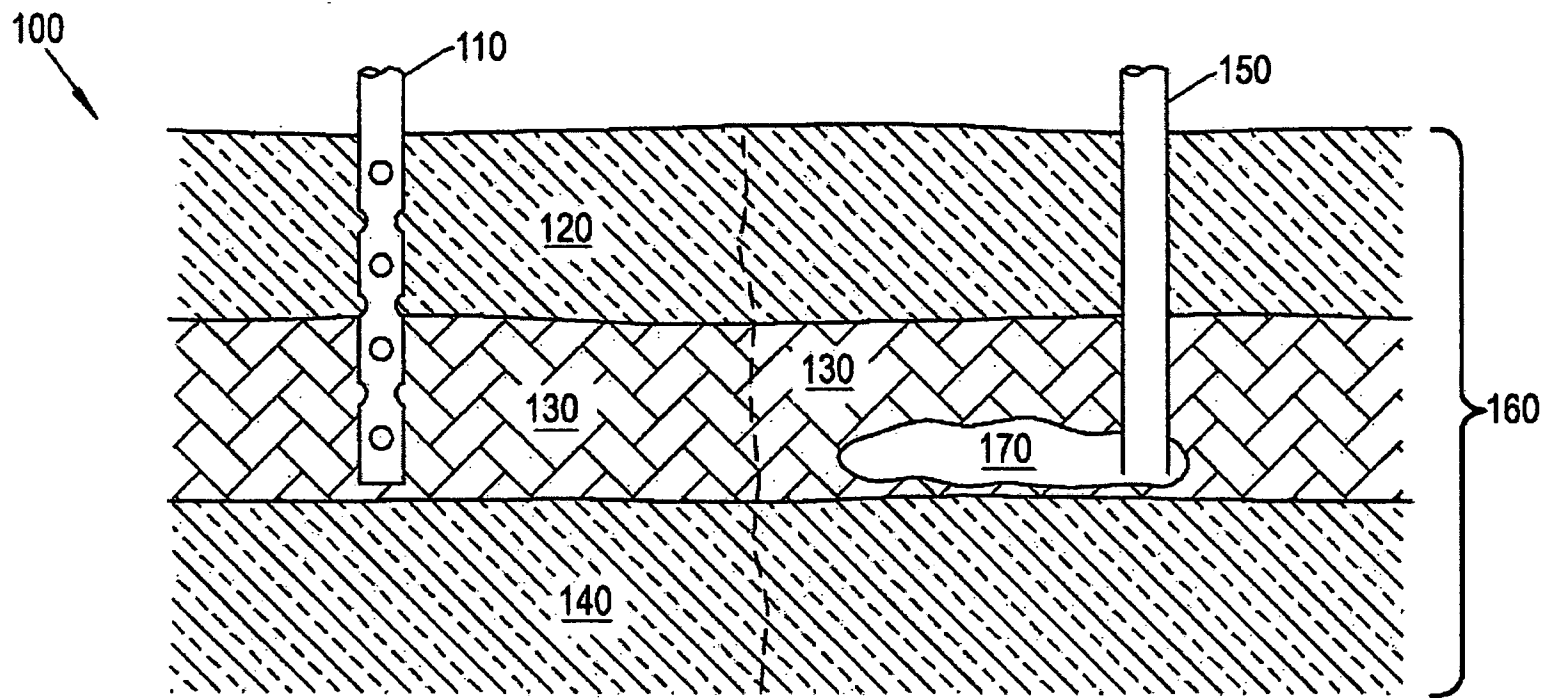
Fig.2



3/4

4/4

Fig.3



Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 1

AL L. SIMON NUMERO:
1000 26/01/2011

2007

AL L. SIMON
POTER ESPECIAL
OTORGANTES:
JAVIER ABOGADO
LUI JENNERIA DE PAEZ



CERTIFICADO SC 3990-1
PRESTACION DEL
SERVICIO PUBLICO
NOTARIAL
ISO 9001:2000
NTC-ISO 9001:2000

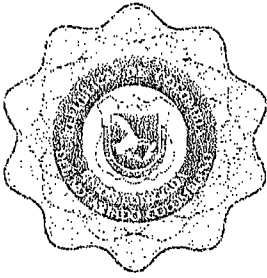


AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41

Correo Electrónico: notariasexta@etb.net.co



ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1979 - - - -
No. MIL NOVECIENTOS SETENTA Y NUEVE - -
DE FECHA: VEINTISEIS (26) DE ABRIL - -
DEL AÑO DOS MIL ONCE (2011). - - - -
OTORGADA EN LA NOTARIA SEXTA (6ª.) DEL
CÍRCULO NOTARIAL DE BOGOTÁ, D.C. - - - -

ACTO: PODER - - - -

PODERDANTE: CAVELIER ABOGADOS NIT. No. 860041367-3 ✓

APODERADOS: - - - -

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	C.C. No. 35.456.344
NIDIA OSORIO LOPEZ	C.C. No. 39.787.682
OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA	C.C. No. 79.524.634
EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY	C.C. No. 52.006.265
JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL	C.C. No. 16.209.380

En la ciudad de Bogotá, Distrito Capital Departamento de Cundinamarca, República de Colombia, en la Notaria Sexta (6a) del círculo de Bogotá, Distrito Capital, cuyo Notario(a) ENCARGADA - - - - es el(la) doctor(a) MABEL ANDREA RODRIGUEZ DIAZ - - - - a los VEINTISEIS (26) días del mes ABRIL - - - del año dos mil once (2011) se otorga la escritura pública que se consigna en los siguientes términos: - - - -

Compareció con minuta escrita, la señora **ADRIANA ZAPATA GIRALDO**, mayor de edad, vecina de esta ciudad, casada, identificada con la cédula de ciudadanía No. 51.680.061 de Bogotá, y dijo: - - - -

ESTIPULACIONES:

PRIMERA.- Que obra en su calidad de representante legal de la sociedad denominada **CAVELIER ABOGADOS** domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. - - - -

SEGUNDA: Que **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.**, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Los Países Bajos, domiciliada en Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR, The Hague, The Netherlands, designó a **CAVELIER ABOGADOS** como su representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados tal como consta en la copia auténtica del documento de representación que se protocoliza. ✓ - - - -



TERCERA.- Que en su carácter de representante legal de **CAVELIER ABOGADOS**, y en desarrollo de la facultad otorgada por **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.**, confiere poder a los abogados **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen, **NIDIA OSORIO LOPEZ**, T.P.A. No.73.366, identificada con cédula de ciudadanía número 39.787.682 de Bogotá, **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027 identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá, **EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY**, T.P.A. 65.794 identificada con cédula de ciudadanía número 52.006.265 de Bogotá y **JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL**, T.P.A. No. 40.119, identificado con cédula de ciudadanía número 16.209.380 de Cartago (Valle), mayores de edad, vecinos de Bogotá, para que representen a la sociedad a cuyo nombre actúa, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, incluyendo las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, trazado de circuitos integrados, secretos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales, denominaciones de origen e indicaciones de procedencia, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, acción por infracción, concesión de licencias, la protección de secretos industriales y de nombres de dominio junto con su administración y pago; acciones populares, de tutela y de cumplimiento; y en general los procesos civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos, de conciliación, arbitramento, tutela relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. -----

CUARTO.- Que los apoderados designados están facultados en todos los asuntos arriba determinados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, arbitrar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de



01



* 1 0 2 0 1 2 4 7 5 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

5 DE ABRIL DE 2011 HORA 11:44:43

R031105253

PAGINA: 1 de 3

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS

N.I.T. : 860041367-3

DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTA FE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTA FE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA).-

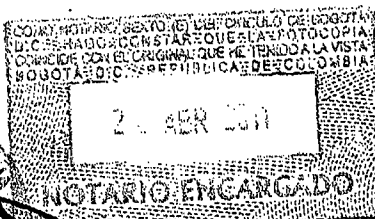
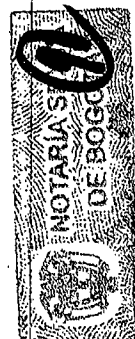
CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.	FECHA	NOTARIA	INSCRIPCION
842	10-V-1.977	18. BTA.	27-V-1.977-NO. 46.204
3.430	1-VII-1.980	6A. BTA.	3-IX-1.980-NO. 89.582
4.844	10-IX-1.980	6A. BTA.	8-X-1.980-NO. 91.261
432	10-II-1.983	6A. BTA.	1-III-1.983-NO.129.337



7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO.71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243
1336	2010/03/16	0006	BOGOTA D.C.	2010/03/24	00012506
915	2011/02/28	0006	BOGOTA D.C.	2011/03/03	00013022

CERTIFICA:

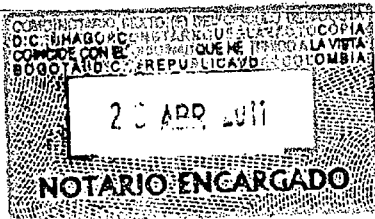
VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: \$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :





01



* 1 0 2 0 1 2 4 7 7 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

5 DE ABRIL DE 2011 HORA 11:44:43

R031105253

PAGINA: 2 de 3

- SOCIO CAPITALISTA (S)

ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO

NO. CUOTAS: 8,800.00

VALOR: \$8,800.00

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

NO. CUOTAS: 1,200.00

VALOR: \$1,200.00

- SOCIO INDUSTRIAL (S)

TOMON FRANCO NATALIA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000051725514

VALOR: \$0.00

OSORIO LOPEZ NIDIA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000039787682

VALOR: \$0.00

ZAPATA GIRALDO ADRIANA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000051680061

VALOR: \$0.00

SUAÑEZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000035456344

VALOR: \$0.00

SARMIENTO CHARRY EDNA DARMELY

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000052006265

VALOR: \$0.00

CHAVARRO JORGE

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000016209380

VALOR: \$0.00

CORREA BARBOSA OSCAR FERNANDO

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000079524634

VALOR: \$0.00

TOTALES

NO. CUOTAS: 10,000.00

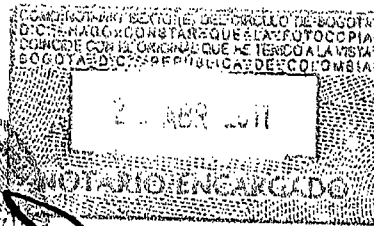
VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES



ESTATUTOS

CERTIFICA:

** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO CAVELIER GAVIRIA GERMAN	C.C. 000000002877924

QUE POR ACTA NO. 26 DE ASAMBLEA GENERAL DEL 13 DE MAYO DE 2010, INSCRITA EL 24 DE MAYO DE 2010 BAJO EL NUMERO 00012618 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
DIRECTORA ZAPATA GIRALDO ADRIANA	C.C. 000000051680061
REPRESENTANTE LEGAL ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO	N.I.T. 000008001722568
REPRESENTANTE LEGAL GALLON GIRALDO CARLOS	C.C. 000000019066425
REPRESENTANTE LEGAL GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
SOCIO COLECTIVO GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
SOCIO COLECTIVO ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO	N.I.T. 000008001722568

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
SUPLENTE DEL PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100

CERTIFICA:

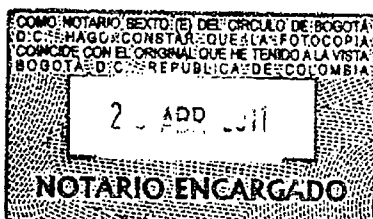
QUE EL NOMBRAMIENTO DE GALLÓN GIRALDO CARLOS INSCRITO BAJO EL REGISTRO 00012618 DEL LIBRO XIII, SE DA EN SU CONDICIÓN DE REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO.

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

CERTIFICA:

** REVISOR FISCAL **





01



* 1 0 2 0 1 2 4 7 8 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

5 DE ABRIL DE 2011

HORA 11:44:43

R031105253

PAGINA: 3 de 3

QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE
REVISOR FISCAL

IDENTIFICACION

RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO AQUI CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DIAS HABILES DESPUES DE LA FECHA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE RECURSOS EN LA VIA GUBERNATIVA.

*** EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE ***
*** FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO ***

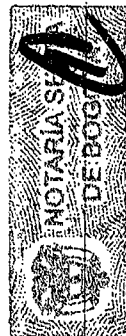
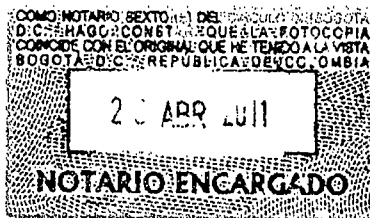
SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER AÑO. LEY 590 DE 2000 Y DECRETO 525 DE 2009.

RECUERDE INGRESAR A www.supersociedades.gov.co PARA VERIFICAR SI SU EMPRESA ESTA OBLIGADA A REMITIR ESTADOS FINANCIEROS. EVITE SANCIONES.

EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,
VALOR : \$ 3,700

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

Esteban R

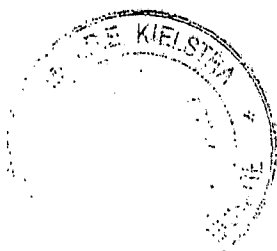


18-16

I, Johan Reinder Egbert KIELSTRA, a Notary Lawyer practising in The Hague, the Netherlands, do hereby certify that the attached document was signed by Robert Maarten MATTHEZING, a special proxy of Shell Internationale Research Maatschappij B.V., a Netherlands Company of Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, the Netherlands. I also certify that the said Mr.MATTHEZING is fully authorized to represent Shell Internationale Research Maatschappij B.V. for purposes as expressed in the present document.

The Hague, the Netherlands, this

29th day of March 2011.

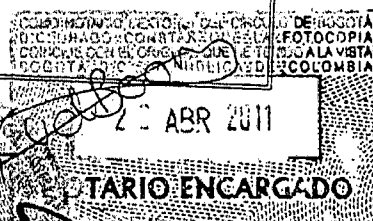
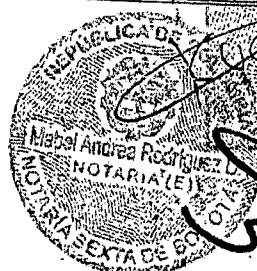
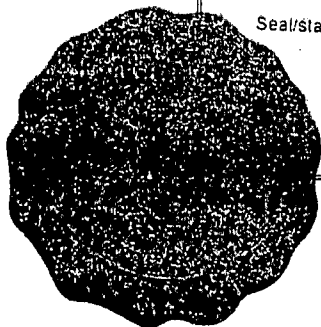


APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: THE NETHERLANDS
2. This public document has been signed by mr. J.R.E. Kielstra
3. acting in the capacity of notary at 's-Gravenhage
4. bears the seal/stamp of aforesaid notary
Certified
5. at 's-GRAVENHAGE
6. on 29-3-2011
7. by the clerk of the court (Rechtbank)
8. no. 2011-2370/3

Seal/stamp: 10. Signature:
K. van den Boom



TS 7771 col p

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

REPRESENTACION

REPRESENTATION

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
B.V.

domiciliado (s) Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR, The
en/of Hague, The Netherlands

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Círculo de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

2 - ABR 2011

NOTARIO ENCARGADO in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as intervener ad excludendum. Under this authorization,

© CAVELIER ABOGADOS

autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

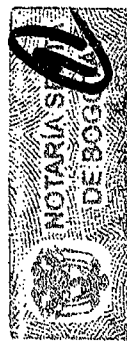
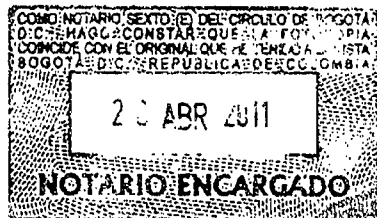
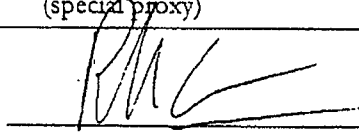
Dado y firmado hoy/Given and signed this _____

En/in _____

Por/by Robert Maarten MATTHEZING

(special proxy)

Firma/Signature



Nota:

PARA SOCIEDADES

El documento de Representación deberá ser firmado por el representante legal de la compañía. Deberá ser presentado ante Notario Público para que certifique que la persona que firma es quien dice ser. La firma del señor Notario deberá ser legalizada*.

Adicionalmente deberá anexarse copia legalizada* del documento que pruebe la existencia y representación legal de la sociedad.

*La legalización podrá ser por Apostilla si el país del otorgante hace parte de la Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961 o ante el Cónsul de Colombia en caso contrario. Una sola legalización que incluya ambos documentos sería suficiente.

PARA PERSONAS NATURALES

El documento de Representación deberá ser firmado por el otorgante. El Notario Público deberá certificar que la persona que firma es quien dice ser.

Posteriormente el documento de Representación deberá ser legalizado por Apostilla si el país del otorgante hace parte de la Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961 o ante el Cónsul de Colombia en caso contrario.

Note:

FOR CORPORATIONS

The Representation document should be signed by the Legal Representative of the company. It should be produced before a Notary Public, who should certify that the person signing the same is in fact who he/she purports to be. The Notary's signature should then be legalized*.

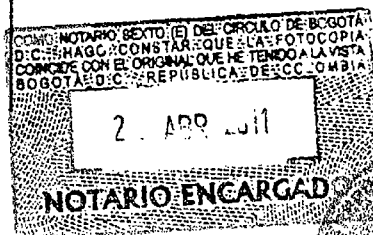
In addition a legalized copy* of the document proving the existence and legal representation of the company should also be attached.

*Legalization may be made by Apostille if the issuing country is a member of the The Hague Convention of October 5, 1961, or before the Colombian Consulate if otherwise. A single legalization that would include both documents would be sufficient.

FOR INDIVIDUALS

The Representation should be signed by the grantor. The Notary Public should certify that the person signing is who he/she purports to be.

Subsequently, the Representation document should be legalized by Apostille if the issuing country is a member of the The Hague Convention of October 5, 1961 or before the Colombian Consulate if otherwise.



CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de de la compañía

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de que la dirección de dicha compañía es

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en

El

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

Robert Maarten MATTHEZING

is authentic, that the signatory currently acts in the position of special proxy

of the company SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

a company currently existing and organized under the laws of The Netherlands,

that the address is Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR, The Hague, The Netherlands

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in

On

El Notario Público - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)

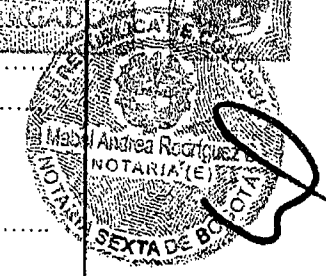
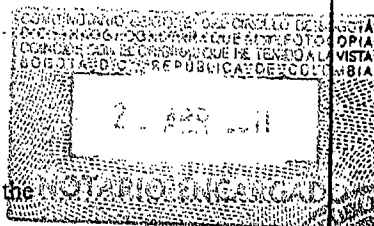
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- Country:
This public document
- has been signed by
- acting in the capacity of
- bears the seal/stamp of

Certified

- at
- by
- No.
- Seal/stamp
- Signature



Yo, Johan Reinder Egbert KIELSTRA, un Notario Abogado en ejercicio en la Haya, los Países Bajos, por la presente certifico que el documento adjunto fue firmado por Robert Maarten MATTHEZING, un poder especial de Shell Internationale Research Maatschappij B.V., una Compañía de los Países Bajos de Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR La Haya, los Países Bajos. Yo también certifico que el dicho Sr. MATTHEZING está completamente autorizado para representar a Shell Internationale Research Maatschappij B.V. para los propósitos que se expresan en el presente documento.

La Haya, los Países Bajos

este día 29 de marzo, 2011

(Aparece sello; Sr. J.R.E. KIELSTRA
NOTARIO DE LA HAYA

(aparece firma)

APOSTILLA
(Convención de La Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País: LOS PAÍSES BAJOS

Este documento público

2. ha sido firmado por J.R.E. Kielstra

3. actuando en calidad de Notario en La Haya

4. Lleva el sello/timbre del notario mencionado anteriormente

Certifica

5. en La Haya

6. el 29-3-2011

7. por el secretario del tribunal (Rechtbank)

8. No. 2011-2370/3

9. Sello/timbre:

10. Firma

K. van den Boom

Aparece sello adhesivo

Aparece firma

NOTARIO DE LA HAYA

29-3-2011

NOTARIO DE LA HAYA

NOTARIO DE LA HAYA

29-3-2011

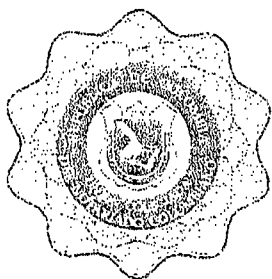
NOTARIO DE LA HAYA

NOTARIO DE LA HAYA

29-3-2011

NOTARIO DE LA HAYA

Sergio Clemente
Traductor e Interpretador
Resol. No. 2839 Minjusticia 1991



agentes oficiosos. _____

QUINTO- Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad **CAVELIER ABOGADOS**, igualmente protocoliza

copia autenticada del documento de representación otorgado el día 29 de marzo de 2011 por **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.** documento que está debidamente legalizado por Apostilla. _____

Presente la señora **ADRIANA ZAPATA GIRALDO**, domiciliada en Bogotá, identificada como aparece al pie de su firma y manifestó que está conforme con el contenido de esta escritura pública. _____

HASTA AQUI LAS DECLARACIONES DEL INTERESADO

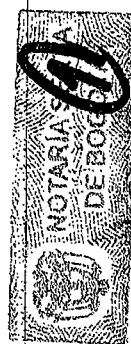
NOTA 1. La Notaria les informa a los otorgantes : 1. Que únicamente responde de la regularidad formal de (los) instrumento (s) que autoriza, pero no de la veracidad de las Declaraciones de los interesados (Art. 9º. Decreto 960 de 1970). _____

NOTA 2. El (Los) compareciente (s) hace (n) constar que: _____

1. Ha (n) verificado cuidadosamente su (s) nombre (s) y apellido (s), estado (s) civil (es), el número de su (s) documento (s) de identificación, y aprueba (n) esta escritura sin reserva alguna, en la forma como quedó redactado. 2. Las declaraciones consignadas en esta escritura corresponden a la verdad y en consecuencia asume (n) la responsabilidad de lo manifestado en caso de utilizarse esta escritura con fines ilegales. 3.-Conoce (n) la Ley y sabe (n) que el notario responde de la regularidad formal de (los) instrumento (s) que autoriza, pero no de la veracidad de las declaraciones del (los) otorgante (s). Ni de la autenticidad del (los) documento (s) que forma (n) parte de este instrumento. _____

EN CONSECUENCIA LA NOTARÍA NO ASUME NINGUNA RESPONSABILIDAD POR ERRORES O INEXACTITUDES ESTABLECIDAS CON POSTERIORIDAD A LA FIRMA DEL (LOS) OTORGANTE (S) Y DE LA NOTARIA. EN TAL CASO, ESTOS DEBEN SER CORREGIDOS DE LA MANERA PREVISTA EN EL DECRETO 960 DE 1970. _____

CONSTANCIA NOTARIAL: (Artículo 9 Decreto Ley 960 de 1970). El Notario responde de la regularidad formal del instrumento que autoriza, pero no de la veracidad de las declaraciones de los interesados. Tampoco responde de la



capacidad o aptitud legal de estos para celebrar el acto o contrato respectivo.

OTORGAMIENTO Y AUTORIZACIÓN. Leído, el presente instrumento público por el otorgante, dio su asentimiento y en prueba de ello lo firma junto con la suscrita Notaria quien en esta forma lo autoriza. _____

DERECHOS NOTARIALES: \$ 44.000 - - - - -

RECAUDO SUPERINTENDENCIA: \$3.700.00

RECAUDO FONDO NACIONAL DE NOTARIADO: \$3.700.00

IVA: \$ 17.216 - - - - -

RESOLUCIÓN 11621 DE DICIEMBRE 22 DE 2010, MODIFICADA POR LA RESOLUCION 11903 DE DICIEMBRE 30 DE 2010

PAPEL NOTARIAL: El presente instrumento público se extendió y firmó en las hojas de papel notarial números: 7-700114 159078, 7-700114 159061.

EN BLANCO... EN BLANCO


ADRIANA ZAPATA GIRALDO

C.C. 51650061

TEL. 3473611

DIRECCIÓN.

QUIEN OBRA EN SU CALIDAD DE REPRESENTANTE LEGAL DE LA SOCIEDAD DENOMINADA CAVELIER ABOGADOS



MABEL ANDREA RODRIGUEZ DIAZ

NOTARIA(O) SEXTA(O) (6) (E) DE BOGOTÁ, D.C.

ELABORÓ: MILENA.R2135

IDENTIFICÓ:

REVISÓ: 

CERRÓ: T.Q



56

ES FIEL Y PRIMERA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA
NUMERO 1979 DE FECHA 28 DE ABRIL DE 2011.

COPIA QUE EXPIDO CON DESTINO AL INTERESADO EN 10 HOJAS RUBRICADAS
EN SUS MARGENES, LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA,
MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER
EN EL LA CONTENIDO.

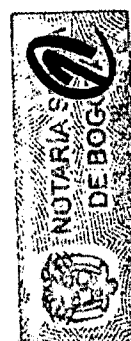
BOGOTA D.C. MAYO 02 DE 2011

RESOLUCION 01 DE 2009

POR LA NOTARIA SEXTA



JAIME VARGAS CHAMBO
NOTARIO ENCARGADO



57
TS 2560 GEN

I, Johan Reinder Egbert KIELSTRA, a Notary Lawyer practising in The Hague, The Netherlands, do hereby certify that the attached

ASSIGNMENT

was signed by

Julian Richard BARNES,
Hendrik DIRKZWAGER,
Robert MOENE,
Reinaldo Conrado NAVARRETE,
Kirk Herbert RANEY

I further certify that the attached document was signed on behalf of Shell Internationale Research Maatschappij B.V. by Robert Maarten MATTHEZING, a special proxy of Shell Internationale Research Maatschappij B.V., a Netherlands Company of Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, The Netherlands.

I finally certify that the said Mr MATTHEZING is fully authorised to bind Shell Internationale Research Maatschappij B.V. for purposes as expressed in the attached document.

The Hague, The Netherlands, this

15th day of March 2013



ASSIGNMENT

I/WE, the undersigned, assignor(s)

Julian Richard BARNES, a British national
Hendrik DIRKZWAGER, a Netherlands national
Robert MOENE, a Netherlands national
Reinaldo Conrado NAVARRETE, a Chilean national
Kirk Herbert RANEY, a U.S. citizen

declare that I am/we are the true inventor(s) of an invention entitled:

COMPOSITION AND METHOD FOR ENHANCED HYDROCARBON RECOVERY

I/We hereby assign to the undersigned assignee(s)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., a company residing in The Netherlands and having its place of business at: Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR, THE HAGUE, The Netherlands

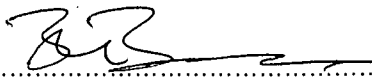
my/our entire right to the invention and the right to apply for and to obtain patents in their name, in any country or region throughout the world, except the U.S.A., on the basis of:

Patent Application No:	11167867.8
Filed in:	European Patent Office
Filed on:	27 May 2011
Filed in the name of:	Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

This assignment to take effect from: 27 May 2011

Assignor(s)

BARNES

 6/6/12

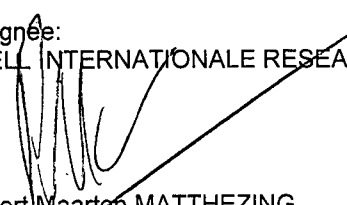
DIRKZWAGER

MOENE

NAVARRETE

RANEY

Assignee:
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.


Robert Maarten MATTHEZING
(special proxy)

ASSIGNMENT

I/WE, the undersigned, assignor(s)

Julian Richard BARNES, a British national
Hendrik DIRKZWAGER, a Netherlands national
Robert MOENE, a Netherlands national
Reinaldo Conrado NAVARRETE, a Chilean national
Kirk Herbert RANEY, a U.S. citizen

declare that I am/we are the true inventor(s) of an invention entitled:

COMPOSITION AND METHOD FOR ENHANCED HYDROCARBON RECOVERY

I/We hereby assign to the undersigned assignee(s)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., a company residing in The Netherlands and having its place of business at: Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR, THE HAGUE, The Netherlands

my/our entire right to the invention and the right to apply for and to obtain patents in their name, in any country or region throughout the world, except the U.S.A., on the basis of:

Patent Application No:	11167867.8
Filed in:	European Patent Office
Filed on:	27 May 2011
Filed in the name of:	Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

This assignment to take effect from: 27 May 2011

Assignor(s)

BARNES

DIRKZWAGER

MOENE

NAVARRETE

RANEY

.....

.....
.....
.....
.....

Assignee:
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

Robert Maarten MATTHEZING
(special proxy)

ASSIGNMENT

I/WE, the undersigned, assignor(s)

Julian Richard BARNES, a British national
Hendrik DIRKZWAGER, a Netherlands national
Robert MOENE, a Netherlands national
Reinaldo Conrado NAVARRETE, a Chilean national
Kirk Herbert RANEY, a U.S. citizen

declare that I am/we are the true inventor(s) of an invention entitled:

COMPOSITION AND METHOD FOR ENHANCED HYDROCARBON RECOVERY

I/We hereby assign to the undersigned assignee(s)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., a company residing in The Netherlands and having its place of business at: Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR, THE HAGUE, The Netherlands

my/our entire right to the invention and the right to apply for and to obtain patents in their name, in any country or region throughout the world, except the U.S.A., on the basis of:

Patent Application No:	11167867.8
Filed in:	European Patent Office
Filed on:	27 May 2011
Filed in the name of:	Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

This assignment to take effect from: 27 May 2011

Assignor(s)

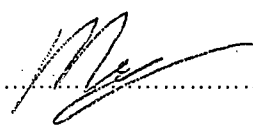
BARNES

DIRKZWAGER

MOENE

NAVARRETE

RANEY



Assignee:
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

Robert Maarten MATTHEZING
(special proxy)

ASSIGNMENT

I/WE, the undersigned, assignor(s)

Julian Richard BARNES, a British national
Hendrik DIRKZWAGER, a Netherlands national
Robert MOENE, a Netherlands national
Reinaldo Conrado NAVARRETE, a Chilean national
Kirk Herbert RANEY, a U.S. citizen

declare that I am/we are the true inventor(s) of an invention entitled:

COMPOSITION AND METHOD FOR ENHANCED HYDROCARBON RECOVERY

I/We hereby assign to the undersigned assignee(s)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., a company residing in The Netherlands and
having its place of business at: Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR, THE HAGUE, The Netherlands

my/our entire right to the invention and the right to apply for and to obtain patents in their name, in any
country or region throughout the world, except the U.S.A., on the basis of:

Patent Application No:	11167867.8
Filed in:	European Patent Office
Filed on:	27 May 2011
Filed in the name of:	Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

This assignment to take effect from: 27 May 2011

Assignor(s)

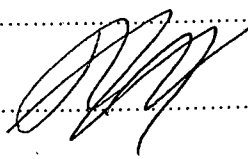
BARNES

DIRKZWAGER

MOENE

NAVARRETE

RANEY



Assignee:
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

Robert Maarten MATTHEZING
(special proxy)

ASSIGNMENT

I/WE, the undersigned, assignor(s)

Julian Richard BARNES, a British national
Hendrik DIRKZWAGER, a Netherlands national
Robert MOENE, a Netherlands national
Reinaldo Conrado NAVARRETE, a Chilean national
Kirk Herbert RANEY, a U.S. citizen

declare that I am/we are the true inventor(s) of an invention entitled:

COMPOSITION AND METHOD FOR ENHANCED HYDROCARBON RECOVERY

I/We hereby assign to the undersigned assignee(s)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., a company residing in The Netherlands and having its place of business at: Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR, THE HAGUE, The Netherlands

my/our entire right to the invention and the right to apply for and to obtain patents in their name, in any country or region throughout the world, except the U.S.A., on the basis of:

Patent Application No:	11167867.8
Filed in:	European Patent Office
Filed on:	27 May 2011
Filed in the name of:	Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

This assignment to take effect from: 27 May 2011

Assignor(s)

BARNES

DIRKZWAGER

MOENE

NAVARRETE

RANEY

Kirk Herbert Raney

Assignee:
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

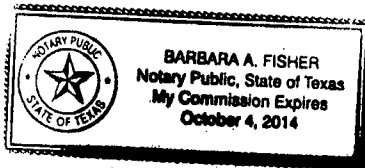
Robert Maarten MATTHEZING
(special proxy)

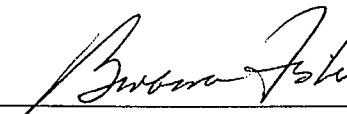
NOTARY CERTIFICATE

The State of Texas)
County of Harris)

Before me, Barbara Fisher, a Notary Public, on this day personally appeared REINALDO CONRADO NAVARRETE known to be the person whose name is subscribed to the foregoing instruction and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

Given under my hand and seal of office this 23RD day of July, 2012.





Notary Public in and for the State of Texas

NOTARY CERTIFICATE

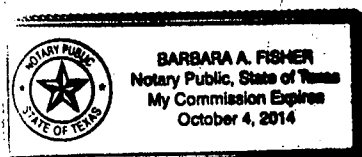
The State of Texas)
County of Harris)

Before me, Barbara Fisher, a Notary Public, on this day personally appeared KIRK HERBERT RANEY known to be the person whose name is subscribed to the foregoing instruction and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

Given under my hand and seal of office this 26TH day of June, 2012.



Notary Public in and for the State of Texas



Issued for copy as referred to in article 49
paragraph 3 of the "Wet op het Notarisambt"
(law regulating the notary's office) by me,
JOHAN REINDER EGBERT KIELSTRA,
civil law notary, residing at The Hague, The
Netherlands, on the 29th day of November
2013.



A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and curves.

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and curves.

TS 2560 GEN

Yo, Johan Reinder Egbert KIELSTRA, Un Abogado Notario ejerciendo en La Haya, Países Bajos, por el presente certifico que la adjunta CESIÓN fue firmada por

Julian Richard BARNES

Hnedrik DIRKWAGER,

Robert MOENE,

Reinaldo Conrado NAVARRETE,

Kirk Herbert RANEY

Además certifico que el documento adjunto fue firmado a nombre de Shell Internationale Research Maatschappij B.V. por Robert Maarten MATTHEZING, un apoderado especial de Shell Internationale Research Maatschappij B.V., una compañía de los Países bajos de Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR La Haya, Países Bajos.

Finalmente certifico que el mencionado Sr. MATTHEZING está plenamente autorizado para obligar a Shell Internationale Research Maatschappij B.V. para fines como los expresados en el documento adjunto.

La Haya, Países bajos este día 15 de Marzo de 2013.

(Sello a tinta) (Firmado)

TS 2560 GEN

CESIÓN

Yo/Nosotros, los sucritos

Julian Richard BARNES, un nacional británico

Hnedrik DIRKWAGER, un nacional de los Países Bajos

Robert MOENE, un nacional de los Países Bajos

Reinaldo Conrado NAVARRETE, un nacional chileno

Kirk Herbert RANEY, un ciudadano de los Estados Unidos

Declaramos que Yo soy/nosotros somos los verdaderos inventores de la invención titulada:

COMPOSICIÓN Y MÉTODO PARA RECUPERACIÓN DE HIDROCARBUROS MEJORADA

Yo/Nosotros por el presente cedemos al suscrito cesionario

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., una compañía domiciliada EN LOS Países Bajos y teniendo su lugar de negocios en de Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR La Haya, Países Bajos

Mi/nuestro completo derecho para la invención y el derecho a solicitar y a obtener patentes en su nombre, en cualquier país o región a lo largo del mundo, excepto los Estados Unidos, sobre la base de:

Solicitud de Patente No.: 11167867.8
 Presentada en: La oficina de patentes Europea
 Presentada el: 27 de Mayo de 2011(sic)
 Presentada a nombre de: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

Esta Cesión tendrá efectos desde: Mayo 27 de 2011(sic)

Cedente(s)

BARNES	(Firmado)
DIRKZWAGER	(Firmado)
MOENE	(Firmado)
NAVARRETE	(Firmado)
RANEY	(Firmado)

Cesionario:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
 (Firmado)

Robert Maarten MATTHEZING
 (Apoderado Especial)

Todas las firmas deberán estar notarizadas

 CERTIFICADO DE NOTARIO

El Estado de Texas)
 Condado de Raíz)

Ante mí, Bárbara FISE, un Notario Público, en este día compareció personalmente KIRK HERBERT RANEY a quien conozco como la persona cuyo nombre se encuentra suscrito en el anterior documento y reconoció ante mí que él suscribió el mismo para los fines y consideraciones allí expresadas.

Dado bajo mi firma y sello del cargo este día 26 de Junio de 2012.

(Firmado)

Notario Público en y para el Estado de Texas.

Sello a tinta: Barbara A. Fisher, Notario Público, Estado de Texas, Mi Comisión expira el 4 de Octubre de 2014.

Expedida para copia como se refiere el Artículo 49, parágrafo 3 del "Wet op het Notarizambt" (ley que regula el cargo de notario) por mí, JOHAN REINDER EGBERT KIELSTRA, Notario de la ley civil, residente en La Haya, Países bajos el día 29 de Noviembre de 2013.

(Sello a tinta) (Firmado)

Traducción realizada por Hilda Aguilera de Piedrahita
Id. 256645 - COLO 6448 841 011 5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 130455

Bogotá D.C., Diciembre 17 de 2013 - 13:52:55

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	201241902	17/12/2013	13.353.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	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. 13-299835-00000-0000

Fecha: 2013-12-24 14:38:40 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 69

COLO: 06448-841-011-5

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

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

Diciembre 17 de 2013 - 13:53:00

6a

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD FASE NACIONAL PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C09K 008/584	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 11167867.8	(32) Fecha 2011/05/27	(33) País EP
		(72) Inventor(es) KIRK HERBERT RANEY Y OTROS	
		(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 2013/12/27		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 2012/12/06
	Fecha de presentación de la solicitud: 2012/05/25		N° publicación: WO 2012/163852 A1
	No. de solicitud PCT/EP2012/059891		
(54) Titulo: COMPOSICIÓN Y MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS			

Resumen:

La invención hace referencia a una composición de recuperación de hidrocarburos que comprende un tensioactivo aniónico, en donde dicha composición se encuentra en estado sólido, y a un artículo moldeado que comprende dicha composición. Preferiblemente, dicha composición está en forma de un polvo. Adicionalmente, la invención hace referencia a un proceso para tratar una formación que contiene hidrocarburos que comprende los pasos de a) transportar dicha composición o artículo moldeado al lugar de la formación que contiene hidrocarburos; b) disolver dicha composición o artículo moldeado en agua, formando así un fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos; c) suministrar el fluido acuoso que contiene la composición de recuperación de hidrocarburos a por lo menos una porción de la formación que contiene hidrocarburos; y d) permitir que la composición de recuperación de hidrocarburos interactúe con los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos.

MODELO DE UTIL