

WO 2015/153202

PCT/US2015/022261

P-12445 (Solicitud No. NC2016/0002620)

Modificaciones – RTA AO 13039

21 de febrero de 2019

5 **RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO ASISTIDA POR SURFACTANTES**

UTILIZANDO SULFONATOS DE ÉTER DE ALCOHOL Y SURFACTANTES

CATIÓNICOS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona en general con
10 composiciones y métodos una recuperación mejorada de
petróleo crudo de una formación subterránea que contiene
hidrocarburos. Más específicamente, las composiciones son
combinaciones de surfactantes que comprenden un sulfonato de
éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los aditivos químicos incluyendo surfactantes han sido añadidos a los pozos en los procesos de fracturación hidráulica para incrementar la recuperación de petróleo crudo de formaciones subterráneas que contienen

5 hidrocarburos. La fracturación hidráulica se puede utilizar para extender la vida de un pozo de petróleo mediante la inyección de altos volúmenes de fluido de fracturación en el pozo y de bombear el fluido hacia lo profundo de pozo a presiones suficientes para crear o restaurar pequeñas

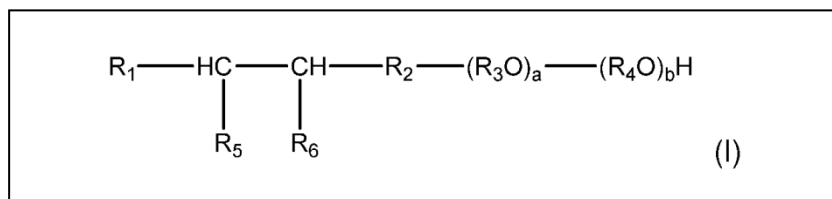
10 fracturas en la roca del depósito desde el cual el petróleo se pueda liberar. Los surfactantes pueden actuar para disminuir la tensión interfacial entre el fluido de fracturación y el petróleo atrapado dentro de las fracturas

en el depósito y pueden cambiar la humectabilidad de la roca del depósito.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 Se proporciona una composición para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. La composición comprende un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario. El sulfonato de éter de alcohol tiene la fórmula I:

10



En donde:

R₁ es alquilo;

R₂ es alquilenos;

R_3 y R_4 son cada uno de forma independiente etileno o propileno;

R_5 es hidroxilo y R_6 es $-\text{SO}_3\text{M}$, o R_5 es $-\text{SO}_3\text{M}$ y R_6 es hidroxilo;

M es independientemente un metal alcalino, un metal

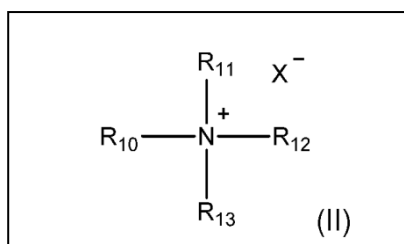
5 alcalinotérreo, hidronio, NH_3 o NH_2 ; y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 0

a 30, y $a + b$ es igual a 1 a 60. La sal de amonio cuaternario

tiene la fórmula II:

10



En donde:

R_{10} y R_{11} son independientemente alquilo C_8 a C_{30} ;

R_{12} y R_{13} son independientemente alquilo inferior; y

X⁻ es un anión. La relación en peso del sulfonato de éter de alcohol a la sal de amonio cuaternario está en el rango de aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1:1.

También se proporciona un método para aumentar la
5 recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. El método comprende la inyección de la composición descrita anteriormente en un pozo que está en contacto con la formación subterráneas que contiene hidrocarburos en una cantidad eficaz para reducir la tensión
10 interfacial entre el fluido de fracturación y el petróleo atrapado dentro de la formación y cambiar la humectabilidad de la formación subterránea que contiene hidrocarburos para recuperar el petróleo crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos.

Se proporciona otro método para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. El método comprende la inyección de un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario

5 en un pozo que está en contacto con la formación subterránea que contiene hidrocarburos en una cantidad eficaz para reducir la tensión interfacial entre fluido de fracturación y petróleo atrapado dentro de la formación y cambiar de la humectabilidad de la formación subterránea que contiene

10 hidrocarburos para recuperar el petróleo e crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos. El sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario son como se describen anteriormente.

Otros objetos y características serán en parte evidentes y en parte indicados a continuación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 ilustra los resultados de la prueba de imbibición de gotas para las gotas de surfactante de los Ejemplos 1I (gota 1), 1N Gota 2), 10 (Gota 3), y agua (Gota de 4).

Los caracteres de referencia correspondientes indican partes correspondientes en los dibujos.

DESCRIPCIÓN DE LAS INCORPORACIONES PREFERIDAS

10 Se ha descubierto que ciertas combinaciones de surfactantes son más eficaces en el aumento de la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos, en particular después de la fracturación

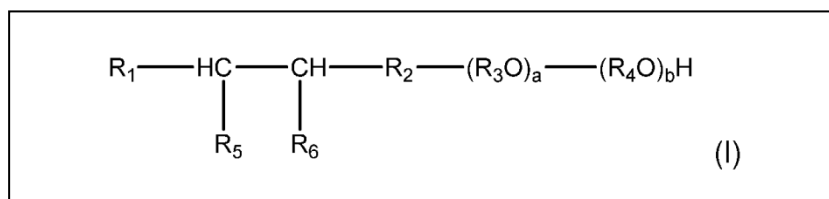
hidráulica, en comparación con los surfactantes convencionales usados para este propósito.

Se proporciona una composición para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene

5 hidrocarburos, la composición que comprende un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario, la relación en peso del sulfonato de éter de alcohol a la sal de amonio cuaternario está en el rango de aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1:1.

10 Sulfonato de éter de alcohol de la composición tiene la

fórmula I:



En donde:

R_1 es alquilo;

R_2 es alquilenos;

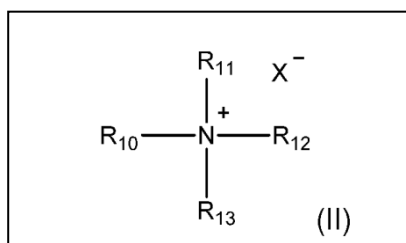
R_3 y R_4 son cada uno de forma independiente etileno o
5 propileno;

R_5 es hidroxilo y R_6 es $-SO_3M$, o R_5 es $-SO_3M$ y R_6 es hidroxilo;

M es independientemente un metal alcalino, un metal
alcalinotérreo, hidronio, NH_3 o NH_2 ; y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 0
10 a 30, y $a + b$ es igual a 1 a 60.

La sal de amonio cuaternario de la composición tiene la
fórmula II:



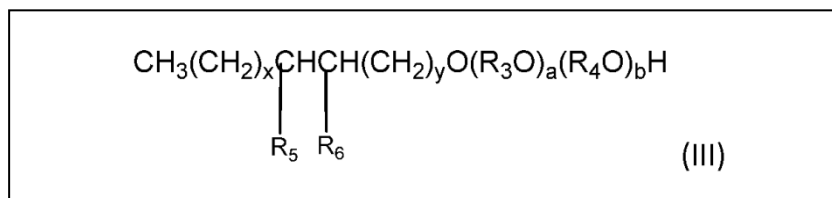
En donde:

R_{10} y R_{11} son independientemente alquilo C_8 a C_{30} ;

R_{12} y R_{13} son independientemente alquilo inferior; y

5 X^- es un anión.

Preferiblemente, el sulfonato de éter de alcohol de la
composición tiene la fórmula III



10 En donde:

R_3 es isopropileno y R_4 es etileno, o R_3 es etileno y R_4 es
isopropileno;

R_5 es hidroxilo y R_6 es $-\text{SO}_3\text{M}$, o R_5 es $-\text{SO}_3\text{M}$ y R_6 es hidroxilo;

M es independientemente Na, K, Ca, Mg, hidronio, NH_3 o NH_2 ;

x y y son cada uno independientemente un número entero de 0

a 27, y $x + y$ es igual a 5 a 27; y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 0

a 30, y $a + b$ es igual a 1 a 60.

- 5 Para el sulfonato de éter de alcohol de fórmula I o III, se prefiere que cada R_3 sea isopropileno y R_4 sea etileno.

Para el sulfonato de éter de alcohol de fórmula III, R_5 puede ser hidroxilo y R_6 puede ser $-\text{SO}_3\text{M}$. Alternativamente, R_5 puede ser $-\text{SO}_3\text{M}$ y R_6 puede ser hidroxilo.

- 10 Para el sulfonato de éter de alcohol de fórmula III, x y y cada uno puede ser independientemente un número entero de 0 a 15, y $x + y$ puede ser igual a 5 a 15. Preferiblemente, x puede ser 7 y y puede ser 8 (es decir, la parte de alcohol del compuesto se deriva de alcohol de oleilo).

Para el sulfonato de éter de alcohol de fórmula I o III, a puede ser de 2 a 25, b puede ser de 2 a 25, y $a + b$ puede ser igual a 4 a 50. De forma alternativa, a es 3 a 20, b es de 6 a 20, y $a + b$ es igual a 9 a 40. Como otra alternativa, a es de 5 a 18, b es de 10 a 12, y $a + b$ es igual a 15 a 30.

Preferiblemente, a es 18, b es 10, y $a + b$ es igual a 28.

El sulfonato de éter de alcohol es preferiblemente soluble en agua, biodegradable, estable térmicamente, tolerante a la sal y/o se fabrica a partir de recursos renovables.

10 Los surfactantes de sulfonato de éter de alcohol de fórmula I o III están disponibles comercialmente de Oil Chem Technologies of Sugar Land, en Texas y se pueden fabricar por métodos conocidos tales como los descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 7.629.299.

Para el surfactante de amonio cuaternario, R_{10} y R_{11} pueden ser independientemente alquilo C_8 a C_{18} . Preferiblemente, R_{10} y R_{11} son cada uno coco (una mezcla de alquilo C_{12} y C_{18} alquilo).

- 5 Para el surfactante de amonio cuaternario, R_{10} y R_{11} pueden ser independientemente metilo o etilo.

X^- del surfactante de amonio cuaternario puede ser cualquier anión, tal como un haluro, un sulfato, un nitrato, un nitrito, un carbonato, o un carboxilato.

- 10 La sal de amonio cuaternario es preferiblemente dispersable en agua, térmicamente estable, y/o biodegradable.

Los surfactantes de sal de amonio cuaternario de la fórmula II están disponibles comercialmente de varios proveedores, incluyendo Nalco Champion (Houston, Texas), Stepan

(Northfield, Illinois), y Akzo Nobel Surface Chemistry LLC
(Chicago, Illinois).

La relación en peso del sulfonato de éter de alcohol a la
sal de amonio cuaternario en la composición puede estar en
5 el rango de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:1, o
desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.

Alternativamente, esta relación en peso puede estar en el
rango de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 10:1.

La composición puede comprender además un vehículo, tal como
10 un vehículo líquido. Preferiblemente, el vehículo comprende
agua, un alcohol, un éter, un glicol, o una combinación de
los mismos.

La composición se puede proporcionar como un concentrado para dilución antes de su uso, o en forma diluida mediante la incorporación de un vehículo en la composición.

La composición también puede incluir aditivos de yacimientos
5 de petróleo usados normalmente en la fracturación hidráulica o fractura post-primaria.

Se proporciona un método para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. El método comprende la inyección de la
10 composición en un pozo que está en contacto con la formación subterránea que contiene hidrocarburos. La composición se usa en una cantidad eficaz para reducir la tensión interfacial entre fluido de fracturación y el petróleo atrapado dentro de la formación y cambiar la humectabilidad

de la formación subterránea que contiene hidrocarburos para recuperar el petróleo crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos.

La cantidad de la composición puede ser eficaz en el cambio
5 de la humectabilidad de un depósito de humedecido con petróleo a humedecido con agua, o de humedecido con mezcla a humedecido con agua.

La cantidad de total de sulfonato de éter de alcohol y surfactantes de sales de amonio cuaternario en la composición
10 puede estar en el rango de 0.01% en peso a 3% en peso con base en el peso total de la composición.

El fluido de fracturación comprende preferiblemente salmuera para inyección. La salmuera para inyección puede comprender de 97 a 99.99% del volumen del fluido de fracturación.

Otro método para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos comprende inyectar un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario en un pozo que está en contacto con la

5 formación subterránea que contiene hidrocarburos. El sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario se utilizan en una cantidad eficaz para reducir la tensión interfacial entre fluido de fracturación y el petróleo atrapado dentro de la formación y cambiar la humectabilidad

10 de la formación subterránea que contiene hidrocarburos para recuperar el petróleo crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos. El sulfonato de éter de alcohol tiene la fórmula I o III tal como se describe en el presente, y la

sal de amonio cuaternario tiene la fórmula II tal como se describe en el presente.

El sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario se pueden inyectar de forma secuencial en el pozo. Alternativamente, el sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario pueden ser inyectados en el pozo de forma simultánea.

Los aditivos adicionales típicamente utilizados en la fracturación hidráulica o utilizados en la fracturación post-primaria pueden ser inyectados en el pozo, tal como un agente de viscosidad, un disolvente, un álcali, un coadyuvante de retorno del flujo, un no-emulsionante, un reductor de fricción, un interruptor, un agente de reticulación, un biocida o un agente de sostén (por ejemplo,

arena). Estos aditivos son típicamente menos de 1% del volumen de fluido de fracturación.

La formación subterránea que contiene hidrocarburos puede comprender un depósito de arenisca o un depósito de
5 carbonato.

La etapa de inyección de los métodos de la invención se puede producir después de la fracturación hidráulica del pozo.

La etapa de inyección de los métodos de la invención se puede producir durante la fracturación hidráulica del pozo.

10 Los métodos de la invención son especialmente útiles cuando el depósito tiene una ultra baja permeabilidad, una baja porosidad, capacidad de humectación con petróleo, una alta temperatura, y/o una alta salinidad, y/o cuando existe una

alta concentración de cationes divalentes en el fluido de fracturación y el agua producida.

A menos que se indique lo contrario, un grupo "alquilo" tal como se describe en el presente documento solo o como parte

5 de otro grupo es un radical de hidrocarburo monovalente saturado lineal opcionalmente sustituido que contiene de uno a veinte átomos de carbono y preferiblemente de uno a doce átomos de carbono, o un radical de hidrocarburo monovalente saturado ramificado opcionalmente sustituido que contiene de

10 tres a veinte átomos de carbono, y preferiblemente de tres a ocho átomos de carbono. El término "alquilo inferior" es un radical de hidrocarburo monovalente saturado lineal opcionalmente sustituido que contiene de uno a seis átomos de carbono o un radical de hidrocarburo monovalente saturado

ramificado opcionalmente sustituido, que contiene de tres a seis átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo inferior no sustituidos incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, s-pentilo, t-pentilo, y similares.

El término "-eno" tal como se utiliza como un sufijo como parte de otro grupo denota un radical bivalente en el cual se elimina un átomo de hidrógeno de cada uno de dos carbonos terminales del grupo, o si el grupo es cíclico, de cada uno de dos átomos de carbono diferentes en el anillo. Por ejemplo, alquilenos denota un grupo bivalente de alquilo tal como etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) o isopropileno ($-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$). Para mayor claridad, la adición del sufijo -eno no está destinada a modificar la definición de la palabra principal sino

denotar un radical bivalente. Por lo tanto, continuando con el ejemplo anterior, alquileno denota un radical de hidrocarburo bivalente saturado lineal opcionalmente sustituido.

- 5 Habiendo descrito la invención en detalle, será evidente que las modificaciones y variaciones son posibles sin apartarse del alcance de la invención definida en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLOS

- 10 Los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplo 1: Prueba de Estabilidad Acuosa

Como una prueba inicial de estabilidad, se determinó la solubilidad de las composiciones que contienen surfactantes

en las salmueras para reducir la posibilidad de daños a un depósito en pruebas de campo posteriores. Esta prueba de detección asegura que ningún sólido se precipite cuando la composición entra en contacto con un fluido de formación o fluido de fracturación. Las composiciones que contienen surfactantes se prepararon mediante la adición de las composiciones a una salmuera de formación de Bakken (27% de sólidos disueltos totales (TDS, por sus siglas en inglés)) para formar mezclas acuosas con concentración de 0.2% de surfactantes totales. Las mezclas fueron monitorizadas para la verificar la estabilidad a 90°C y fueron observadas para verificar la precipitación y la formación de la suspensión. Una mezcla que permanece visiblemente transparente se

considera que tiene suficiente estabilidad acuosa. Los resultados se presentan en la Tabla 1:

5

10

Ej.	Sulfonato de Éter de Alcohol (AES) de la Fórmula III							Sal de Amonio Cuaternario (QAS) de la Fórmula II	Relación en Peso de AES a QAS	Otro surfactante	Resultados de Estabilidad Observada
	x	y	R ₃	a	R ₄	b	M				
A	7	8	isopropileno	4	etileno	3	Na	-	-	-	Separado
B	7	8	isopropileno	8	etileno	3	Na	-	-	-	Separado
C	7	8	isopropileno	10	etileno	3	Na	-	-	-	Separado
D	7	8	isopropileno	12	etileno	3	Na	-	-	-	Separado
E	7	8	isopropileno	18	etileno	2	Na	-	-	-	Separado
F	7	8	isopropileno	18	etileno	4	Na	-	-	-	Separado
G	7	8	isopropileno	18	etileno	8	Na	-	-	-	Transparente
H	7	8	isopropileno	18	etileno	8	Na	-	-	-	Transparente
I	7	8	isopropileno	18	etileno	10	Na	-	-	-	Transparente
J								Cloruro de lauril trimetil amonio	-	-	Transparente
K								-	-	Mezcla de sulfonato de éter de alcohol y alcohol etoxilado	Separado
L								-	-	Alcohol etoxilado	Transparente

M								-	-	Óxido de dimetilamina C ₁₂ -C ₂₂	Transparente
N								Cloruro dicocodimetil amonio	-	-	Separado
O	7	8	isopropileno	18	etileno	10	Na	Cloruro dicocodimetil amonio	20:1	-	Transparente
P	7	8	isopropileno	18	etileno	10	Na	Cloruro dicocodimetil amonio	10:1	-	Transparente

Ejemplo 2: Prueba de Imbibición Espontánea

Las celdas de imbibición se sumergieron en un baño de temperatura con ajuste de alta temperatura (90°C). Tapones de núcleo de Eagle Ford fueron saturados con petróleo de Bakken y se almacenaron durante 4 días para alcanzar la condición de humectación con petróleo. Todos los núcleos fueron luego puestos en Celdas de Imbibición de Vidrio con graduaciones de precisión en 0.1 mL. Las celdas fueron llenadas con un volumen de solución de surfactante primero, y después se sumergieron en un baño de temperatura a 90°C durante un máximo de 500 horas (Hr) hasta que no se desplazó hacia fuera más petróleo. El volumen de petróleo expulsado fue utilizado para calcular la proporción de petróleo y el porcentaje de recuperación de petróleo de Petróleo Original

en su Lugar (OOIP, por sus siglas en inglés). Durante el proceso de imbibición espontánea, los núcleos tenían todas las caras abiertas. No se añadió presión de confinamiento durante el proceso de imbibición. Se asumió que no había
5 ningún hay gas presente en los núcleos o el petróleo, ya que fueron aspirados antes de la imbibición. La Tabla 2 muestra la recuperación de petróleo para diversos surfactantes sometidos a prueba en el Ejemplo 1.

Tabla 2: Recuperación de petróleo versus tiempo de
10 utilización de núcleos de Eagle Ford y petróleo de Bakken para 0.2% de surfactantes en 2% de TDS a 90°C

Tiempo (Hr)	% de Recuperación de Petróleo							
	Ej. 1H	Ej. 1I	Ej. 1J	Ej. 1K	Ej. 1L	Ej. 1M	Ej. 1O	Solo salmuera
0	NT	NT	NT	NT	NT	0	NT	0
65	5.21	2.41	8.22	NT	NT	NT	13.89	NT
89	10.42	2.41	12.33	NT	NT	NT	16.21	NT

113	10.42	4.81	12.33	NT	NT	NT	20.84	NT
137	10.42	9.63	14.39	NT	NT	NT	25.47	NT
233	14.32	9.63	18.50	NT	NT	NT	27.78	NT
241	15.63	9.63	20.56	NT	NT	NT	27.78	NT
257	15.63	14.44	20.56	NT	NT	NT	27.78	NT
281	15.63	14.44	20.56	16.99	0.51	15.12	30.10	NT
385	15.63	14.44	22.61	NT	NT	NT	32.42	NT
437	15.63	19.25	24.67	NT	NT	NT	37.05	NT
457	18.23	19.25	24.67	NT	NT	NT	39.36	NT
481	20.83	19.25	24.67	NT	NT	NT	41.68	NT
628	20.83	19.25	26.72	NT	NT	NT	41.68	NT

NT = No sometido a prueba

Cloruro dicocodimetil amonio (Ej. 1N) no se sometió a prueba

para verificar la recuperación de petróleo, ya que no era

compatible con la salmuera, causando una separación de fase

5 (véase la Tabla 1). El Ej. 10, una proporción de 20:1 en

peso de un sulfonato de éter de alcohol a la mezcla de

surfactante de sal de amonio cuaternario, presentó la

recuperación de petróleo más alta.

Ejemplo 3: Prueba de Imbibición Espontánea

Las celdas de imbibición se sumergieron en un baño de temperatura con ajuste de alta temperatura (90°C). Tapones de núcleo de Eagle Ford fueron saturados con condensado de Eagle Ford y se almacenaron durante 20 días para alcanzar la

5 condición de humectación con petróleo. Todos los núcleos fueron luego puestos en Celdas de Imbibición de Vidrio con graduaciones de precisión en 0.1 mL. Las celdas fueron

llenadas con un volumen de solución de surfactante primero, y después se sumergieron en un baño de temperatura a 90°C o

10 120°C durante un máximo de 500 horas hasta que no se desplazó hacia fuera más petróleo. El volumen de petróleo expulsado fue utilizado para calcular la proporción de petróleo y el porcentaje de recuperación de petróleo de OOIP. Durante el

proceso de imbibición espontánea, los núcleos tenían todas

las caras abiertas. No se añadió presión de confinamiento durante el proceso de imbibición. Se asumió que no había ningún gas presente en los núcleos o el petróleo, ya que fueron aspirados antes de la imbibición. La Tabla 3 muestra la recuperación de petróleo para diversos surfactantes sometidos a prueba en el Ejemplo 1.

Tabla 3: Recuperación de petróleo versus tiempo de utilización de núcleos de Eagle Ford y condensados de Eagle Ford para 0.2% de surfactantes en 2% de TDS a 90°C

Tiempo (Hr)	% de Recuperación de Petróleo					
	Ej. 1I	Ej. 1J	Ej. 1O	Ej. 1P	Mezcla de imidazol acrilado y cloruro de alquildimetil bencil amonio	Solo salmuera
0	0	0	0	0	0	0
40	24.07	4.15	18.52	22.82	23.28	10.15
49	26.48	8.30	20.84	25.36	23.28	15.22
64	28.88	12.45	23.15	32.97	27.51	17.75
72	33.70	12.45	23.15	35.50	27.51	20.29

138	40.92	14.52	30.10	58.32	29.63	30.44
161	43.32	16.60	30.10	60.86	29.63	30.44
184	43.32	16.60	32.42	63.40	31.74	30.44
208	45.73	16.60	32.42	63.40	31.74	30.44
232	45.73	16.60	32.42	63.40	31.74	30.44
304	48.14	16.60	34.73	63.40	31.74	30.44
328	48.14	16.60	34.73	63.40	33.86	30.44
352	48.14	18.67	34.73	63.40	35.97	30.44
376	48.14	20.75	34.73	63.40	35.97	30.44
448	48.14	20.75	34.73	63.40	35.97	30.44
572	48.14	22.83	34.73	63.40	38.09	30.44

El Ej. 1P, una proporción de 10:1 en peso de un sulfonato de éter de alcohol a la mezcla de surfactante de sal de amonio cuaternario, presentó la recuperación de petróleo más alta.

Ejemplo 4: Prueba de Imbibición Espontánea

- 5 Las celdas de imbibición se sumergieron en un baño de temperatura con ajuste de alta temperatura (120°C). Tapones de núcleo de Eagle Ford fueron saturados con petróleo de Bakken y se almacenaron durante 4 a 8 semanas para alcanzar la condición de humectación con petróleo. Todos los núcleos

fueron luego puestos en Celdas de Imbibición de Vidrio con graduaciones de precisión en 0.1 mL. Las celdas fueron llenadas con un volumen de solución de surfactante primero, y después se sumergieron en un baño de temperatura a 90°C o 5 120°C durante un máximo de 500 horas hasta que no se desplazó hacia fuera más petróleo. El volumen de petróleo expulsado fue utilizado para calcular la proporción de petróleo y el porcentaje de recuperación de petróleo de OOIP. Durante el proceso de imbibición espontánea, los núcleos tenían todas 10 las caras abiertas. No se añadió presión de confinamiento durante el proceso de imbibición. Se asumió que no había ningún gas presente en los núcleos o el petróleo, ya que fueron aspirados antes de la imbibición. La Tabla 4 muestra

la recuperación de petróleo para diversos surfactantes sometidos a prueba en el Ejemplo 1.

Tabla 4: Recuperación de petróleo versus tiempo de utilización de núcleos de Eagle Ford y petróleo de Bakken

5 para 0.1% de surfactantes en 27% de TDS a 120°C

Tiempo (Hr)	% de Recuperación de P etróleo		Tiempo (Hr)	% de Recuperación de Pe tróleo	
	Ej. 1J	Ej. 10		Ej. 1J	Ej. 10
0.00	0.00	0.84	134.75	15.04	41.20
0.50	0.00	0.84	150.75	15.04	41.20
1.50	0.00	2.94	159.25	15.04	41.20
2.50	0.30	6.31	174.75	16.54	41.20
6.50	0.30	16.82	182.75	17.45	41.20
17.75	0.90	31.53	200.85	18.05	41.20
19.75	4.51	33.64	226.40	18.05	41.20
21.75	6.02	33.64	247.75	18.05	41.20
23.75	6.02	33.64	254.25	18.05	41.20
25.75	6.02	35.74	273.75	19.55	41.20
29.75	6.02	35.74	297.75	19.55	41.20
46.75	6.02	37.84	319.50	19.55	41.20
57.25	7.52	38.68	325.85	21.06	41.20
79.25	9.02	38.68	343.50	21.06	41.20
81.75	10.53	38.68	372.00	22.56	42.05
87.25	11.43	38.68	391.00	22.56	42.05
103.75	13.54	38.68	398.00	22.56	42.05

107.75	13.54	39.94		415.00	24.07	42.05
110.75	13.54	39.94		424.50	24.07	42.05
126.75	13.54	39.94		463.00	24.07	42.05
132.25	15.04	41.20				

El Ej. 10, una proporción de 20:1 en peso de un sulfonato de éter de alcohol a la mezcla de surfactante de sal de amonio cuaternario, presentó una mayor recuperación de petróleo que el surfactante catiónico sometido a prueba.

5 Ejemplo 5: Prueba de Capacidad de Humectación

Una gota de solución de surfactante (0.2%) se colocó en el núcleo humedecido con petróleo y se observó la imbibición como una función del tiempo. La Figura 1 muestra los resultados de imbibición de gotas para los surfactantes del

10 Ejemplo 1I como la gota, 1N como la gota 2 y 10 como la gota 3 a una concentración de 0.2% en alta salinidad (27% TDS) de salmuera. Dejando a un lado las variaciones en el tamaño de

las gotas y la rugosidad de la superficie, la imbibición de la gota 3 de la composición del Ejemplo 10 fue completa y rápida (es decir, la gota desapareció). Se observó visualmente que el ángulo de contacto de la gota 3 estuvo cerca de cero. Por el contrario, la presencia de las gotas 1 y 2 de los Ejemplos 1I y 1N todavía era evidente después de 15 minutos, lo que sugiere que la combinación de surfactantes fue más eficaz que los surfactantes individuales.

10 Cuando se introducen elementos de la presente invención o las incorporaciones preferidas de la misma, los artículos "un/una", "el/la" y "dicho/dicha" pretenden significar que hay uno o más de los elementos. Los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" pretenden ser inclusivos y

significan que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

En vista de lo anterior, se observará que se logran los diversos objetos de la invención y se alcanzan otros

5 resultados ventajosos.

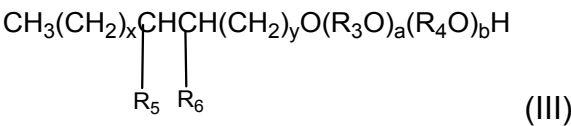
Debido a que se podrían hacer diversos cambios en las composiciones y los métodos anteriores sin apartarse del alcance de la invención, se pretende que toda la materia contenida en la descripción anterior y mostrada en el dibujo

10 adjunto sea interpretada como ilustrativa y no en un sentido limitante.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos, la composición caracterizada porque comprende:

un sulfonato de éter de alcohol que tiene la fórmula III:



en donde:

R₃ y R₄ son cada uno independientemente etileno o isopropileno;

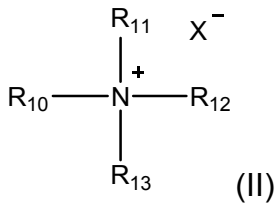
R₅ es hidroxilo y R₆ es -SO₃M, o R₅ es -SO₃M y R₆ es hidroxilo;

M es independientemente litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, radio, hidronio, NH₃ o NH₂;

x e y son cada uno independientemente un número entero de 0 a 15, y x + y es igual a 5 a 15; y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 2 a 25, y a + b es igual a 4 a 50; y

una sal de amonio cuaternario que tiene la fórmula II:



en donde:

R₁₀ y R₁₁ son independientemente alquilo C₈ a C₁₈;

R₁₂ y R₁₃ son independientemente alquilo C₁-C₆; y

X⁻ es un haluro, un sulfato, un nitrato, un nitrito, un carbonato, o un carboxilato;

la relación en peso del sulfonato de éter de alcohol respecto a la sal de amonio cuaternario está en el rango de 20:1 a 1:1.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde

uno de R₃ y R₄ es isopropileno y el otro es etileno; y

M es independientemente Na, K, Ca, Mg, hidronio, NH₃ o NH₂.

3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde R_3 es isopropileno y R_4 es etileno.
4. La composición de la reivindicación 2 o 3, en donde a es 3 a 20, b es 6 a 20, y $a + b$ es igual a 9 a 40.
5. La composición de la reivindicación 2 o 3, en donde a es 5 a 18, b es 10 a 12, y $a + b$ es igual a 15 a 30.
6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R_{10} y R_{11} son independientemente alquilo C_8 a C_{18} ; y R_{12} y R_{13} son independientemente metilo o etilo.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende además un vehículo que comprende agua.
8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde R_3 es isopropileno y R_4 es etileno; M es independientemente Na, K, Ca, Mg, hidronio, NH_3 o NH_2 ; x e y son 7 u 8; a es 4 a 18; y b es 2 a 10.
9. Un método para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos, el método caracterizado porque comprende los siguientes pasos:
 - inyectar ya sea un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario o la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en un pozo que está en contacto con la formación subterránea que contiene hidrocarburos; y
 - recuperar el petróleo crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos;
 - en donde el sulfonato de éter de alcohol, la sal de amonio cuaternario, y la relación en peso del sulfonato de éter de alcohol respecto a la sal de amonio cuaternario son como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y la cantidad del sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario en la composición es de 0,01% en peso a 3% en peso, basado en el peso total de la composición.
10. El método de la reivindicación 9, en donde la composición se inyecta en el pozo.

11. El método de la reivindicación 9, en donde el sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario se inyectan de forma secuencial en el pozo.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde la etapa de inyección se produce durante o después de la fracturación hidráulica del pozo.

P-12445

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **NC2016/0002620**
Solicitud de patente a nombre de **ECOLAB USA INC.**

Yo, CAROLINA DAZA MONTALVO identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 3, obrando como apoderada de la sociedad ECOLAB USA INC., domiciliada en Minnesota, Estados Unidos de América, Solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **13039** notificado electrónicamente el 01 de noviembre de 2018, y teniendo en cuenta la solicitud de prórroga por treinta (30) días presentada el 25 de enero de 2019, atentamente me permito informar que, con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al Solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, se realizan las siguientes modificaciones:

1. Reivindicaciones

En relación con las objeciones sobre la falta de claridad de las reivindicaciones, presento junto con este memorial un nuevo capítulo reivindicatorio, el cual consta de doce (12) reivindicaciones, y que reemplaza completamente el presentado anteriormente. Específicamente, se realizaron las siguientes modificaciones:

1.1 Se eliminaron y/o reemplazaron los términos considerados como generales.

En cuanto a estas modificaciones, me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones de claridad y nivel inventivo planteadas por el Examinador en su concepto técnico.

2. Pago de tasas

En relación con el número de reivindicaciones, atentamente nos permitimos decir que no se adjunta tasa por concepto de reivindicaciones adicionales, toda vez que el nuevo

capítulo reivindicatorio tiene igual número de reivindicaciones que el anteriormente presentado, y en esencia es el mismo objeto, pero definido con mayor claridad.

3. Claridad de la solicitud

El Solicitante manifiesta que mediante la presentación del nuevo capítulo reivindicatorio quedan subsanadas la totalidad de las objeciones, de modo tal que las nuevas reivindicaciones proporcionan claridad y concisión a la invención descrita, siguiendo las recomendaciones realizadas por el Examinador en su concepto técnico.

3.1 El Examinador ha indicado que “[l]as reivindicaciones 1, 7, no son concisas, ya que los términos: “metal alcalino”, “metal alcalinotérreo”, “alquilo inferior”, “anión”, “alcohol”, “éter”, “glicol,”; no especifican un compuesto específico por su nombre químico o fórmula, sino por la función o actividad que desempeñan, lo que hace que se obtengan un número indefinido de unidades que no encuentran soporte en la descripción. Se sugiere definirlos por su nombre o estructura química”. En respuesta, se informa que los términos “alcohol”, “éter” y “glicol” no son incluidos y, además, la reivindicación 1 ha sido modificada para especificar:

- Metal alcalino – litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio.
- Metal alcalinotérreo – berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, radio.
- Alquilo inferior – alquilo C₁-C₆.
- Anión - un haluro, un sulfato, un nitrato, un nitrito, un carbonato, o un carboxilato.

3.2 Su Despacho ha indicado que “[l]a reivindicación 1 señala la definición de M; no obstante, en las fórmulas reivindicadas no se observa la presencia de dicho radical. Se sugiere hacer la corrección necesaria”. Ante ello, respetuosamente se aclara que, aunque M no se muestra en la fórmula (III), M forma parte de la definición de R₅ o R₆ (“R₅ es hidroxilo y R₆ es -SO₃M, o R₅ es -SO₃M y R₆ es hidroxilo”). Por lo tanto, se solicita que la objeción en cuestión sea retirada.

En consecuencia, nos permitimos indicar que el presente capítulo reivindicatorio, que incluye doce (12) reivindicaciones, se ajusta a las disposiciones del artículo 30 de la Decisión 486/00.

4. Descripción

Su Despacho ha indicado que “[l]a descripción en la tabla 1 columna 6 (Pág. 25) enseña las definiciones de R₁, no obstante, en la prioridad se encuentra que dicha columna corresponde a R₄. Se sugiere hacer la corrección para que la tabla mostrada en la descripción corresponda a la enseñada en la prioridad”. En dicho respecto, se informa que se presenta una nueva descripción, en la

cual se ha corregido el error involuntario que había en la columna 6 de la Tabla 1, en donde la información divulgada en dicha columna corresponde a R₄ y no a R₁. Dicha modificación se encuentra soportada en el documento de prioridad, tal como lo ha manifestado el Examinador.

5. Nivel Inventivo

El Examinador establece en su concepto técnico la falta de nivel inventivo de las antiguas reivindicaciones 1 a 12 a la luz de las enseñanzas técnicas descritas en los documentos US2008176772 (D1) y US4370243 (D2).

En este sentido, me permito indicar que el artículo 18 de la Decisión 486 establece que *“Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica”*.

Lo anterior significa que el análisis de nivel inventivo **NO** es una comparación de los objetos de las anterioridades y la solicitud en estudio. El análisis de nivel inventivo **debe demostrar** la obviedad de la invención y establecer cómo ésta no contiene un salto cualitativo, que demuestre su altura inventiva, teniendo en cuenta que se hace **necesario demostrar** que la invención analizada carece de nivel inventivo y hubiese sido obvia para una persona versada en la materia.

Considerando la anterior definición y teniendo en cuenta las modificaciones realizadas, es deseo del Solicitante manifestar que la invención reclamada en el nuevo capítulo reivindicatorio es inventiva en relación con el estado de la técnica citado. Es así como el Solicitante expresa que:

D2 usó un compuesto de amonio cuaternario como agente espesante en combinación con una sulfobetaína, que es un surfactante zwitteriónico (carga cero). D2 no sugirió la combinación de su compuesto de amonio cuaternario con un alcohol éter sulfonato, que es un surfactante aniónico (cargado negativamente).

D2 usa un segundo compuesto de amonio cuaternario como agente de sacrificio. Los agentes de sacrificio se utilizan en la recuperación de petróleo para satisfacer los sitios de adsorción dentro de un reservorio para **disminuir la adsorción** de un surfactante. En D2 (col. 4, ll. 41-58), se encontró que el segundo compuesto de amonio cuaternario disminuye la adsorción del surfactante de sulfobetaína de modo que se pueda recuperar más del surfactante de sulfobetaína después del proceso de inundación con agua:

“La efectividad de las combinaciones instantáneas en vista de la actividad conocida de los surfactantes de sulfobetaina cuando se usan con un alcohol soluble en aceite es sorprendente. Los surfactantes de sulfobetaina cuando se usan con un alcohol soluble en aceite (por ejemplo, hexanol) producen una tensión interfacial agua-aceite ultra-baja en condiciones de alta salinidad en un orden de magnitud menor que las sulfobetainas solas. Las mezclas pueden recuperar el 100% de aceite de los paquetes de arena de laboratorio y la eficiencia de recuperación de aceite no es sensible a la relación de sulfobetaina-alcohol, lo que hace que estas formulaciones sean prácticamente aplicables en el campo. Sin embargo, la pérdida por adsorción de surfactantes tolerantes a la salmuera en condiciones de alta salinidad es prohibitivamente alta y las sulfobetainas no son una excepción. Nuestro descubrimiento de que las sales de amonio cuaternario de bajo costo son productos químicos de sacrificio efectivos para los surfactantes de sulfobetaina hacen que el uso de estos surfactantes tolerantes a la salmuera sea económicamente factible”.
(énfasis añadido)

Así, en D2, el segundo compuesto de amonio cuaternario **disminuyó la adsorción** del surfactante de sulfobetaina, que es el efecto opuesto de la capacidad de humectación mejorada lograda con la invención reclamada. Como se muestra en el Ejemplo 5 de la presente solicitud, se mejora la humectabilidad para **aumentar la adsorción** del surfactante de alcohol éter sulfonato. Esto no ocurre en D2 según la descripción citada anteriormente. Por lo tanto, un experto en la materia no habría esperado lograr una mejor humectabilidad al combinar las enseñanzas de D1 y D2, y habría esperado el efecto contrario.

Adicionalmente, el Examinador parece ignorar los resultados inesperados logrados con la invención reclamada en esta solicitud en términos de mayor humectabilidad y mayor recuperación de crudo en comparación con D1, la técnica anterior más cercana. Reconociendo que cada jurisdicción tiene la autonomía respectiva para decidir en temas de Propiedad Industrial, es de resaltar que, en Estados Unidos y Europa, estos resultados inesperados fueron persuasivos para superar la misma objeción de obviedad, por lo cual, se esperaba que también recibieran una consideración tan favorable en Colombia (véase Patente de USA No.9,926,486 y EP 15773419.5. Decisión de intención de otorgamiento del 14 de noviembre de 2018).

Por lo menos por las razones anteriores, la presente invención es inventiva en comparación con los documentos D1 y D2.

De esta forma, teniendo en cuenta que los documentos D1 y D2 **no mencionan, describen o sugieren**, en forma individual o en combinación, todas las características técnicas reclamadas en el nuevo capítulo reivindicatorio presentado por el Solicitante,

no es posible afirmar que la invención hubiera podido haber sido derivada en forma obvia a partir de dichos documentos.

Por lo tanto, es claro que las nuevas reivindicaciones 1 a 12 cumplen con el requisito de nivel inventivo, tal como se define en el artículo 18 de la Decisión 486 y como se explica detalladamente en el Manual Andino y la Guía para Examinadores de la Superintendencia de Industria y Comercio.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por ese despacho, atentamente solicitamos se conceda el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio o si el señor Examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención, rogamos expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que nuestro mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al Examinador para emitir los exámenes de fondo- y 42 del Código de Procedimiento Administrativo y de lo Contencioso Administrativo que señala que: *“habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión, que será motivada. La decisión resolverá todas las peticiones que hayan sido oportunamente planteadas dentro de la actuación por el peticionario y por los terceros reconocidos”*, (el subrayado es nuestro).

En consecuencia, solicitamos a ese Despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional.

Señor Director,



CAROLINA DAZA MONTALVO

C.C. 66.783.790 de Palmira Valle

TP-141563 CSJ

notificaciones@clarkemodet.com.co

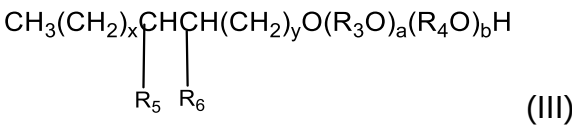
ANEXOS

- Nuevo capítulo reivindicatorio conformado por doce (12) reivindicaciones.
- Nuevo capítulo descriptivo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos, la composición caracterizada porque comprende:

un sulfonato de éter de alcohol que tiene la fórmula III:



en donde:

R₃ y R₄ son cada uno independientemente etileno o isopropileno;

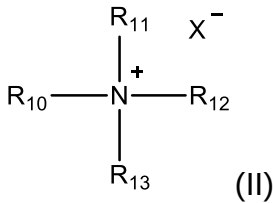
R₅ es hidroxilo y R₆ es -SO₃M, o R₅ es -SO₃M y R₆ es hidroxilo;

M es independientemente litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, radio, hidronio, NH₃ o NH₂;

x e y son cada uno independientemente un número entero de 0 a 15, y x + y es igual a 5 a 15; y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 2 a 25, y a + b es igual a 4 a 50; y

una sal de amonio cuaternario que tiene la fórmula II:



en donde:

R₁₀ y R₁₁ son independientemente alquilo C₈ a C₁₈;

R₁₂ y R₁₃ son independientemente alquilo C₁-C₆; y

X⁻ es un haluro, un sulfato, un nitrato, un nitrito, un carbonato, o un carboxilato;

la relación en peso del sulfonato de éter de alcohol respecto a la sal de amonio cuaternario está en el rango de 20:1 a 1:1.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde

uno de R₃ y R₄ es isopropileno y el otro es etileno; y

M es independientemente Na, K, Ca, Mg, hidronio, NH₃ o NH₂.

3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde R_3 es isopropileno y R_4 es etileno.
4. La composición de la reivindicación 2 o 3, en donde a es 3 a 20, b es 6 a 20, y $a + b$ es igual a 9 a 40.
5. La composición de la reivindicación 2 o 3, en donde a es 5 a 18, b es 10 a 12, y $a + b$ es igual a 15 a 30.
6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R_{10} y R_{11} son independientemente alquilo C_8 a C_{18} ; y R_{12} y R_{13} son independientemente metilo o etilo.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende además un vehículo que comprende agua.
8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde R_3 es isopropileno y R_4 es etileno; M es independientemente Na, K, Ca, Mg, hidronio, NH_3 o NH_2 ; x e y son 7 u 8; a es 4 a 18; y b es 2 a 10.
9. Un método para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos, el método caracterizado porque comprende los siguientes pasos:
 - inyectar ya sea un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario o la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en un pozo que está en contacto con la formación subterránea que contiene hidrocarburos; y
 - recuperar el petróleo crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos;
 - en donde el sulfonato de éter de alcohol, la sal de amonio cuaternario, y la relación en peso del sulfonato de éter de alcohol respecto a la sal de amonio cuaternario son como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y la cantidad del sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario en la composición es de 0,01% en peso a 3% en peso, basado en el peso total de la composición.
10. El método de la reivindicación 9, en donde la composición se inyecta en el pozo.

11. El método de la reivindicación 9, en donde el sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario se inyectan de forma secuencial en el pozo.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde la etapa de inyección se produce durante o después de la fracturación hidráulica del pozo.

WO 2015/153202

PCT/US2015/022261

P-12445 (Solicitud No. NC2016/0002620)

Modificaciones – RTA AO 13039

21 de febrero de 2019

5 **RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO ASISTIDA POR SURFACTANTES**

UTILIZANDO SULFONATOS DE ÉTER DE ALCOHOL Y SURFACTANTES

CATIÓNICOS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona en general con
10 composiciones y métodos una recuperación mejorada de
petróleo crudo de una formación subterránea que contiene
hidrocarburos. Más específicamente, las composiciones son
combinaciones de surfactantes que comprenden un sulfonato de
éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los aditivos químicos incluyendo surfactantes han sido añadidos a los pozos en los procesos de fracturación hidráulica para incrementar la recuperación de petróleo crudo de formaciones subterráneas que contienen

5 hidrocarburos. La fracturación hidráulica se puede utilizar para extender la vida de un pozo de petróleo mediante la inyección de altos volúmenes de fluido de fracturación en el pozo y de bombear el fluido hacia lo profundo de pozo a presiones suficientes para crear o restaurar pequeñas

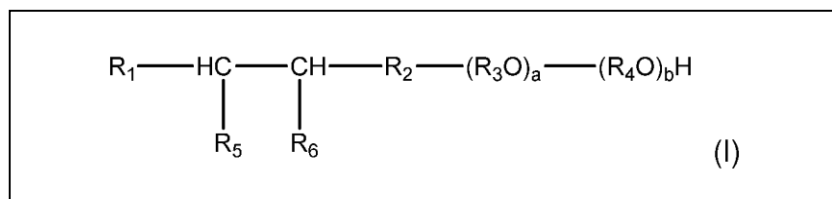
10 fracturas en la roca del depósito desde el cual el petróleo se pueda liberar. Los surfactantes pueden actuar para disminuir la tensión interfacial entre el fluido de fracturación y el petróleo atrapado dentro de las fracturas

en el depósito y pueden cambiar la humectabilidad de la roca del depósito.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 Se proporciona una composición para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. La composición comprende un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario. El sulfonato de éter de alcohol tiene la fórmula I:

10



En donde:

R₁ es alquilo;

R₂ es alquilenos;

R_3 y R_4 son cada uno de forma independiente etileno o propileno;

R_5 es hidroxilo y R_6 es $-\text{SO}_3\text{M}$, o R_5 es $-\text{SO}_3\text{M}$ y R_6 es hidroxilo;

M es independientemente un metal alcalino, un metal

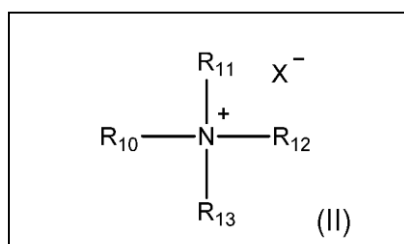
5 alcalinotérreo, hidronio, NH_3 o NH_2 ; y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 0

a 30, y $a + b$ es igual a 1 a 60. La sal de amonio cuaternario

tiene la fórmula II:

10



En donde:

R_{10} y R_{11} son independientemente alquilo C_8 a C_{30} ;

R_{12} y R_{13} son independientemente alquilo inferior; y

X⁻ es un anión. La relación en peso del sulfonato de éter de alcohol a la sal de amonio cuaternario está en el rango de aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1:1.

También se proporciona un método para aumentar la
5 recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. El método comprende la inyección de la composición descrita anteriormente en un pozo que está en contacto con la formación subterráneas que contiene hidrocarburos en una cantidad eficaz para reducir la tensión
10 interfacial entre el fluido de fracturación y el petróleo atrapado dentro de la formación y cambiar la humectabilidad de la formación subterránea que contiene hidrocarburos para recuperar el petróleo crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos.

Se proporciona otro método para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. El método comprende la inyección de un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario

5 en un pozo que está en contacto con la formación subterránea que contiene hidrocarburos en una cantidad eficaz para reducir la tensión interfacial entre fluido de fracturación y petróleo atrapado dentro de la formación y cambiar de la humectabilidad de la formación subterránea que contiene

10 hidrocarburos para recuperar el petróleo e crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos. El sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario son como se describen anteriormente.

Otros objetos y características serán en parte evidentes y en parte indicados a continuación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 ilustra los resultados de la prueba de imbibición de gotas para las gotas de surfactante de los Ejemplos 1I (gota 1), 1N Gota 2), 10 (Gota 3), y agua (Gota de 4).

Los caracteres de referencia correspondientes indican partes correspondientes en los dibujos.

DESCRIPCIÓN DE LAS INCORPORACIONES PREFERIDAS

10 Se ha descubierto que ciertas combinaciones de surfactantes son más eficaces en el aumento de la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos, en particular después de la fracturación

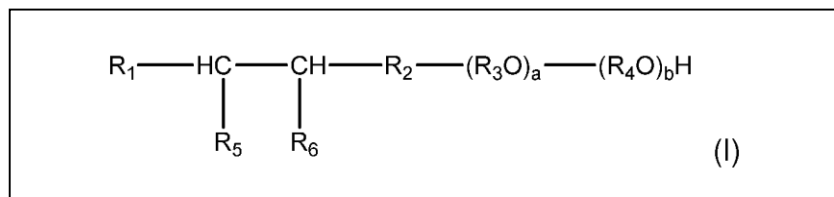
hidráulica, en comparación con los surfactantes convencionales usados para este propósito.

Se proporciona una composición para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene

5 hidrocarburos, la composición que comprende un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario, la relación en peso del sulfonato de éter de alcohol a la sal de amonio cuaternario está en el rango de aproximadamente 40:1 a aproximadamente 1:1.

10 Sulfonato de éter de alcohol de la composición tiene la

fórmula I:



En donde:

R_1 es alquilo;

R_2 es alquilenos;

R_3 y R_4 son cada uno de forma independiente etileno o

5 propileno;

R_5 es hidroxilo y R_6 es $-\text{SO}_3\text{M}$, o R_5 es $-\text{SO}_3\text{M}$ y R_6 es hidroxilo;

M es independientemente un metal alcalino, un metal

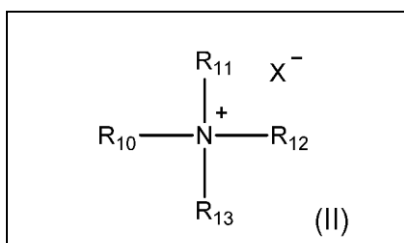
alcalinotérreo, hidronio, NH_3 o NH_2 ; y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 0

10 a 30, y $a + b$ es igual a 1 a 60.

La sal de amonio cuaternario de la composición tiene la

fórmula II:



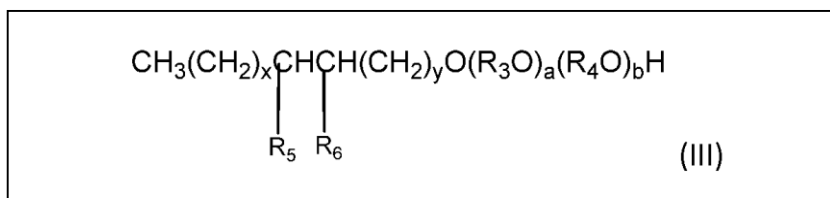
En donde:

R_{10} y R_{11} son independientemente alquilo C_8 a C_{30} ;

R_{12} y R_{13} son independientemente alquilo inferior; y

5 X^- es un anión.

Preferiblemente, el sulfonato de éter de alcohol de la
composición tiene la fórmula III



10 En donde:

R_3 es isopropileno y R_4 es etileno, o R_3 es etileno y R_4 es
isopropileno;

R_5 es hidroxilo y R_6 es $-\text{SO}_3\text{M}$, o R_5 es $-\text{SO}_3\text{M}$ y R_6 es hidroxilo;

M es independientemente Na, K, Ca, Mg, hidronio, NH_3 o NH_2 ;

x y y son cada uno independientemente un número entero de 0

a 27, y $x + y$ es igual a 5 a 27; y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 0

a 30, y $a + b$ es igual a 1 a 60.

- 5 Para el sulfonato de éter de alcohol de fórmula I o III, se prefiere que cada R_3 sea isopropileno y R_4 sea etileno.

Para el sulfonato de éter de alcohol de fórmula III, R_5 puede ser hidroxilo y R_6 puede ser $-\text{SO}_3\text{M}$. Alternativamente, R_5 puede ser $-\text{SO}_3\text{M}$ y R_6 puede ser hidroxilo.

- 10 Para el sulfonato de éter de alcohol de fórmula III, x y y cada uno puede ser independientemente un número entero de 0 a 15, y $x + y$ puede ser igual a 5 a 15. Preferiblemente, x puede ser 7 y y puede ser 8 (es decir, la parte de alcohol del compuesto se deriva de alcohol de oleilo).

Para el sulfonato de éter de alcohol de fórmula I o III, a puede ser de 2 a 25, b puede ser de 2 a 25, y $a + b$ puede ser igual a 4 a 50. De forma alternativa, a es 3 a 20, b es de 6 a 20, y $a + b$ es igual a 9 a 40. Como otra alternativa, a es de 5 a 18, b es de 10 a 12, y $a + b$ es igual a 15 a 30.

Preferiblemente, a es 18, b es 10, y $a + b$ es igual a 28.

El sulfonato de éter de alcohol es preferiblemente soluble en agua, biodegradable, estable térmicamente, tolerante a la sal y/o se fabrica a partir de recursos renovables.

10 Los surfactantes de sulfonato de éter de alcohol de fórmula I o III están disponibles comercialmente de Oil Chem Technologies of Sugar Land, en Texas y se pueden fabricar por métodos conocidos tales como los descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 7.629.299.

Para el surfactante de amonio cuaternario, R_{10} y R_{11} pueden ser independientemente alquilo C_8 a C_{18} . Preferiblemente, R_{10} y R_{11} son cada uno coco (una mezcla de alquilo C_{12} y C_{18} alquilo).

- 5 Para el surfactante de amonio cuaternario, R_{10} y R_{11} pueden ser independientemente metilo o etilo.

X^- del surfactante de amonio cuaternario puede ser cualquier anión, tal como un haluro, un sulfato, un nitrato, un nitrito, un carbonato, o un carboxilato.

- 10 La sal de amonio cuaternario es preferiblemente dispersable en agua, térmicamente estable, y/o biodegradable.

Los surfactantes de sal de amonio cuaternario de la fórmula II están disponibles comercialmente de varios proveedores, incluyendo Nalco Champion (Houston, Texas), Stepan

(Northfield, Illinois), y Akzo Nobel Surface Chemistry LLC
(Chicago, Illinois).

La relación en peso del sulfonato de éter de alcohol a la
sal de amonio cuaternario en la composición puede estar en
5 el rango de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:1, o
desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.

Alternativamente, esta relación en peso puede estar en el
rango de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 10:1.

La composición puede comprender además un vehículo, tal como
10 un vehículo líquido. Preferiblemente, el vehículo comprende
agua, un alcohol, un éter, un glicol, o una combinación de
los mismos.

La composición se puede proporcionar como un concentrado para dilución antes de su uso, o en forma diluida mediante la incorporación de un vehículo en la composición.

La composición también puede incluir aditivos de yacimientos
5 de petróleo usados normalmente en la fracturación hidráulica o fractura post-primaria.

Se proporciona un método para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos. El método comprende la inyección de la
10 composición en un pozo que está en contacto con la formación subterránea que contiene hidrocarburos. La composición se usa en una cantidad eficaz para reducir la tensión interfacial entre fluido de fracturación y el petróleo atrapado dentro de la formación y cambiar la humectabilidad

de la formación subterránea que contiene hidrocarburos para recuperar el petróleo crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos.

La cantidad de la composición puede ser eficaz en el cambio
5 de la humectabilidad de un depósito de humedecido con petróleo a humedecido con agua, o de humedecido con mezcla a humedecido con agua.

La cantidad de total de sulfonato de éter de alcohol y surfactantes de sales de amonio cuaternario en la composición
10 puede estar en el rango de 0.01% en peso a 3% en peso con base en el peso total de la composición.

El fluido de fracturación comprende preferiblemente salmuera para inyección. La salmuera para inyección puede comprender de 97 a 99.99% del volumen del fluido de fracturación.

Otro método para aumentar la recuperación de petróleo crudo de una formación subterránea que contiene hidrocarburos comprende inyectar un sulfonato de éter de alcohol y una sal de amonio cuaternario en un pozo que está en contacto con la

5 formación subterránea que contiene hidrocarburos. El sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario se utilizan en una cantidad eficaz para reducir la tensión interfacial entre fluido de fracturación y el petróleo atrapado dentro de la formación y cambiar la humectabilidad

10 de la formación subterránea que contiene hidrocarburos para recuperar el petróleo crudo de la formación subterránea que contiene hidrocarburos. El sulfonato de éter de alcohol tiene la fórmula I o III tal como se describe en el presente, y la

sal de amonio cuaternario tiene la fórmula II tal como se describe en el presente.

El sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario se pueden inyectar de forma secuencial en el pozo. Alternativamente, el sulfonato de éter de alcohol y la sal de amonio cuaternario pueden ser inyectados en el pozo de forma simultánea.

Los aditivos adicionales típicamente utilizados en la fracturación hidráulica o utilizados en la fracturación post-primaria pueden ser inyectados en el pozo, tal como un agente de viscosidad, un disolvente, un álcali, un coadyuvante de retorno del flujo, un no-emulsionante, un reductor de fricción, un interruptor, un agente de reticulación, un biocida o un agente de sostén (por ejemplo,

arena). Estos aditivos son típicamente menos de 1% del volumen de fluido de fracturación.

La formación subterránea que contiene hidrocarburos puede comprender un depósito de arenisca o un depósito de carbonato.

5 La etapa de inyección de los métodos de la invención se puede producir después de la fracturación hidráulica del pozo.

La etapa de inyección de los métodos de la invención se puede producir durante la fracturación hidráulica del pozo.

Los métodos de la invención son especialmente útiles cuando

10 el depósito tiene una ultra baja permeabilidad, una baja porosidad, capacidad de humectación con petróleo, una alta temperatura, y/o una alta salinidad, y/o cuando existe una alta concentración de cationes divalentes en el fluido de fracturación y el agua producida.

A menos que se indique lo contrario, un grupo "alquilo" tal como se describe en el presente documento solo o como parte de otro grupo es un radical de hidrocarburo monovalente saturado lineal opcionalmente sustituido que contiene de uno a veinte átomos de carbono y preferiblemente de uno a doce átomos de carbono, o un radical de hidrocarburo monovalente saturado ramificado opcionalmente sustituido que contiene de tres a veinte átomos de carbono, y preferiblemente de tres a ocho átomos de carbono. El término "alquilo inferior" es un radical de hidrocarburo monovalente saturado lineal opcionalmente sustituido que contiene de uno a seis átomos de carbono o un radical de hidrocarburo monovalente saturado ramificado opcionalmente sustituido, que contiene de tres a seis átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo inferior

no sustituidos incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, s-pentilo, t-pentilo, y similares.

El término "-eno" tal como se utiliza como un sufijo como
5 parte de otro grupo denota un radical bivalente en el cual se elimina un átomo de hidrógeno de cada uno de dos carbonos terminales del grupo, o si el grupo es cíclico, de cada uno de dos átomos de carbono diferentes en el anillo. Por ejemplo, alquilenos denota un grupo bivalente de alquilo tal como
10 etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) o isopropileno ($-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$). Para mayor claridad, la adición del sufijo -eno no está destinada a modificar la definición de la palabra principal sino denotar un radical bivalente. Por lo tanto, continuando con el ejemplo anterior, alquilenos denota un radical de

hidrocarburo bivalente saturado lineal opcionalmente
sustituido.

Habiendo descrito la invención en detalle, será evidente que
las modificaciones y variaciones son posibles sin apartarse
5 del alcance de la invención definida en las reivindicaciones
adjuntas.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan para
ilustrar adicionalmente la presente invención.

10 Ejemplo 1: Prueba de Estabilidad Acuosa

Como una prueba inicial de estabilidad, se determinó la
solubilidad de las composiciones que contienen surfactantes
en las salmueras para reducir la posibilidad de daños a un
depósito en pruebas de campo posteriores. Esta prueba de

detección asegura que ningún sólido se precipite cuando la composición entra en contacto con un fluido de formación o fluido de fracturación. Las composiciones que contienen surfactantes se prepararon mediante la adición de las composiciones a una salmuera de formación de Bakken (27% de sólidos disueltos totales (TDS, por sus siglas en inglés)) para formar mezclas acuosas con concentración de 0.2% de surfactantes totales. Las mezclas fueron monitorizadas para verificar la estabilidad a 90°C y fueron observadas para verificar la precipitación y la formación de la suspensión.

Una mezcla que permanece visiblemente transparente se considera que tiene suficiente estabilidad acuosa. Los resultados se presentan en la Tabla 1:

Ej.	Sulfonato de Éter de Alcohol (AES) de la Fórmula III							Sal de Amonio Cuaternario (QAS) de la Fórmula II	Relación en Peso de AES a QAS	Otro surfactante	Resultados de Estabilidad Observada
	x	y	R ₃	a	R ₄	b	M				
A	7	8	isopropileno	4	etileno	3	Na	-	-	-	Separado
B	7	8	isopropileno	8	etileno	3	Na	-	-	-	Separado
C	7	8	isopropileno	10	etileno	3	Na	-	-	-	Separado
D	7	8	isopropileno	12	etileno	3	Na	-	-	-	Separado
E	7	8	isopropileno	18	etileno	2	Na	-	-	-	Separado
F	7	8	isopropileno	18	etileno	4	Na	-	-	-	Separado
G	7	8	isopropileno	18	etileno	8	Na	-	-	-	Transparente
H	7	8	isopropileno	18	etileno	8	Na	-	-	-	Transparente
I	7	8	isopropileno	18	etileno	10	Na	-	-	-	Transparente
J								Cloruro de lauril trimetil amonio	-	-	Transparente
K								-	-	Mezcla de sulfonato de éter de alcohol y alcohol etoxilado	Separado
L								-	-	Alcohol etoxilado	Transparente

M								-	-	Óxido de dimetilamina C ₁₂ -C ₂₂	Transparente
N								Cloruro dicocodimetil amonio	-	-	Separado
O	7	8	isopropileno	18	etileno	10	Na	Cloruro dicocodimetil amonio	20:1	-	Transparente
P	7	8	isopropileno	18	etileno	10	Na	Cloruro dicocodimetil amonio	10:1	-	Transparente

Ejemplo 2: Prueba de Imbibición Espontánea

Las celdas de imbibición se sumergieron en un baño de temperatura con ajuste de alta temperatura (90°C). Tapones de núcleo de Eagle Ford fueron saturados con petróleo de Bakken y se almacenaron durante 4 días para alcanzar la condición de humectación con petróleo. Todos los núcleos fueron luego puestos en Celdas de Imbibición de Vidrio con graduaciones de precisión en 0.1 mL. Las celdas fueron llenadas con un volumen de solución de surfactante primero, y después se sumergieron en un baño de temperatura a 90°C durante un máximo de 500 horas (Hr) hasta que no se desplazó hacia fuera más petróleo. El volumen de petróleo expulsado fue utilizado para calcular la proporción de petróleo y el porcentaje de recuperación de petróleo de Petróleo Original

en su Lugar (OOIP, por sus siglas en inglés). Durante el proceso de imbibición espontánea, los núcleos tenían todas las caras abiertas. No se añadió presión de confinamiento durante el proceso de imbibición. Se asumió que no había
5 ningún hay gas presente en los núcleos o el petróleo, ya que fueron aspirados antes de la imbibición. La Tabla 2 muestra la recuperación de petróleo para diversos surfactantes sometidos a prueba en el Ejemplo 1.

Tabla 2: Recuperación de petróleo versus tiempo de
10 utilización de núcleos de Eagle Ford y petróleo de Bakken para 0.2% de surfactantes en 2% de TDS a 90°C

Tiempo (Hr)	% de Recuperación de Petróleo							
	Ej. 1H	Ej. 1I	Ej. 1J	Ej. 1K	Ej. 1L	Ej. 1M	Ej. 1O	Solo salmuera
0	NT	NT	NT	NT	NT	0	NT	0
65	5.21	2.41	8.22	NT	NT	NT	13.89	NT
89	10.42	2.41	12.33	NT	NT	NT	16.21	NT

113	10.42	4.81	12.33	NT	NT	NT	20.84	NT
137	10.42	9.63	14.39	NT	NT	NT	25.47	NT
233	14.32	9.63	18.50	NT	NT	NT	27.78	NT
241	15.63	9.63	20.56	NT	NT	NT	27.78	NT
257	15.63	14.44	20.56	NT	NT	NT	27.78	NT
281	15.63	14.44	20.56	16.99	0.51	15.12	30.10	NT
385	15.63	14.44	22.61	NT	NT	NT	32.42	NT
437	15.63	19.25	24.67	NT	NT	NT	37.05	NT
457	18.23	19.25	24.67	NT	NT	NT	39.36	NT
481	20.83	19.25	24.67	NT	NT	NT	41.68	NT
628	20.83	19.25	26.72	NT	NT	NT	41.68	NT

NT = No sometido a prueba

Cloruro dicocodimetil amonio (Ej. 1N) no se sometió a prueba

para verificar la recuperación de petróleo, ya que no era

compatible con la salmuera, causando una separación de fase

5 (véase la Tabla 1). El Ej. 10, una proporción de 20:1 en

peso de un sulfonato de éter de alcohol a la mezcla de

surfactante de sal de amonio cuaternario, presentó la

recuperación de petróleo más alta.

Ejemplo 3: Prueba de Imbibición Espontánea

Las celdas de imbibición se sumergieron en un baño de temperatura con ajuste de alta temperatura (90°C). Tapones de núcleo de Eagle Ford fueron saturados con condensado de Eagle Ford y se almacenaron durante 20 días para alcanzar la

5 condición de humectación con petróleo. Todos los núcleos fueron luego puestos en Celdas de Imbibición de Vidrio con graduaciones de precisión en 0.1 mL. Las celdas fueron

llenadas con un volumen de solución de surfactante primero, y después se sumergieron en un baño de temperatura a 90°C o

10 120°C durante un máximo de 500 horas hasta que no se desplazó hacia fuera más petróleo. El volumen de petróleo expulsado fue utilizado para calcular la proporción de petróleo y el porcentaje de recuperación de petróleo de OOIP. Durante el

proceso de imbibición espontánea, los núcleos tenían todas

las caras abiertas. No se añadió presión de confinamiento durante el proceso de imbibición. Se asumió que no había ningún gas presente en los núcleos o el petróleo, ya que fueron aspirados antes de la imbibición. La Tabla 3 muestra la recuperación de petróleo para diversos surfactantes sometidos a prueba en el Ejemplo 1.

Tabla 3: Recuperación de petróleo versus tiempo de utilización de núcleos de Eagle Ford y condensados de Eagle Ford para 0.2% de surfactantes en 2% de TDS a 90°C

Tiempo (Hr)	% de Recuperación de Petróleo					
	Ej. 1I	Ej. 1J	Ej. 1O	Ej. 1P	Mezcla de imidazol acrilado y cloruro de alquildimetil bencil amonio	Solo salmuera
0	0	0	0	0	0	0
40	24.07	4.15	18.52	22.82	23.28	10.15
49	26.48	8.30	20.84	25.36	23.28	15.22
64	28.88	12.45	23.15	32.97	27.51	17.75
72	33.70	12.45	23.15	35.50	27.51	20.29

138	40.92	14.52	30.10	58.32	29.63	30.44
161	43.32	16.60	30.10	60.86	29.63	30.44
184	43.32	16.60	32.42	63.40	31.74	30.44
208	45.73	16.60	32.42	63.40	31.74	30.44
232	45.73	16.60	32.42	63.40	31.74	30.44
304	48.14	16.60	34.73	63.40	31.74	30.44
328	48.14	16.60	34.73	63.40	33.86	30.44
352	48.14	18.67	34.73	63.40	35.97	30.44
376	48.14	20.75	34.73	63.40	35.97	30.44
448	48.14	20.75	34.73	63.40	35.97	30.44
572	48.14	22.83	34.73	63.40	38.09	30.44

El Ej. 1P, una proporción de 10:1 en peso de un sulfonato de éter de alcohol a la mezcla de surfactante de sal de amonio cuaternario, presentó la recuperación de petróleo más alta.

Ejemplo 4: Prueba de Imbibición Espontánea

- Las celdas de imbibición se sumergieron en un baño de temperatura con ajuste de alta temperatura (120°C). Tapones de núcleo de Eagle Ford fueron saturados con petróleo de Bakken y se almacenaron durante 4 a 8 semanas para alcanzar la condición de humectación con petróleo. Todos los núcleos

fueron luego puestos en Celdas de Imbibición de Vidrio con graduaciones de precisión en 0.1 mL. Las celdas fueron llenadas con un volumen de solución de surfactante primero, y después se sumergieron en un baño de temperatura a 90°C o 5 120°C durante un máximo de 500 horas hasta que no se desplazó hacia fuera más petróleo. El volumen de petróleo expulsado fue utilizado para calcular la proporción de petróleo y el porcentaje de recuperación de petróleo de OOIP. Durante el proceso de imbibición espontánea, los núcleos tenían todas 10 las caras abiertas. No se añadió presión de confinamiento durante el proceso de imbibición. Se asumió que no había ningún gas presente en los núcleos o el petróleo, ya que fueron aspirados antes de la imbibición. La Tabla 4 muestra

la recuperación de petróleo para diversos surfactantes sometidos a prueba en el Ejemplo 1.

Tabla 4: Recuperación de petróleo versus tiempo de utilización de núcleos de Eagle Ford y petróleo de Bakken

5 para 0.1% de surfactantes en 27% de TDS a 120°C

Tiempo (Hr)	% de Recuperación de P etróleo		Tiempo (Hr)	% de Recuperación de Pe tróleo	
	Ej. 1J	Ej. 1O		Ej. 1J	Ej. 1O
0.00	0.00	0.84	134.75	15.04	41.20
0.50	0.00	0.84	150.75	15.04	41.20
1.50	0.00	2.94	159.25	15.04	41.20
2.50	0.30	6.31	174.75	16.54	41.20
6.50	0.30	16.82	182.75	17.45	41.20
17.75	0.90	31.53	200.85	18.05	41.20
19.75	4.51	33.64	226.40	18.05	41.20
21.75	6.02	33.64	247.75	18.05	41.20
23.75	6.02	33.64	254.25	18.05	41.20
25.75	6.02	35.74	273.75	19.55	41.20
29.75	6.02	35.74	297.75	19.55	41.20
46.75	6.02	37.84	319.50	19.55	41.20
57.25	7.52	38.68	325.85	21.06	41.20
79.25	9.02	38.68	343.50	21.06	41.20
81.75	10.53	38.68	372.00	22.56	42.05
87.25	11.43	38.68	391.00	22.56	42.05
103.75	13.54	38.68	398.00	22.56	42.05

107.75	13.54	39.94		415.00	24.07	42.05
110.75	13.54	39.94		424.50	24.07	42.05
126.75	13.54	39.94		463.00	24.07	42.05
132.25	15.04	41.20				

El Ej. 10, una proporción de 20:1 en peso de un sulfonato de éter de alcohol a la mezcla de surfactante de sal de amonio cuaternario, presentó una mayor recuperación de petróleo que el surfactante catiónico sometido a prueba.

5 Ejemplo 5: Prueba de Capacidad de Humectación

Una gota de solución de surfactante (0.2%) se colocó en el núcleo humedecido con petróleo y se observó la imbibición como una función del tiempo. La Figura 1 muestra los resultados de imbibición de gotas para los surfactantes del

10 Ejemplo 1I como la gota, 1N como la gota 2 y 10 como la gota 3 a una concentración de 0.2% en alta salinidad (27% TDS) de salmuera. Dejando a un lado las variaciones en el tamaño de

las gotas y la rugosidad de la superficie, la imbibición de la gota 3 de la composición del Ejemplo 10 fue completa y rápida (es decir, la gota desapareció). Se observó visualmente que el ángulo de contacto de la gota 3 estuvo cerca de cero. Por el contrario, la presencia de las gotas 1 y 2 de los Ejemplos 1I y 1N todavía era evidente después de 15 minutos, lo que sugiere que la combinación de surfactantes fue más eficaz que los surfactantes individuales.

10 Cuando se introducen elementos de la presente invención o las incorporaciones preferidas de la misma, los artículos "un/una", "el/la" y "dicho/dicha" pretenden significar que hay uno o más de los elementos. Los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" pretenden ser inclusivos y

significan que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

En vista de lo anterior, se observará que se logran los diversos objetos de la invención y se alcanzan otros

5 resultados ventajosos.

Debido a que se podrían hacer diversos cambios en las composiciones y los métodos anteriores sin apartarse del alcance de la invención, se pretende que toda la materia contenida en la descripción anterior y mostrada en el dibujo

10 adjunto sea interpretada como ilustrativa y no en un sentido limitante.