

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
17 de junio de 2010 (17.06.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2010/068082 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01F 17/00 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/MX2009/000106
- (22) Fecha de presentación internacional:
5 de octubre de 2009 (05.10.2009)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
MX/a/2008/015989
12 de diciembre de 2008 (12.12.2008) MX
- (71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **ZAMUDIO RIVERA, Luis, Silvestre** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **LÓPEZ RAMÍREZ, Simón** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **HERNÁNDEZ ALTAMIRANO, Raúl** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **MENA CERVANTES, Violeta, Yasmín** [MX/MX]; Av.

Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **GARCÍA MUÑOZ, Norma, Araceli** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **RÍOS REYES, Alfredo** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **ORTEGA RODRÍGUEZ, Alejandro** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **MENDOZA DE LA CRUZ, José, Luis** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **LOZADA Y CASSOU, Marcelo** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX). **BUENROSTRO GONZÁLEZ, Eduardo** [MX/MX]; Av. Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C. P. 07730 México, D. F. (MX).

(74) Mandatario: **GUZMÁN VEGA, Mario, Alberto**; Av. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, México, D. F., 07730 (MX).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: 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,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: FOAMING COMPOSITION FOR HIGH TEMPERATURE AND SALINITY

(54) Título : COMPOSICIÓN ESPUMANTE PARA ALTA TEMPERATURA Y SALINIDAD

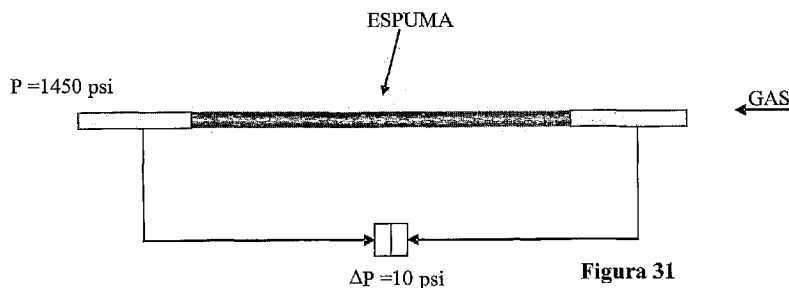


Figura 31

(57) Abstract: The present invention relates to the preparation of foaming formulations for high temperature, salinity and concentration of divalent ions, such as calcium and magnesium ions, that apply the synergistic effect of sodium alpha-olefin sulphonates and alkylamidopropyl betaine; said formulations may use, as solvent, water, seawater, connate water, alcohols or mixtures of all thereof. Said formulations control the piping of gas in deposits of the naturally fractured carbonate type.

(57) Resumen: La presente invención se relaciona con la preparación de formulaciones espumantes para alta temperatura, salinidad y concentración de iones divalentes como calcio y magnesio, que aplican el efecto sinérgico de alfa olefín sulfonatos de sodio y alquil amido propil betainas; dichas formulaciones pueden utilizar como solvente agua, agua de mar, agua congénita, alcoholes o mezcla de todos éstos. Estas formulaciones controlan la canalización de gas en yacimientos del tipo carbonatados naturalmente fracturados.



WO 2010/068082 A1



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):*

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG,

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

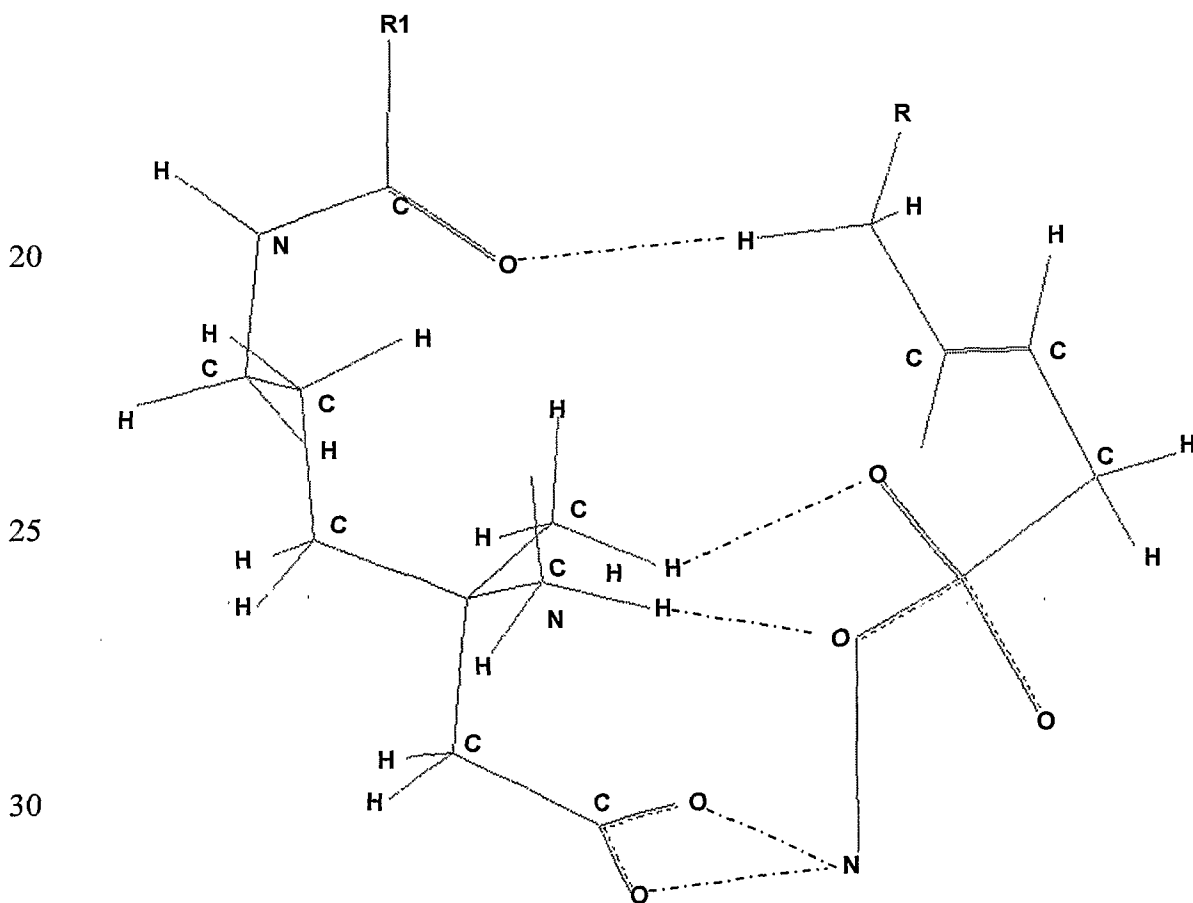
COMPOSICIÓN ESPUMANTE PARA ALTA TEMPERATURA Y SALINIDAD**DESCRIPCIÓN**

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con una composición espumante con
estabilidad mejorada que controla la canalización de gas en yacimientos
10 naturalmente fracturados carbonatados con condiciones de alta salinidad y
temperatura, mediante el efecto sinérgico derivado de la interacción
supramolecular de alfa olefín sulfonatos de sodio con alquil amido propil betaínas
(1).

15



25

30

(1)

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

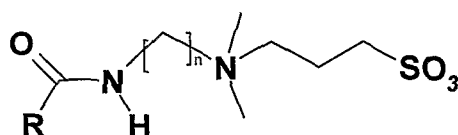
5 Las espumas son dispersiones de gas en una pequeña cantidad de un líquido y tienen un amplio campo de aplicación a nivel industrial. En la industria petrolera, el uso de las espumas se ha extendido a yacimientos naturalmente fracturados y su principal aplicación ha sido en controlar el avance de gas en pozos terminados cerca del contacto gas-aceite y en procesos de recuperación mejorada. En estas aplicaciones la estabilidad de la espuma juega un papel sumamente importante y 10 ésta depende de la estructura química del surfactante que se utilice para generarla, además de las condiciones de temperatura, presión y salinidad que se tengan en el yacimiento.

Dentro de las principales familias químicas de surfactantes que se han utilizado 15 para generar espumas con aplicación en procesos de recuperación mejorada se encuentran: 1) Alquil-aril-sulfonatos (Patente US 5,273,682), 2) Alcoxi-alkil-bencensulfonatos (Patente US 5,049,311), 3) Alfa olefín sulfonatos (Patente US 4,607,695), 4) Betaínas (Patente US 7,104,327) y 5) Alquil éter sulfatos (Reporte DE-FC26-03NT15406 del Departamento de Energía de los Estados Unidos de 20 América). Sin embargo, cuando en los yacimientos las condiciones de temperatura son elevadas (mayores a 70 °C), la salinidad es mayor a 30,000 ppm de sólidos totales y la concentración de iones divalentes tales como calcio y magnesio es mayor a 2,000 ppm, la estabilidad de la espuma que genera esta clase de familias químicas de surfactantes decrece drásticamente.

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

30 La patente US 3,939,911 describe un sistema de tres surfactantes aplicado a procesos de recuperación mejorada en yacimientos con alta temperatura y cuya agua de formación contiene de 200 a 14,000 ppm de iones polivalentes disueltos, tales como calcio o magnesio. El sistema de tres surfactantes está compuesto de:

1) Una sal soluble en agua de un alquil o alquilaril sulfonato, donde la cadena alquílica puede tener de 5 a 25 átomos de carbono, 2) Un surfactante de éster fosfatado con un peso molecular promedio que no excede de 1000 UMA y 3) Un surfactante base sulfobetaina de la fórmula estructural (2) y donde R es un grupo alquilo de 12 a 24 átomos de carbono. La combinación es estable hasta al menos una temperatura de 107 °C y resistente a ataques de bacterias e inhibe la formación de incrustaciones.



(2)

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

La patente US 5,295,540 hace mención de un método a base de espumas para mejorar la producción de hidrocarburos en formaciones subterráneas y que consiste de: 1) Inyectar vapor y fluidos producidos dentro de la formación y 2) Inyectar una mezcla de vapor, un gas no condensable y una mezcla acuosa de surfactante y polisacáridos. Dentro de los surfactantes que menciona que pueden ser usados se encuentran lineal toluén sulfonatos, alquilaril sulfonatos, dialquilaril sulfonatos, alfa olefín sulfonatos y dimerizados alfa olefín sulfonatos.

La patente US 5,542,474 hace mención de un método a base de espuma para mejorar el desempeño durante el suministro de vapor o dióxido de carbono en formaciones subterráneas que contienen aceite crudo y que están constituidas por

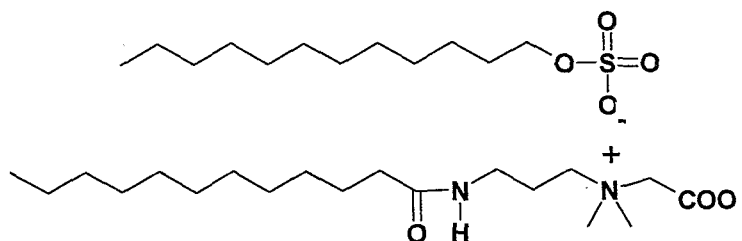
al menos un pozo productor y un pozo inyector. La eficiencia de barrido en el proceso de recuperación de aceite a través de suministro de vapor es mejorada por: 1) Inyectar vapor hasta que éste comience a aparecer en el pozo productor y 2) Agregar posteriormente a la formación una mezcla de vapor, gas no condensable y una solución acuosa de un surfactante-polipéptido. La solución acuosa surfactante-polipéptido forma una espuma estable con el aceite de la formación a las condiciones de yacimiento. Dentro de los surfactantes que se utilizan como base del agente espumante se encuentran sales de sodio y amonio de alcoholes etoxilados sulfatados, alcoholes lineales etoxilados, lineal toluén sulfonatos.

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

La patente US 7,104,327 provee métodos para fracturar zonas subterráneas de alta temperatura y fluidos de fracturamiento acuosos espumados y viscosos para este fin. El fluido de fracturamiento de la invención comprende agua, un terpolímero de ácido 2- acrilamido-2-metilpropano sulfónico, acrilamida y ácido acrílico o sales de ellos, un gas, un agente espumante y un rompedor de viscosidad para controlar y reducir la viscosidad del fluido de fracturamiento. El agente espumante en dicha invención es seleccionado del grupo consistente de C₈-C₂₂ alquilamido-betaína, alfa olefín sulfonato, cloruro de trimetil-taloil- amonio, C₈-C₂₂ alquiletoxilado sulfato y cloruro de trimetil-coco-amonio y se hace mención especial como agente espumante de la cocoamidopropil betaína. En dicha

invención jamás se hace mención de que se utilicen mezclas de alquilamido-betaína y alfa olefín sulfonatos para producir espumas, ni que se aproveche el efecto sinérgico del complejo supramolecular que forman y que incrementa la estabilidad de las espumas.

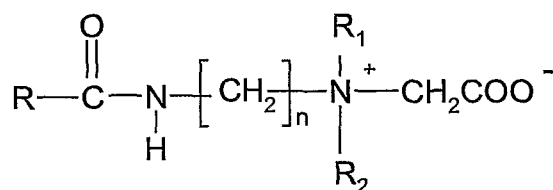
El efecto sinérgico de alquil amido propil betaínas con surfactantes aniónicos del tipo alquil éter sulfato de sodio y alquil sulfato de sodio ha sido estudiado en la literatura (*Langmuir* **2000**, **16**, 1000-1013, *Langmuir* **2004**, **20**, 565-571, *Langmuir* **2004**, **20**, 5445-5453) y principalmente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



(3)

En la solicitud de patente US 2007/0142235 A1 se protegen una composición y proceso para recuperar hidrocarburos, que consisten en inyectar una solución acuosa dentro de una formación que contiene hidrocarburo, a través de uno o más pozos inyectoros, desplazar la solución dentro de la formación y recuperar el hidrocarburo a través de uno o más pozos productores. La solución acuosa contiene uno o más surfactantes anfotéricos del tipo alquil amido betaínas que forman un gel surfactante viscoelástico que puede reducir la tensión interfacial e incrementar la viscosidad del fluido de inyección simultáneamente en ciertos

aceites y salmueras. Los geles viscoelásticos son tolerantes a electrolitos y cationes multivalentes y son particularmente útiles dentro de reservorios que tienen de mediana a alta temperatura, altas salinidades, altas concentraciones de iones divalentes y baja porosidad. Dentro de la solicitud se menciona que la composición para recuperación de hidrocarburos contiene uno o más surfactantes anfotéricos seleccionados por su habilidad de bajar la tensión interfacial e incrementar la viscosidad simultáneamente, un medio acuoso, un surfactante secundario y opcionalmente uno o más polímeros para proveer viscosidad residual. La solicitud de patente indica que uno de los surfactantes anfotéricos (4), que el surfactante secundario puede ser seleccionado del grupo de aniónicos, catiónicos o no iónicos y que el polímero que provee la viscosidad residual es seleccionado del grupo de poliacrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, goma xantana, hidroxietil celulosa o goma guar. Así mismo, la solicitud de patente menciona que la combinación de alquil amido betaínas con surfactantes secundarios del tipo lineal dodecilbencén sulfonato de sodio y arilalquil xilén sulfonato de sodio reduce la tensión interfacial e incrementa la viscosidad del sistema. La solicitud de patente no menciona que se utilicen los surfactantes anfotéricos base alquil amido betaínas y sus mezclas para generar espumas, tampoco indica que se utilicen mezclas de alquil amido betaínas y surfactantes aniónicos del tipo alfa olefín sulfonatos.



(4)

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

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

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

Tabla 1. Fuerza de Interacciones Supramoleculares

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

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

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

En ninguna de las referencias mencionadas se reclama el uso de aditivos espumantes que apliquen el efecto sinérgico de alfa olefín sulfonatos de sodio y alquil amido propil betaínas para el desarrollo de formulaciones que sean capaces de trabajar en ambientes de alta salinidad y temperatura. La presente invención presenta la ventaja de que las formulaciones generadas trabajan eficientemente en ambientes de alta salinidad, temperatura y una alta concentración de iones divalentes de calcio y magnesio, además de que la espuma formada presenta una estabilidad superior con respecto a la generada por los productos que se utilizan actualmente a nivel mundial.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS DE LA INVENCION

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

Figura 1. Esquema del sistema de generación de espuma que permite evaluar la estabilidad de la espuma a presión atmosférica y hasta 100 °C. Este sistema está constituido de los siguientes elementos: 1) tanque de gas (TG), 2) espumómetro (ES), 3) flujómetro (F), 4) baño térmico (BT), 5) Cámara de video (CV), 6) Sistema de captura de imagen (SCI), 7) Válvula controladora de flujo (VCF), 8) Válvula de tres vías (VTV) y 9) Válvula.

Figura 2. Lecturas a registrar durante la prueba de estabilidad de la espuma, donde: AT=Altura total, AE=Altura de la espuma, y AL=Altura de líquido.

Figura 3. Lecturas necesarias para el cálculo de la estabilidad de la espuma.

Figura 4. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75°C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso de los complejos moleculares **9**.

Figura 5. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75°C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso del -2-en-1-sulfonato de sodio **10**.

Figura 6. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso de coco-amido-propil betaína **11**.

Figura 7. Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9**, dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** al 1 % en peso.

Figura 8. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de la formulación **A**.

Figura 9. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % de formulación **B**.

Figura 10. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % de formulación C.

5 **Figura 11.** Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % de formulación D.

Figura 12. Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (formulación A, formulación B, formulación C y
10 formulación D) al 1 % en peso.

Figura 13. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso de los complejos supramoleculares 9.

15 **Figura 14.** Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso de la formulación E.

Figura 15. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % de formulación F.

20 **Figura 16.** Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares 9, formulación E y formulación F) al 1 % en peso.

Figura 17. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso de los complejos
25 supramoleculares 9.

Figura 18. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso de la formulación E.

30 **Figura 19.** Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % de formulación F.

Figura 20. Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9**, formulación **E** y formulación **F**) al 1 % en peso.

5

Figura 21. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso de los complejos supramoleculares **9**.

10 **Figura 22.** Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo, preparada con salmuera al 1 % en peso de la formulación **G**.

Figura 23. Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9** y formulación **G**) al 1 % en peso.

15

Figura 24. Celda PVT adaptada y que se utiliza para la prueba de estabilidad de espumas a alta presión y temperatura, donde: BPR= Válvula reguladora de presión.

20

Figura 25. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 100 kg/cm² y 95 °C en función del tiempo, formada con salmuera al 1 % en peso de los complejos moleculares **9**.

25 **Figura 26.** Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 100 kg/cm² y 95 °C en función del tiempo, formada con salmuera al 1 % en peso del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10**.

Figura 27. Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 100 kg/cm² y 95 °C en función del tiempo, formada con salmuera al 1 % en peso de la coco-amido-propil betaína **11**.

30

Figura 28. Estabilidad de las espumas a 100 kg/cm² y 95 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9**, dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**) al 1 % en peso.

5

Figura 29. Arreglo experimental utilizado para el control de la canalización del gas, donde: BC1= Bomba computarizada para inyección, BC2= Bomba computarizada para inyección, BC 3= Bomba computarizada para la sobre-presión, V1 a V15 = Válvulas de paso, IP= Indicador de presión, CE= Columna empacada, TC1= Celda visual entrada, TC2= Celda visual salida y BPR= Válvula reguladora de presión.

10

Figura 30. Fractura longitudinal artificial utilizada para la prueba de control de canalización del gas.

15

Figura 31. Diagrama que muestra la espuma en una fractura longitudinal, donde se observa que esta espuma soporta una diferencia de presión de 10 psi después de dos semanas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 La presente invención está relacionada con el efecto sinérgico derivado de la interacción supramolecular de alfa olefín sulfonatos de sodio con alquil amido propil betaínas y su aplicación en el desarrollo de formulaciones espumantes con estabilidad mejorada que controlan la canalización de gas en yacimientos naturalmente fracturados carbonatados con condiciones de alta salinidad y
25 temperatura.

Los complejos supramoleculares desarrollados a partir de la interacción de alfa olefín sulfonatos de sodio con alquil amido propil betaínas son tolerantes bajo condiciones de alta temperatura y/o presión a la presencia de iones divalentes
30 como calcio y magnesio y tienen la propiedad de que al utilizarse en formulaciones generan espumas estables a dichas condiciones; superando

Ampliamente en desempeño como agentes espumantes a compuestos base alfa olefin sulfonatos de sodio o alquil amido propil betainas que tradicionalmente se utilizan como agentes espumantes en formulaciones a nivel industrial que tienen aplicación en procesos a baja temperatura y en salmueras con bajas concentraciones de iones divalentes.

Para el desarrollo de la presente invención se siguió un procedimiento que consta de las siguientes etapas: 1) Diseño molecular a través de química computacional, 2) Síntesis de complejos supramoleculares, 3) Caracterización espectroscópica de los complejos supramoleculares y 4) Evaluación experimental de las propiedades espumantes de los complejos supramoleculares. La selección de la presente metodología se fundamenta en el hecho de que el punto clave para resolver la problemática de generar espumas estables en salmueras con altas concentraciones de iones divalentes y en condiciones de alta temperatura y presión es el entendimiento a nivel molecular de cómo controlar la reacción de intercambio catiónico entre el agente espumante y los iones divalentes bajo determinadas condiciones.

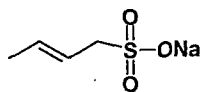
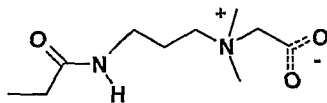
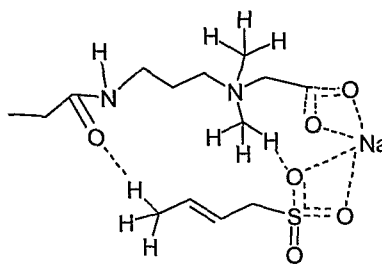
1) DISEÑO MOLECULAR A TRAVÉS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

Con fines de clarificación, antes de entrar a detalle, conviene mencionar que lo que se acostumbra hoy en día, antes de intentar una síntesis de un nuevo compuesto o complejo, es diseñar a través de cálculos teóricos una molécula con la cual se pretenda resolver un determinado problema, lo cual hicimos de la manera que a continuación se explica.

Una vez establecido lo anterior, lo primero que es importante señalar es que la literatura menciona que los compuestos del tipo alfa olefin sulfonatos de sodio se pueden utilizar para generar espumas a altas temperaturas y en salmueras con concentraciones de 30,000 y 120,000 ppm de sólidos totales disueltos y cuyas concentraciones de iones divalentes varía entre 2000 y 3800 ppm (*Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, **43**, 4413-4421). Así mismo, la estabilidad

de la espuma generada depende drásticamente de la concentración de iones divalentes, esto debido a que termodinámicamente se ve favorecido el intercambio de los iones sodio por los iones calcio o magnesio y se generan alfa olefín sulfonatos de iones divalentes que son compuestos que no presentan propiedades espumantes. Por otra parte, la literatura indica que una forma de incrementar la viscosidad de las soluciones que utilizan como agente espumante alquil sulfatos de sodio es a través del uso de cocoamidopropil betaína y que el mecanismo por el cual se da tal incremento es a través de una interacción electrostática entre las cabezas de ambos surfactantes (*Langmuir* **2004**, **20**, 565-571). Aunado a esto, el hecho de que las betaínas poseen un grupo carbonilo con una alta densidad electrónica puede ocasionar que el átomo de sodio de los alfa olefín sulfonatos se coordine fuertemente a este grupo, reduciendo con ello la velocidad de intercambio de los iones sodio por los iones calcio o magnesio a altas temperaturas en salmueras con altas concentraciones de iones divalentes y con ello se obtenga una espuma más estable. Así mismo, las alquil amido propil betaínas poseen en su estructura un grupo amido altamente susceptible de interaccionar supramolecularmente con los protones alílicos de los alfa olefín sulfonatos y con ello incrementar de manera importante la estabilidad de los complejos supramoleculares que se generen.

Cálculos teóricos con el método *ab initio* y el conjunto de bases 321-G fueron utilizados para optimizar en fase gas la geometría y determinar la energía total y cargas atómicas de Mulliken de compuestos base alfa olefín sulfonato de sodio, alquil amido propil betaínas y compuestos supramoleculares derivados de la interacción de los mismos. Las formulas estructurales (5) del but-2-en-1-sulfonato de sodio (alfa olefín sulfonato de sodio) **1**, la etil-amido-propil-betaína (alquil amido propil betaína) **2** y el compuesto supramolecular derivado de la interacción de estos dos compuestos **3**. Así mismo, en las tablas 2, 3 y 4 se muestran los resultados energéticos, las distancias de enlaces y las cargas atómicas de Mulliken principales para los compuestos mencionados y el complejo supramolecular correspondiente.

**1****2****3**

(5)

Tabla 2. Energía de los compuestos **1** y **2** y del complejo supramolecular **3** obtenidos con la base 321-G.

Compuesto o Complejo	Base 321-G	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
1	-2,450,677.36	
2	-1,887,922.90	
3	-4,338,844.63	-244.37

Donde:

1 = but-2-en-1-sulfonato de sodio

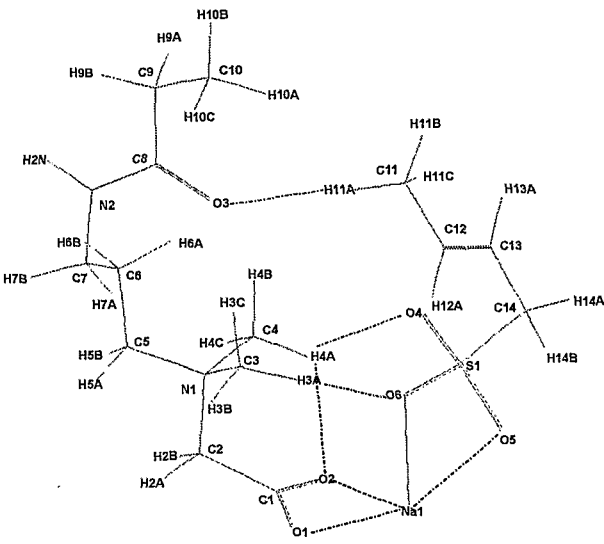
2 = etil-amido-propil-betaína

3 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del but-2-en-1-sulfonato de sodio y la etil-amido-propil-betaína

El análisis de los resultados de la tabla 2 muestra que la formación del complejo supramolecular **3** a partir de la interacción de los compuestos **1** y **2** se ve fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -244.1 kJ/mol indica que se tienen presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion, o una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

El análisis de los resultados de la Tabla 3 muestra que las distancias de 2.289, 2.248, 2.282 y 2.311 Å para las interacciones **O1...Na1**, **O2...Na1**, **O5...Na1** y **O6...Na1** son menores que la suma de Radios de Van der Waals de los átomos de oxígeno (Radio de Van der Waals de 1.40 Å) y sodio (Radio de Van der Waals de 2.31 Å) y son típicas de estructuras que contienen enlaces de coordinación **Na-O** y grupos sulfonatos (*Crystal Growth & Design* **2006**, 6[2], 514-518) o carbonilos (*Green Chemistry* **2005**, 7, 716-720). Así mismo, las distancias de enlace de 1.991 y 2.277 Å para las interacciones **H3A...O6** y **H4A...O4** muestra la presencia de dos fuertes puentes de hidrógeno, los cuales en conjunto con los enlaces de coordinación formados por el átomo de sodio son los responsables de la formación del complejo supramolecular **3**. Así mismo, la distancia de enlace de 2.490 Å para la interacción **H11A...O3** indica la presencia de una interacción supramolecular entre los protones alílicos de los alfa olefín sulfonatos y el átomo de oxígeno del grupo amido de la alquil amido propil betaína.

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

			
Distancia de enlace o de interacción	Distancia de enlace del compuesto o complejo (Å)		
	1	2	3
O1...Na1			2.289
O2...Na1			2.248
O5...Na1	2.161		2.282
O6...Na1	2.164		2.311
H3A...O6			1.991
H4A...O4			2.277
H11A...O3			2.490
C1...O1		1.242	1.251
C1...O2		1.244	1.254
S1-O4	1.570		1.576
S1-O6	1.603		1.602
S1-O5	1.602		1.595

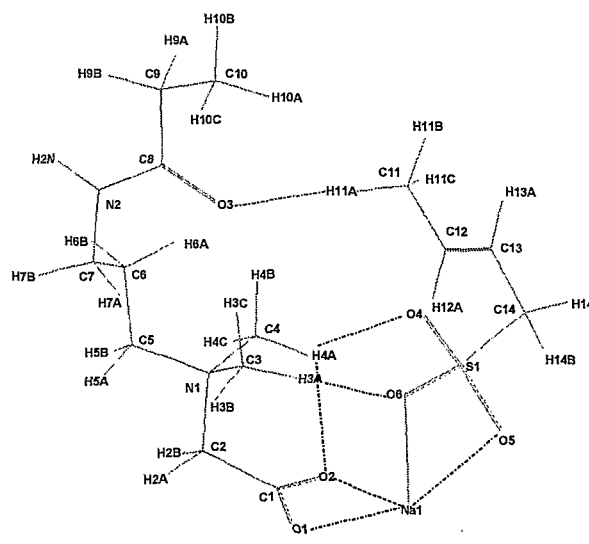
Donde:

1 = but-2-en-1-sulfonato de sodio

5 **2** = etil-amido-propil-betaína

3 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del but-2-en-1-sulfonato de sodio y la etil-amido-propil-betaína

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

			
Átomo	Carga atómica del compuesto o complejo (e)		
	1	2	3
C1		0.846	0.844
C2		-0.317	-0.284
C3		-0.427	-0.506
C4		-0.424	-0.428
C5		-0.176	-0.188

5	C6		-0.479	-0.477
	C7		-0.144	-0.158
	C8		0.895	0.910
	C9		-0.557	-0.550
	C10		-0.567	-0.579
10	C11	-0.634		-0.660
	C12	-0.206		-0.184
	C13	-0.233		-0.238
	C14	-0.833		-0.879
	O1		-0.720	-0.714
15	O2		-0.723	-0.710
	O3		-0.645	-0.648
	O4	-0.733		-0.760
	O5	-0.828		-0.792
	O6	-0.833		-0.816
20	N1		-0.748	-0.747
	N2		-0.909	-0.906
	Na1	0.678		0.528
	S1	1.895		1.897
	H2A		0.252	0.265
25	H2B		0.248	0.265
	H3A		0.337	0.381
	H3B		0.245	0.234
	H3C		0.231	0.287
	H4A		0.340	0.373
30	H4B		0.228	0.245
	H4C		0.233	0.227
	H5A		0.261	0.258
	H5B		0.248	0.249
	H11A		0.231	0.264

H12A	0.262		0.236
H13A	0.250		0.257
H14A	0.298		0.290
H14B	0.304		0.297

Donde:

1 = but-2-en-1-sulfonato de sodio

2 = etil-amido-propil-betaína

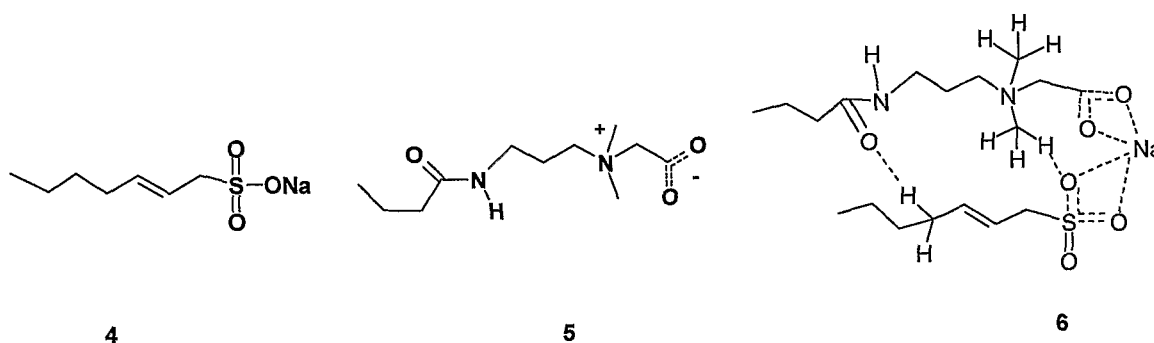
3 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del but-2-en-1-sulfonato de sodio y la etil-amido-propil-betaína

El análisis de los resultados de la Tabla 4 muestra que la carga atómica de Mulliken sobre el átomo de sodio **Na1** del complejo supramolecular **3** se reduce en 0.15 unidades con respecto a la carga que este átomo tiene en el compuesto alfa olefín sulfonato de sodio **1**, mientras que las cargas atómicas de los átomos de Oxígeno **O1** y **O2** sufren un decremento de 0.006 y 0.013 unidades, con respecto a la alquil amido propil betaína **2**. Este cambio significativo en las cargas atómicas de Mulliken confirma que en el complejo supramolecular **3**, el átomo de sodio **Na1** está coordinado con los átomos de oxígeno **O1** y **O2**.

Así mismo, la carga atómica de Mulliken sobre los átomos de hidrógeno **H3A** y **H4A** del complejo supramolecular **3** se incrementa en 0.027 y 0.033 unidades, respectivamente, con respecto a la carga que estos átomos tienen en el compuesto alquil amido propil betaína **2**, mientras que la carga atómica de Mulliken del átomo de oxígeno **O4** sufre un incremento de 0.027 unidades y la del átomo de oxígeno **O6** sufre un decremento de 0.017 unidades, con respecto al compuesto alfa olefín sulfonato de sodio **1**. Este cambio significativo en las cargas atómicas de Mulliken confirma que en el complejo supramolecular **3** se presentan puentes de hidrógeno no convencionales del tipo C-H...O y que son reconocidos ampliamente por generar un máximo de estabilización energética en complejos supramoleculares (*Account Chemical Research*, **1996**, 29, 441-449 y *Crystal*

Growth & Design, **2003**, 3, 239-246).

Con el fin de determinar el efecto que tiene la longitud de la cadena hidrofóbica de las alquil amido propil betaínas y de los alfa olefin sulfonatos de sodio sobre la estabilidad de los complejos supramoleculares formados, se diseñó a través de química computacional y a partir de la interacción del hept-2-en-1-sulfonato de sodio (alfa olefin sulfonato de sodio) **4** con la propil-amido-propil-betaína (alquil amido propil betaína) **5** el complejo supramolecular **6** (6).



(6)

En las tablas 5, y 6 se muestran los resultados energéticos y las distancias de enlaces principales para los compuestos **4**, **5** y el complejo supramolecular **6**.

Tabla 5. Energía de los compuestos **4**, **5** y del complejo supramolecular **6** obtenidos con la base 321-G.

Compuesto o Complejo	Base 321-G	
	Energía total (kJ/mol)	Energía de Interacción (kJ/mol)
4	-2,756,145.74	
5	-1,989,745.37	
6	-4,746,129.56	-238.45

Donde:

4 = hept-2-en-1-sulfonato de sodio

5 = propil-amido-propil-betaína

6 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del hept-2-en-1-sulfonato de sodio y la propil-amido-propil-betaína.

5

El análisis de los resultados de la tabla 5 muestra que la formación del complejo supramolecular **6** a partir de la interacción de los compuestos **4** y **5** se ve fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -238.45 kJ/mol es del mismo orden de magnitud que la obtenida para el caso del complejo supramolecular **3**, con lo cual se puede inferir que la parte hidrofóbica de los complejos supramoleculares no contribuye de forma significativa a la estabilidad termodinámica de los mismos y que principalmente impacta en las propiedades de solubilidad y en la capacidad de generar el máximo de espuma a una menor concentración de los complejos supramoleculares (concentración micelar crítica).

15

El análisis de los resultados de la Tabla 6 muestra que las distancias de enlace obtenidas para las interacciones **O1...Na1**, **O2...Na1**, **O5...Na1**, **O6...Na1**, **H3A...O6**, **H4A...O4** y **H15A...O3** son del mismo orden de magnitud que las que se obtuvieron para el complejo supramolecular **3**, con lo cual se confirma que la parte hidrofóbica no contribuye de manera significativa en la estabilidad de los complejos supramoleculares obtenidos a partir de la interacción de alfa olefín sulfonato de sodio con alquil amido propil betaínas.

20

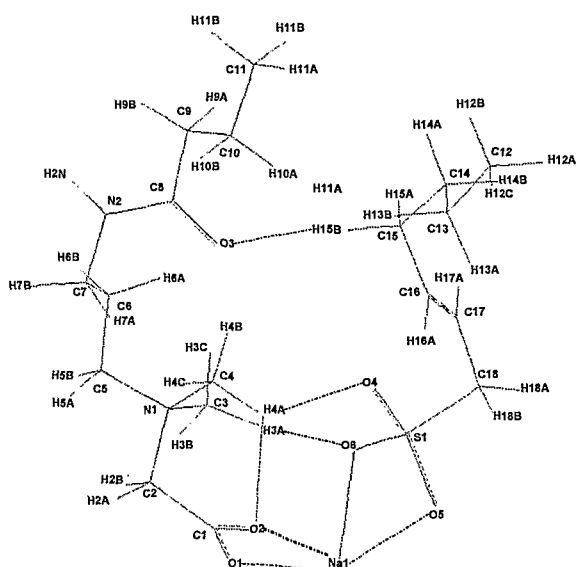
2) SÍNTESIS DE COMPLEJOS SUPRAMOLECULARES

25

Los complejos supramoleculares derivados de la presente invención, se obtienen de acuerdo al procedimiento de síntesis (7) y que consiste en mezclar a temperatura ambiente y presión atmosférica alfa olefín sulfonatos de sodio **7** con alquil amido propil betaínas **8**. La relación molar en la que se forman los complejos supramoleculares a partir de la interacción de los alfa olefín sulfonatos de sodio con las alquil amido propil betaínas se encuentra en los intervalos de 1 a 2 o de 2 a 1, siendo la relación molar 1 a 1 la preferida.

30

Tabla 6 Distancias de enlace principales en los compuestos **4**, **5** y en el complejo supramolecular **6**.

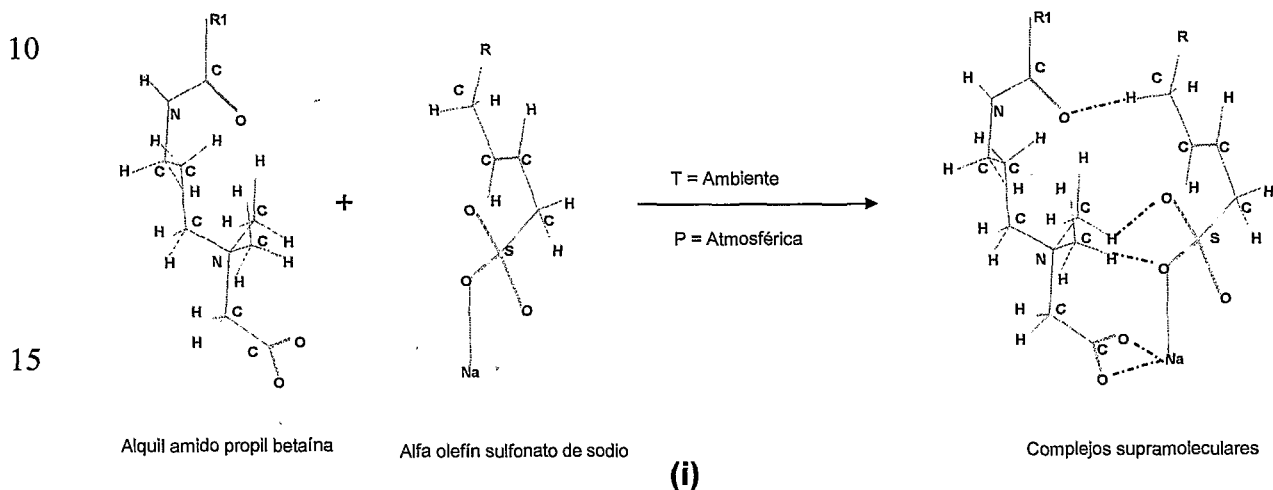
			
Distancia de enlace o de interacción	Distancia de enlace del compuesto o complejo (Å)		
	1	2	3
O1...Na1			2.295
O2...Na1			2.248
O5...Na1	2.161		2.298
O6...Na1	2.164		2.298
H3A...O6			1.967
H4A...O4			2.309
H15B...O3			2.577
C1...O1		1.242	1.251
C1...O2		1.244	1.254
S1-O4	1.570		1.576
S1-O6	1.603		1.598
S1-O5	1.602		1.594

Donde:

1 = but-2-en-1-sulfonato de sodio

5 **2** = etil-amido-propil-betaína

3 = Complejo supramolecular derivado de la interacción del but-2-en-1-sulfonato de sodio y la etil-amido-propil-betaína.



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

Dentro de los alfa olefín sulfonatos de sodio útiles para la presente invención se encuentran el but-2-en-1-sulfonato de sodio, el pent-2-en-1-sulfonato de sodio, el hex-2-en-1-sulfonato de sodio, el hept-2-en-1-sulfonato de sodio, el oct-2-en-1-sulfonato de sodio, el non-2-en-1-sulfonato de sodio, el dec-2-en-1-sulfonato de sodio, el undec-2-en-1-sulfonato de sodio, el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, el tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio, el hexadec-2-en-1-sulfonato de sodio y la mezcla de dos o más de estos alfa olefín sulfonatos de sodio. Dentro de las alquil

amido propil betaínas útiles para la presente invención se encuentran la etil-amido-propil-betaína, la propil-amido-propil-betaína, la butil-amido-propil-betaína, la pentil-amido-propil-betaína, la hexil-amido-propil-betaína, la heptil-amido-propil-betaína, la octil-amido-propil-betaína, la nonil-amido-propil-betaína, la decil-amido-propil-betaína, la undecil-amido-propil-betaína, la coco-amido-propil betaína y mezclas de dos o más de estas alquil amido propil betaínas.

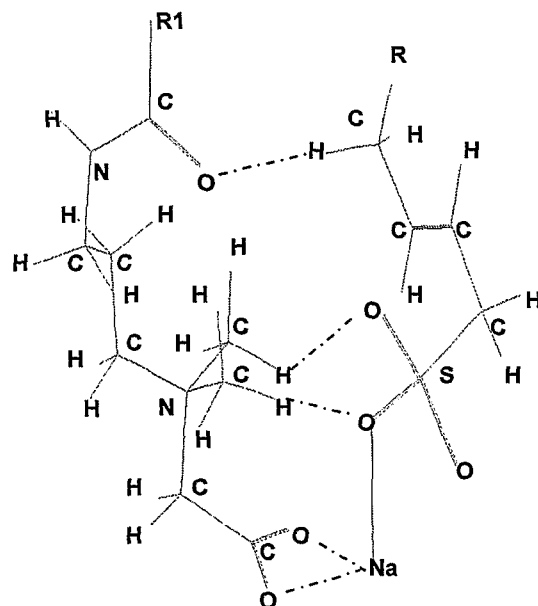
Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la síntesis de los complejos supramoleculares objeto de la presente invención, cuyas fórmulas y naturaleza química también se detallan más adelante (Ejemplos 1 y 2), también se detalla más adelante la composición y efectividad de las formulaciones de tales complejos, que en resumen, consisten de la combinación de los complejos supramoleculares derivados de la interacción de alfa olefín sulfonatos de sodio con alquil amido propil betaínas, con: surfactantes aniónicos (Ejemplo 7), oligómeros derivados del ácido itácónico (Ejemplo 8), copolímeros derivados de la acrilamida y el ácido acrílico (Ejemplo 9), oligómeros derivados del ácido itácónico y copolímeros derivados de la acrilamida y el ácido acrílico (Ejemplo 10), surfactantes catiónicos (Ejemplo 12), surfactantes catiónicos y oligómeros derivados del ácido itácónico (Ejemplo 13), etc. Así mismo, se ponen ejemplos en donde estos complejos se utilizan junto con diferentes gases para formar la espuma.

Ejemplo 1

Síntesis de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**.

En un matraz balón de dos bocas de 1000 mL equipado con un agitador magnético y un termómetro, se mezclaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica con agitación vigorosa 300 gr de una solución acuosa que contenía 30.4% en peso (0.2719 mol) de coco-amido-propil-betaína **11** con 200 gr de una solución acuosa que contenía 33.8% en peso (0.2719 mol) de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10**. La mezcla se agita vigorosamente por espacio de 3 horas y

posteriormente se evaporó el solvente para dar origen a 158.4 gr de un sólido pastoso de color café oscuro que contiene los complejos supramoleculares **9** (cuya fórmula estructural se muestra en (8), donde R es el radical $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ y R_1 está constituido por un conjunto de radicales comprendidos por $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ y C_7H_{15}).



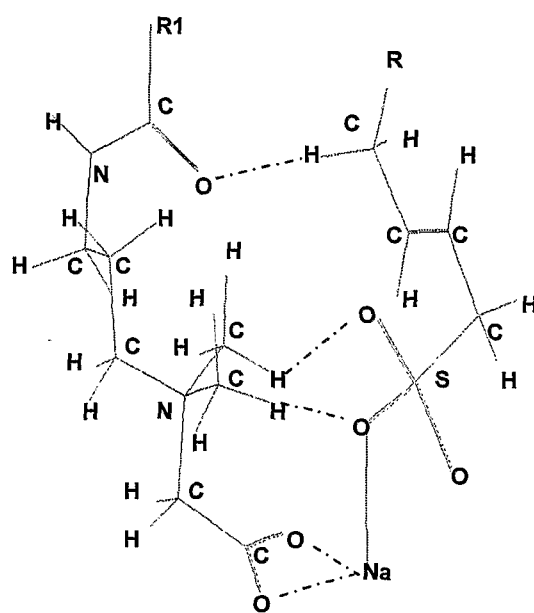
(8)

Ejemplo 2

Síntesis de los complejos supramoleculares **12** derivados de la interacción de tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio **13** y hexadec-2-en-1-sulfonato de sodio **14** con coco-amido-propil betaína **11**.

En un matraz balón de dos bocas de 1000 mL equipado con un agitador magnético y un termómetro, se mezclaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica con agitación vigorosa 300 gr de una solución que contenía 50.0 % en peso de agua, 16.6% en peso de etanol y 31.7% en peso (0.2836 mol) de coco-amido-propil-betaína **11** con 200 gr de una solución acuosa que contenía 28.2% en peso (0.2041 mol) de tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio **13** y 12.1% en

peso (0.0795mol) de hexadec-2-en-1-sulfonato de sodio **14**. La mezcla se agitó vigorosamente por espacio de 3 horas y posteriormente se evaporó el solvente para dar origen a 174.4 gr de los complejos supramoleculares **12**, (cuya fórmula estructural se muestra en (9), donde R está constituido por un conjunto de radicales comprendido por $-C_{10}H_{21}$ y $-C_{12}H_{25}$, y R_1 está constituido por un conjunto de radicales comprendidos por $-C_{11}H_{23}$, $-C_9H_{19}$ y $-C_7H_{15}$) como un sólido pastoso de color café oscuro.



(9)

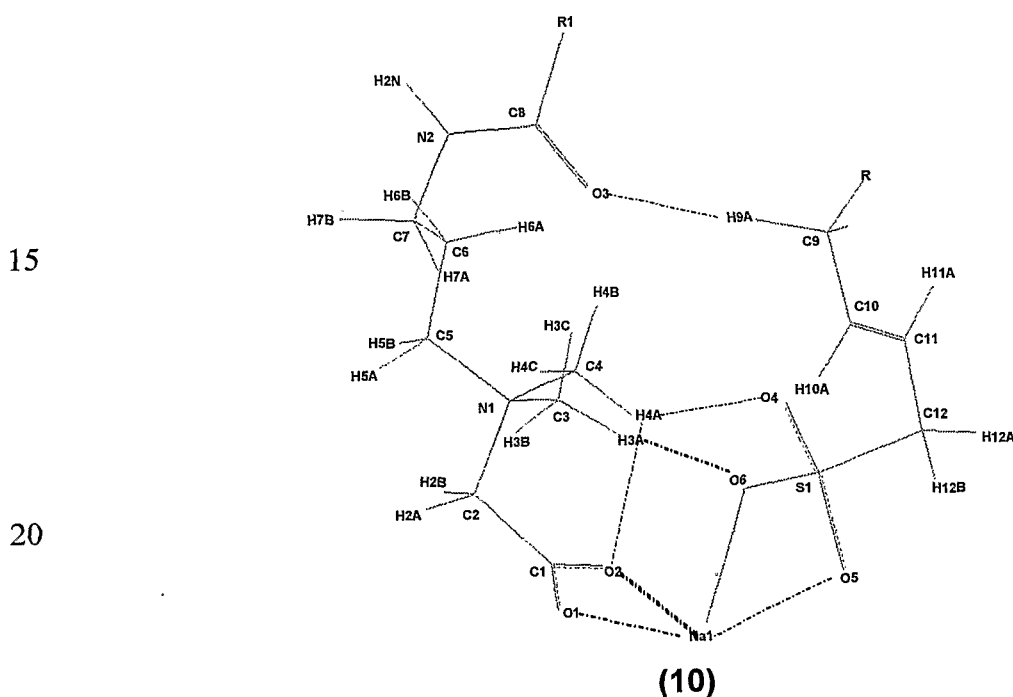
3) CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS COMPLEJOS SUPRAMOLECULARES

Ejemplo 3

Caracterización espectroscópica a través de Resonancia Magnética Nuclear de 1H y ^{13}C y de Infrarrojo de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de 1H obtenido en agua deuterada de los complejos supramoleculares **9** (10) se observan las siguientes

señales características: 1) una señal simple para los protones metílicos **H3** y **H4** en 3.06 ppm y 2) una señal simple para los protones metilénicos **H2** en 3.71 ppm; mientras que en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H de la coco-amido-propil betaína **11** se observa la señal simple para los protones metílicos **H3** y **H4** en 3.01 ppm y la señal simple de los protones metilénicos **H2** en 3.66 ppm. La desprotección que sufren los protones metílicos **H3** y **H4** y los protones metilénicos **H2** en los complejos supramoleculares **9** con respecto a los que se tienen en la coco-amido-propil betaína **11**, indica la presencia de interacciones que dan origen a los complejos supramoleculares.



En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de los complejos supramoleculares **9** se observan las siguientes señales características: 1) una señal simple principal para el carbono **C8** del grupo carbonilo de amida en 175.9 ppm, 2) una señal simple principal para el carbono **C1** del grupo carbonilo de sal de sodio en 169.3 ppm, 3) dos señales simples principales para el carbono alquelínico **C10** en 138.1 y 136.0 ppm, 4) dos señales simples principales para el carbono alquenílico **C11** en 119.7 y 119.2 ppm, 5) tres señales simples principales para los carbonos metilénicos **C5** en 64.0, 63.1 y 62.5 ppm, 6) una señal simple

principal para el carbono metilénico **C12** en 55.0 ppm, 7) una señal simple para los carbonos metílicos **C3** y **C4** en 50.9 ppm y 8) una señal simple para el carbono metilénico **C9** en 36.2 ppm. Una comparación de los desplazamientos químicos obtenidos en el de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de los complejos supramoleculares **9** con los que se obtienen de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de la coco-amido-propil betaína **11** y el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** muestra lo siguiente: 1) en el espectro de ^{13}C de los complejos supramoleculares **9** se observan las señales simples principales para los carbonos carbonilos **C8** y **C1** en 175.9 y 169.3 ppm, mientras que en el espectro de ^{13}C de la coco-amido-propil betaína **11** se observan en 175.8 y 168.8 ppm, 2) en el espectro de ^{13}C de los complejos supramoleculares **9** se observan las señales simples principales para los carbonos alquenílicos **C10** y **C11** en 138.1, 136.0, 119.7 y 119.2 ppm, mientras que en el espectro de ^{13}C del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** se observan en 138.7, 136.6, 119.2 y 118.6 ppm, 3) en el espectro de ^{13}C de los complejos supramoleculares **9** se observan las señales simples principales para los carbonos metilénicos **C5** en 64.0, 63.1 y 62.5, mientras que en el espectro de ^{13}C de la coco-amido-propil betaína **11** se observan en 63.9, 62.6 y 62.1 ppm, 4) en el espectro de ^{13}C de los complejos supramoleculares **9** se observan una señal simple principal para el carbono metilénico **C12** en 55.0 ppm, mientras que en el espectro de ^{13}C del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** se observa en 54.9 ppm, 5) en el espectro de ^{13}C de los complejos supramoleculares **9** se observa una señal simple para los carbonos metílicos **C3** y **C4** en 50.9 ppm, mientras que en el espectro de ^{13}C de la coco-amido-propil betaína **11** se observa en 51.4 ppm, 6) en el espectro de ^{13}C de los complejos supramoleculares **9** se observa una señal simple para el carbono metilénico **C9** en 36.2 ppm, mientras que en el espectro de ^{13}C del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** se observa en 36.9 ppm. La desprotección que sufren los átomos de carbono **C8**, **C1** y **C5**, así como la protección que sufre el átomo de carbono **C3** en los complejos supramoleculares **9** con respecto a la coco-amido-propil betaína **11** demuestra claramente que existen interacciones supramoleculares que dan origen a los complejos supramoleculares **9**.

Así mismo, la desprotección que sufren los átomos de carbono **C10** y **C12** y la protección que sufren los átomos de carbono **C11** y **C9** en los complejos supramoleculares **9** con respecto al dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** confirma la presencia de los mismos **9**.

En el espectro de infrarrojo de los complejos supramoleculares **9** obtenido en pastilla de KBr se observan las siguientes bandas de vibración principales: 1) Una banda de tensión intensa ancha en 1638 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo carbonilo de amida y que traslapa con la banda de vibración del grupo carbonilo de la sal de sodio, 2) Una banda de tensión asimétrica intensa ancha en 1191 cm^{-1} y una banda de tensión simétrica de intensidad media en 1067 cm^{-1} asignadas a la vibración del grupo sulfonato, 3) Una banda de flexión de baja intensidad en 615 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo carbonilo.

4) EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES ESPUMANTES DE LOS COMPLEJOS SUPRAMOLECULARES

La evaluación de la capacidad espumante y de control de la canalización de gas en sistemas naturalmente fracturados de los complejos supramoleculares derivados de la interacción de alfa olefín sulfonatos de sodio y alquil amido propil betaínas, objeto de la presente invención se realizó a través de tres diferentes pruebas: I) Medición de la estabilidad de la espuma a condiciones de presión atmosférica (Prueba de espumación a presión atmosférica), II) Medición de la estabilidad de la espuma a condiciones de alta presión (Prueba de espumación a alta presión) y III) Medición de la capacidad de la espuma para controlar la canalización de gas en sistemas fracturados a alta presión y temperatura (Prueba de control de canalización de gas).

I) Prueba de espumación a presión atmosférica

El sistema de generación de la espuma a presión atmosférica, fue diseñado para evaluar la estabilidad de las espumas generadas por surfactantes a temperaturas de hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El sistema de generación de la espuma (**Figura 1**. Esquema del sistema de generación de espuma que permite evaluar la estabilidad de la espuma a presión atmosférica y hasta 100 °C) está constituido de los siguientes elementos: 1) tanque de gas (TG), 2) espumómetro (ES), 3) flujómetro (F), 4) baño térmico (BT), 5) Cámara de video (CV), 6) Sistema de captura de imagen (SCI), 7) Válvula controladora de flujo (VCF), 8) Válvula de tres vías (VTV) y 9) Válvula.

El dispositivo medular del sistema es el espumómetro de vidrio, el cual está constituido por dos tubos concéntricos. El tubo exterior mide 1.35 m de alto con un diámetro de 0.0762 m, en el interior se encuentra instalado un tubo con una altura de 1.15 m, con diámetro de 0.0508 m. En el tubo interior se carga la solución a evaluar (salmuera más surfactante) y se coloca la lanza con el difusor sinterizado en su centro (que puede ser de vidrio o de acero), a través del cual se inyecta el gas proveniente del tanque, el cual se difunde en el líquido que contiene el surfactante mediante el dispersor que se encuentra en su extremo inferior. La unidad reguladora de flujo de gas consta de tres válvulas; una de paso, una válvula de control de flujo y una de tres vías, las cuales se encuentran conectadas a un flujómetro (flujo máximo de 3 sfc/h) y el control de la temperatura se hace en el espacio anular a través de baño térmico de circulación digital.

Para llevar a cabo la medición de la estabilidad de la espuma y su capacidad de espumar, se desarrolló un proceso que consta de 11 etapas y que se describen a continuación: 1) Preparar la solución de estudio a la concentración requerida por el análisis, 2) Verificar la limpieza de la celda, 3) Retirar la lanza de vidrio o acero de la celda de generación de la espuma, 4) Inyectar 60 ml de la solución a estudiar mediante una jeringa de vidrio de 20 ml y una manguera, 5) Introducir y centrar la lanza de vidrio o acero, 6) Registrar la lectura inicial del nivel del líquido, 7) Dejar fluir durante un minuto el gas a un gasto de 0.25 scf/h, 8) Cerrar la entrada del gas y tomar la altura máxima de la espuma y el nivel del líquido, 9) Dependiendo de la velocidad de desaparición de la espuma se establece el intervalo de tiempo, al cual se registrarán las lecturas, 10) En cada paso de

tiempo leer la altura de la espuma y el nivel del líquido (**Figura 2**. Lecturas a registrar durante la prueba de estabilidad de la espuma, donde: AT=Altura total, AE=Altura de la espuma, y AL=Altura de líquido), 11) Determinar el % de estabilidad de la espuma a cada tiempo.

5

Cuando se observa que la espuma se rompe en algún punto de su estructura, se para el cronómetro y se registra el tiempo total.

10

La estabilidad de la espuma se define como la variación de la altura inicial de la espuma respecto al tiempo (**Figura 3**. Lecturas necesarias para el cálculo de la estabilidad de la espuma) y se determina de acuerdo a la ecuación 1.

$$\text{Estabilidad de la espuma} = 100 - \left(\frac{A_1(t)}{A_1(0) + A_2(0)} \right) * 100$$

Donde:

15

$A_1(t)$ = Altura de la espuma en cada tiempo t seleccionado para la medición

$A_1(0)$ = Altura inicial del gas para inducir la espuma

$A_2(0)$ = Altura inicial de la espuma

Ecuación 1

20

Ejemplo 4

Determinación de la estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**.

25

La estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** fue evaluada a través de la Prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 120,000 ppm de sólidos totales, de los cuales 5,323 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de complejos supramoleculares **9** de 1% en peso y como gas nitrógeno (N₂).

30

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

En la **Figura 4** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75°C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de los complejos moleculares **9**) se muestra la relación de estabilidad de la espuma obtenida con los complejos supramoleculares **9** al transcurso del tiempo y se observa que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 155 minutos.

Con el fin de demostrar que los complejos supramoleculares **9** presentan grandes ventajas al usarse como agente espumante sobre los componentes que se utilizan como materias primas para su formación se determinó la estabilidad de la espuma que generan el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y la coco-amido-propil betaína **11** bajo las mismas condiciones experimentales que se mencionan en el ejemplo 4.

Ejemplo 5

Determinación de la estabilidad de la espuma generada por el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10**.

Los resultados obtenidos de estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración de 1% en peso del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** se muestran en la **Figura 5** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75°C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso del -2-en-1-sulfonato de sodio **10**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 55 minutos.

Ejemplo 6

Determinación de la estabilidad de la espuma generada por la coco-amido-propil betaína **11**.

Los resultados obtenidos de estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la coco-amido-propil betaína **11** se muestran en la **Figura 6** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de coco-amido-propil betaína **11**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 35 minutos.

Una comparación de los resultados obtenidos de estabilidad de espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y la coco-amido-propil betaína **11** **Figura 7** (Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9**, dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** al 1 % en peso) indica que la espuma genera por los complejos supramoleculares **9** es 2.8 veces más estable que la generada por el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y 4.4 veces más estables que la generada por la coco-amido-propil betaína **11**, con estos resultados queda demostrado de manera novedosa la ventaja que tiene usar los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** como agente espumante a presión atmosférica, temperatura elevada y alta concentración de sólidos totales y iones divalentes.

Ejemplo 7

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de surfactantes aniónicos sobre la estabilidad de la espuma generada a partir de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10**, coco-amido-propil betaína **11**, se realizó una formulación **A** que consistió de 88% en peso de los complejos supramoleculares **9**, 6% en peso de un surfactante aniónico del tipo 3-hidroxi-dodecil-sulfonato de sodio **15** y 6% de la coco-amido-propil betaína **11**. La estabilidad de la formulación **A** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de

75 °C, utilizando una salmuera que contenía 120,000 ppm de sólidos totales, de los cuales 5,323 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una
5 concentración de 1% en peso de la formulación **A** y como gas nitrógeno (N₂).

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la formulación **A** se muestran en la **Figura 8** (Comportamiento de la estabilidad
10 de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de la formulación **A**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 140 minutos.

Ejemplo 8

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de oligómeros derivados del
15 ácido itacónico sobre la estabilidad de la espuma generada a partir de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, se realizó una formulación **B** que consistió de 95.2% en peso de los complejos supramoleculares **9** y 4.8%
20 en peso de Poli(ácido itacónico) **16** con un peso molecular promedio en número de 1100 Daltons. La estabilidad de la formulación **B** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 120,000 ppm de sólidos totales, de los cuales 5,323 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una
concentración de la formulación **B** de 1% en peso y como gas nitrógeno (N₂).

25 Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la formulación **B** se muestran en la **Figura 9** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % de formulación **B**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad
30 mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 220 minutos.

Ejemplo 9

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de geles derivados de poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada sobre la estabilidad de la espuma generada a partir de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, se realizó una formulación **C** que consistió de 91% en peso de los complejos supramoleculares **9**, 9% en peso de Poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada **17**. La estabilidad de la formulación **C** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 120,000 ppm de sólidos totales, de los cuales 5,323 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de la formulación **C** de 1% en peso y como gas nitrógeno (N₂).

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la formulación **C** se muestran en la **Figura 10** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % de formulación **C**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 600 minutos.

Ejemplo 10

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de oligómeros derivados del ácido itacónico y geles derivados de poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada sobre la estabilidad de la espuma generada a partir de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, se realizó una formulación **D** que consistió de 87% en peso de los complejos supramoleculares **9**, 8.7% en peso de Poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada **17** y 4.3% en peso de Poli(ácido itacónico) **16**. La estabilidad de la formulación **D** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 120,000 ppm de sólidos totales, de los

cuales 5,323 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de la formulación **D** de 1% en peso y como gas nitrógeno (N_2).

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la formulación **D** se muestran en la **Figura 11** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % de formulación **D**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 680 minutos.

Una comparación de los resultados obtenidos de estabilidad de espuma generada por la formulación **A**, la formulación **B**, la formulación **C** y la formulación **D**, se muestran en la **Figura 12** (Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (formulación **A**, formulación **B**, formulación **C** y formulación **D**) al 1 % en peso) indica que la espuma genera por la formulación **D** es 1.13 veces más estable que la generada por la formulación **C**, 3 veces más estable que la generada por la formulación **B** y 4.9 veces más estable que la generada por la formulación **A**, con estos resultados queda demostrado de manera novedosa la ventaja que tiene usar oligómeros derivados del ácido itacónico y/o geles derivados de Poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada en conjunto con los complejos supramoleculares **9** como agentes espumantes a presión atmosférica, temperatura elevada, alta concentración de sólidos totales, iones divalentes y nitrógeno como gas para generar la espuma.

Ejemplo 11

Determinación de la estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** fueron evaluados a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 38,000 ppm de sólidos totales, de los cuáles 6800 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de complejo supramolecular **9** de 1% en peso y como gas metano (CH_4).

Los resultados obtenidos estabilidad de la espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de los complejos supramoleculares **9** se muestran en la **Figura 13** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de los complejos supramoleculares **9**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 90 minutos.

Ejemplo 12

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de surfactantes catiónicos sobre la estabilidad de la espuma generada a partir de gas metano y de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, se realizó una formulación **E** que consistió de 91% en peso de los complejos supramoleculares **9** y 4.5 % en peso de un surfactante catiónico del tipo cloruro de dodecil-trimetil-amonio **18** y 4.5% en peso de la coco-amido-propil betaína **11**. La estabilidad de la formulación **E** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 38,000 ppm de sólidos totales, de los cuáles 6800 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de la formulación **E** de 1% en peso y como gas metano (CH₄).

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la formulación **E** se muestran en la **Figura 14** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de la formulación **E**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 93 minutos.

Ejemplo 13

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de surfactantes catiónicos y oligómeros derivados del ácido itacónico sobre la estabilidad de la espuma

generada a partir de gas metano y los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, se realizó una formulación **F** que consistió de 87% en peso del complejo supramolecular **9**, 4.4% en peso de cloruro de dodecil-trimetil-amonio **18**, 4.3% en peso de la coco-amido-propil betaína **11** y 4.3% en peso de Poli(ácido itacónico) **16** con un peso molecular promedio en número de 1100 Daltons. La estabilidad de la formulación **F** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 38,000 ppm de sólidos totales, de los cuáles 6800 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de la formulación **F** de 1% en peso y como gas metano (CH₄).

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la formulación **F** se muestran en la **Figura 15** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % de formulación **F**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 150 minutos.

Una comparación de los resultados obtenidos de estabilidad de espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, la formulación **E** y la formulación **F**, se muestran en la **Figura 16** (Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9**, formulación **E** y formulación **F**) al 1 % en peso) indica que la espuma genera por la formulación **F** es 1.6 veces más estable que la generada por la formulación **E** y 1.7 veces más estable que la generada por los complejos supramoleculares **9**, con estos resultados queda demostrado de manera novedosa la ventaja que tiene usar surfactantes catiónicos del tipo sales cuaternarias de alquil amonio y/o oligómeros derivados del ácido itacónico en conjunto con los complejos supramoleculares **9** como agentes espumantes a presión atmosférica, temperatura elevada, alta concentración de sólidos totales, iones divalentes y metano como gas para generar la espuma.

Ejemplo 14

Determinación de la estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivado de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** fueron evaluados a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 38,000 ppm de sólidos totales, de los cuáles 6800 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de los complejos supramoleculares **9** de 1% en peso y como gas etano (CH_3CH_3).

Los resultados obtenidos de estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración de 1% en peso del complejo supramolecular **15** se muestran en la **Figura 17** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de los complejos supramoleculares **9**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 77 minutos.

Ejemplo 15

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de surfactantes catiónicos sobre la estabilidad de la espuma generada a partir de gas etano y los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, se evaluó la formulación **E** que consistió de 91% en peso de los complejos supramoleculares **9**, 4.5 % en peso de un surfactante catiónico del tipo cloruro de dodecil-trimetil-amonio **18** y 4.5% de la coco-amido-propil betaína **11**. La estabilidad de la formulación **E** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 38,000 ppm de sólidos totales, de los cuáles 6800 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de la formulación **E** de 1% en peso y como gas etano (CH_3CH_3).

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso

de la formulación **E** se muestran en la **Figura 18** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de la formulación **E**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 107 minutos.

5

Ejemplo 16

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de surfactantes catiónicos y oligómeros derivados del ácido itacónico sobre la estabilidad de la espuma generada a partir de gas etano y de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, se evaluó la formulación **F** que consistió de 87% en peso del complejo supramolecular **9**, 4.4% en peso de cloruro de dodecil-trimetil-amonio **18**, 4.3% en peso de la coco-amido-propil betaína **11** y 4.3% en peso de Poli(ácido itacónico) **16** con un peso molecular promedio en número de 1100 Daltons. La estabilidad de la formulación **F** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 38,000 ppm de sólidos totales, de los cuáles 6800 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de la formulación **F** de 1% en peso y como gas etano (CH₃CH₃).

10

15

20

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la formulación **C** se muestran en la **Figura 19** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % de formulación **F**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 138 minutos.

25

Una comparación de los resultados obtenidos de estabilidad de espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, la formulación **E** y la formulación **F**, se muestran en la **Figura 20** (Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9**, formulación **E** y formulación **F**) al 1 % en peso)

30

indica que la espuma genera por la formulación **F** es 1.3 veces más estable que la generada por la formulación **E** y 1.8 veces más estable que la generada por los complejos supramoleculares **9**, con estos resultados queda demostrado de manera novedosa la ventaja que tiene usar surfactantes catiónicos del tipo sales cuaternarias de alquil amonio y/o oligómeros derivados del ácido itacónico en conjunto con los complejos supramoleculares **9** como agentes espumantes a presión atmosférica, temperatura elevada, alta concentración de sólidos totales, iones divalentes y etano como gas para generar la espuma.

Ejemplo 17

Con el fin de determinar el efecto que tiene una mayor concentración de iones divalentes en la salmuera utilizada, se evaluaron los complejos supramoleculares **9** en una salmuera que contenía 38,000 ppm de sólidos totales, de los cuáles 6800 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de 1% en peso de los complejos supramoleculares **9** y como gas nitrógeno (N₂).

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de los complejos supramoleculares **9** se muestran en la **Figura 21** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de los complejos supramoleculares **9**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 25 minutos.

Ejemplo 18

Con el fin de determinar el efecto que tiene la adición de surfactantes catiónicos sobre la estabilidad de la espuma generada a partir de los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, se realizó una formulación **G** que consistió de 50% en peso de los complejos supramoleculares **9**, 28% en peso de coco-amido-propil betaína **11** y 22% en peso de un surfactante catiónico del tipo

cloruro de dodecil-trimetil-amonio **18**. La estabilidad de la formulación **G** fue evaluada a través de la prueba de espumación a presión atmosférica, a una temperatura de 75 °C, utilizando una salmuera que contenía 38,000 ppm de sólidos totales, de los cuales 6800 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de la formulación **G** de 1% en peso y como gas nitrógeno (N₂).

Los resultados obtenidos de la estabilidad de espuma en la prueba de espumación a presión atmosférica y a una concentración en peso de 1% en peso de la formulación **G** se muestran en la **Figura 22** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 1 kg/cm² y 75 °C en función del tiempo preparada con salmuera al 1 % en peso de la formulación **G**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 30% es alcanzada en un tiempo de 145 minutos.

Una comparación de los resultados obtenidos de estabilidad de espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** y la formulación **G**, se muestran en la **Figura 23** (Estabilidad de las espumas a 1 kg/cm² y 75 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9** y formulación **G**) al 1 % en peso) indica que la espuma genera por la formulación **G** es 5.8 veces más estable que la generada por los complejos supramoleculares **9**, con estos resultados queda demostrado de manera novedosa la ventaja que tiene usar surfactantes catiónicos del tipo sales cuaternarias de alquil amonio en conjunto con los complejos supramoleculares **9** como agentes espumantes a presión atmosférica, temperatura elevada, alta concentración de sólidos totales, iones divalentes y nitrógeno como gas para generar la espuma.

II) Prueba de espumación a alta presión

El sistema de generación de espuma a alta presión está constituido de una celda PVT (Presión, temperatura, volumen) adaptada como se muestra en la **Figura 24**

(Celda PVT adaptada y que se utiliza para la prueba de estabilidad de espumas a alta presión y temperatura).

- 5 La celda PVT adaptada consiste en una válvula BPR cuya finalidad es la de mantener la presión de trabajo en el sistema y permitir la inyección de los fluidos. Dentro de la celda y en la parte inferior se adaptó un dispersor por donde se inyecta el gas, en esta misma parte se adaptó una entrada para la inyección de la salmuera ya formulada con el espumante. La espuma se genera dentro de un
- 10 tubo de zafiro, en este tubo hay un pistón que se mueve para permitir la entrada de los fluidos, el espacio entre el pistón y la BPR se llena con un aceite mineral con el cual es posible controlar la altura del pistón.

- Para llevar a cabo la medición de la estabilidad de la espuma y su capacidad de
- 15 espumar, se desarrolló un proceso que consta de 11 etapas y que se describen a continuación: 1) Preparar la celda PVT (figura 24) con las adecuaciones correspondientes para la prueba de espumas, 2) Abrir las válvulas de la celda y conectar la bomba de vacío por espacio de 30 minutos, 3) Inyectar el gas a la celda hasta tener dentro de la celda la presión correspondiente a la presión de la
- 20 prueba y la altura del pistón a -0.327, 4) Inyectar el volumen de agente espumante (50 cc), 4) Anotar la altura del espumante con respecto a su referencia y anotar la altura del pistón con el espumante cargado, 5) Colocar la bala de gas a una presión de 150 kg/cm^2 , 6) Anotar la diferencia de altura de líquido y espuma (en caso de existir), 6) Anotar la hora de inicio de la prueba, 7) Inyectar el gas al
- 25 sistema a través del dispersor durante 5 segundos contados con cronómetro, 8) Suspender la inyección de gas y esperar a que la presión de la bala de gas alcance la presión de 150 kg/cm^2 y anotar el volumen de gas inyectado, 9) Anotar la altura inicial de la espuma y comenzar a tomar la altura de la espuma y el líquido cada diez minutos, hasta que la espuma baje totalmente y el espumante
- 30 alcance las alturas iniciales de la prueba, 10) Determinar el % de estabilidad de la espuma a cada tiempo.

Ejemplo 19

5 Determinación de la estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**.

10 La estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** fue evaluada a través de la prueba de espumación a alta presión, a una temperatura de 95 °C, una presión de 100 kg/cm², utilizando una salmuera que contenía 120,000 ppm de sólidos totales, de los cuales 5,323 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de complejos supramoleculares **9** de 1% en peso y como gas nitrógeno (N₂).

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

20 En la **Figura 25** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 100 kg/cm² y 95 °C en función del tiempo formada con salmuera al 1 % en peso de los complejos moleculares **9**) se muestra la relación de estabilidad de la espuma obtenida con el complejo supramolecular **9** al transcurso del tiempo y se observa que la estabilidad mínima de 45% es alcanzada en un tiempo de 72 horas (4320 minutos).

25 Una comparación entre el tiempo requerido para que en las pruebas de espumación a presión atmosférica (ejemplo 4) y de espumación a alta presión (ejemplo 19) se incremente la estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** a un 45% indica que el incremento de la presión
30 tiene un efecto positivo sobre la estabilidad de la espuma, y que el tiempo requerido para disminuir el % de estabilidad de la espuma en la prueba a alta presión es 681 veces más grande que el que se requiere en la prueba a presión atmosférica.

Con el fin de demostrar que los complejos supramoleculares **9** presenta grandes ventajas al usarse como agentes espumantes a alta presión sobre los componentes que se utilizan como materias primas para su formación se determinó la estabilidad de la espuma que generan el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y la coco-amido-propil betaína **11** bajo las mismas condiciones experimentales que se mencionan en el ejemplo 19.

Ejemplo 20

- 10 Determinación de la estabilidad de la espuma generada por el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** a alta presión.

Los resultados obtenidos de estabilidad de espuma en la prueba de espumación a alta presión y a una concentración en peso de 1% en peso del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** se muestran en la **Figura 26** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 100 kg/cm² y 95 °C en función del tiempo, formada con salmuera al 1 % en peso del dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 62% es alcanzada en un tiempo de 3.5 horas (210 minutos). A partir de este tiempo la espuma se rompe.

Ejemplo 21

- 20 Determinación de la estabilidad de la espuma generada por la coco-amido-propil betaína **11** a alta presión.

Los resultados obtenidos estabilidad de espuma en la prueba de espumación a alta presión y a una concentración en peso de 1% en peso de la coco-amido-propil betaína **11** se muestran en la **Figura 27** (Comportamiento de la estabilidad de la espuma a 100 kg/cm² y 95 °C en función del tiempo, formada con salmuera al 1 % en peso de la coco-amido-propil betaína **11**) y el análisis de los resultados indica que la estabilidad mínima de 50% es alcanzada en un tiempo de 2.1 horas (126 minutos). A partir de este tiempo la espuma se rompe.

Una comparación de los resultados obtenidos de estabilidad de espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**, el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y la coco-amido-propil betaína **11** en la prueba de alta presión (**Figura 28**. Estabilidad de las espumas a 100 kg/cm² y 95 °C respecto al tiempo de los diferentes productos químicos (complejos supramoleculares **9**, dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**) al 1 % en peso) indica que la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** es 6.5 veces más estable que la generada por el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y 18 veces más estables que la generada por la coco-amido-propil betaína **11**; con estos resultados queda demostrado de manera novedosa la ventaja que tiene usar los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** como agentes espumantes a alta presión, temperatura elevada y alta concentración de sólidos totales y iones divalentes.

III) Prueba de control de canalización de gas

El arreglo experimental desarrollado para evaluar la capacidad de la espuma que controlara la canalización de gas en sistemas fracturados se muestra en la **Figura 29** (Arreglo experimental utilizado para el control de la canalización del gas).

El procedimiento experimental para evaluar la capacidad de la espuma de controlar la canalización de gas en sistemas fracturados consta de 4 etapas que se describen a continuación:

1. Preparación del sistema de fractura artificial.

Se arma un sistema de fracturas artificiales consistente de 4 tapones con baja permeabilidad cortados longitudinalmente por el centro, colocados en serie para formar un medio compuesto con una fractura artificial (**Figura 30**. Fractura longitudinal artificial utilizada para la prueba de control de canalización del gas). Se coloca este sistema en el porta núcleos y se instala

en el arreglo experimental que se muestra en la **Figura 31**. Una vez instalado, se determina experimentalmente su permeabilidad (40 mD) y porosidad (3.67 %). Se aplica una presión de sobrecarga (300 psi superior a la presión de desplazamiento) con la bomba BC3. Posteriormente, se satura el sistema con salmuera sintética de la formación y lleva a condiciones de agua irreducible con aceite. El sistema se deja añejar durante dos semanas a condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

2. Formación de la espuma.

En esta etapa se utilizan tres cilindros: uno que contiene nitrógeno (B1) otro que contiene la salmuera (B2) dosificada como el agente espumante y el cilindro que recibe la espuma formada (B3).

La inyección de gas (bomba BC1) y salmuera (bomba BC2) se lleva a cabo de manera simultánea; los gastos utilizados para la inyección de cada uno de estos fluidos dependen de la calidad que se desea obtener de la espuma. Los fluidos se mezclan en un sistema formado por dos tubos concéntricos y los fluidos mezclados pasan a través de una columna empacada (CE) de alta porosidad y permeabilidad para garantizar el mezclado. Posterior a la columna empacada, se coloca un tubo capilar de vidrio para asegurar de manera visual de que la espuma está formada. La espuma formada se recibe en el tercer cilindro (B3), en caso de que se requiera, la espuma formada puede regresarse al cilindro de gas.

3. Inyección de la espuma.

La espuma se inyecta al medio fracturado con la bomba BC1, antes del sistema fracturado se coloca un tubo capilar transparente (TC1) para verificar de manera visual la espuma formada. Posterior al sistema facturado existe también una celda visual (TC2) para identificar la estabilidad de la espuma una vez que haya pasado por el sistema factura. Antes y después del sistema fracturado existen dos transductores de presión.

4. Control del avance de gas.

Para probar la capacidad de bloqueo de la fractura con la espuma, se inyecta gas en contraflujo con la bomba BC2 manteniendo una diferencial de presión de 10 psi (la presión en el otro extremo es la presión del yacimiento), dejando reposar el sistema por dos semanas (Figura 29).

Ejemplo 22

Determinación de la estabilidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11**.

La capacidad de la espuma generada por los complejos supramoleculares **9** derivados de la interacción de dodec-2-en-1-sulfonato de sodio **10** y coco-amido-propil betaína **11** para controlar la canalización de gas en sistemas fracturados a alta presión y temperatura fue evaluada a través de la prueba de control de canalización de gas, a una temperatura de 95 °C, una presión de 100 kg/cm², utilizando una salmuera que contenía 120,000 ppm de sólidos totales, de los cuales 5,323 ppm correspondían a iones divalentes (Calcio y Magnesio), una concentración de los complejos supramoleculares **9** de 1% en peso y como gas nitrógeno (N₂). La presión de gas en contraflujo fue tal que permitió alcanzar una diferencia de presión de 10 psi y el sistema se dejó en reposo por dos semanas.

Durante las dos semanas se mantuvo estable la diferencial de presión y con ello se demuestra que la espuma está controlando eficientemente los problemas de canalización de gas en sistemas fracturados con condiciones de alta temperatura, presión y salinidad.

REIVINDICACIONES

Lo que se reclama es:

5

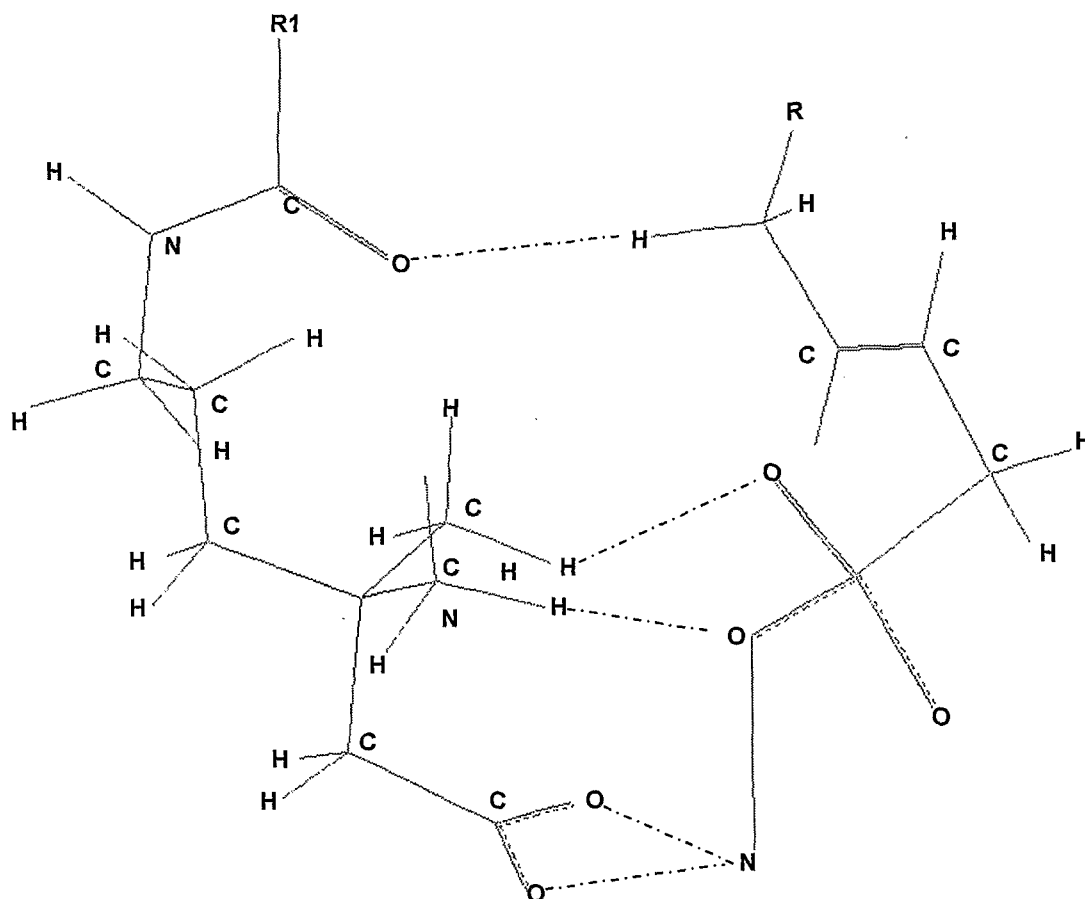
1. Una composición con propiedades espumantes caracterizada porque contiene como componente activo, en un % en peso, que se encuentra en el intervalo de 0.5 a 99.5%, complejos supramoleculares de la siguiente fórmula estructural,:

10

15

20

25



Donde R y R1 son cadenas alquílicas lineales o ramificadas independientes y cuya longitud varía de 1 a 30 átomos de carbono.

30

2. Una composición con propiedades espumantes de conformidad con la reivindicación 1 caracterizada porque los complejos supramoleculares se obtienen a partir de la mezcla de alfa olefín sulfonatos de sodio y alquil amido propil betaínas.

3. Una composición con propiedades espumantes de conformidad con la reivindicación 1 caracterizada porque entre los compuestos alfa olefín sulfonatos de sodio útiles, se encuentran el but-2-en-1-sulfonato de sodio, el pent-2-en-1-sulfonato de sodio, el hex-2-en-1-sulfonato de sodio, el hept-2-en-1-sulfonato de sodio, el oct-2-en-1-sulfonato de sodio, el non-2-en-1-sulfonato de sodio, el dec-2-en-1-sulfonato de sodio, el undec-2-en-1-sulfonato de sodio, el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, el tetradec-2-en-1-sulfonato de sodio, el hexadec-2-en-1-sulfonato de sodio y la mezcla de dos o más de estos alfa olefín sulfonatos de sodio.
4. Una composición con propiedades espumantes de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2 caracterizada porque entre los compuestos base alquil amido propil betaínas útiles, se encuentran la etil-amido-propil-betaína, la propil-amido-propil-betaína, la butil-amido-propil-betaína, la pentil-amido-propil-betaína, la hexil-amido-propil-betaína, la heptil-amido-propil-betaína, la octil-amido-propil-betaína, la nonil-amido-propil-betaína, la decil-amido-propil-betaína, la undecil-amido-propil-betaína, la coco-amido-propil betaína y mezclas de dos o más de estas alquil amido propil betaínas.
5. Una composición con propiedades espumantes de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque puede ser obtenida a partir de realizar la mezcla en solventes acuosos, alcoholes o mezcla de solventes acuosos y alcoholes.
6. Una composición con propiedades espumantes de conformidad con las reivindicaciones 1 y 5, caracterizada porque el % en peso de complejos supramoleculares a solvente acuoso o alcohol o mezcla de solventes acuosos y alcoholes, se encuentra en el intervalo de 0.5 a 99.5%.
7. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la cantidad del componente activo principal en las formulaciones varía de 10 a 90 % peso, preferentemente de 25 a 75 % peso.

- 5 8. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2 y 7, caracterizada porque el gas que se utiliza para formar la espuma es seleccionado del nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, gas natural, metano, propano, butano, o mezclas de dos o más de estos gases.
- 10 9. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 8 y 10, donde el surfactante aniónico preferentemente es del tipo 3-hidroxi-alkil-sulfonato de sodio.
- 15 10. Una composición de conformidad con la reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizada porque la estabilidad de la espuma se incrementa al utilizarse en conjunto con surfactantes catiónicos del tipo sales cuaternarias de alkil amonio.
- 20 11. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 8 y 12, donde el surfactante catiónico preferentemente es del tipo cloruro o bromuro de alkil trimetil amonio.
- 25 12. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 8 y 12, donde la relación en peso de alfa olefín sulfonatos de sodio, alkil amido propil betaínas y sales cuaternarias de alkil amonio se encuentra en el intervalo de 1:2:1 a 1:1.01:0.01.
- 30 13. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 8 y 14, caracterizada porque la estabilidad de la espuma se incrementa al utilizarse en conjunto con secuestrantes de iones divalentes.
14. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2 y 8, donde el secuestrante de iones divalentes preferido son oligómeros o copolímeros derivados del ácido itacónico y cuyo peso molecular promedio se encuentra en el intervalo de 200 a 20,000 Daltons.

- 5 15. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 8 y 15, donde la relación en peso de alfa olefín sulfonatos de sodio, alquil amido propil betaínas y secuestrante de iones divalentes se encuentra en el intervalo de 1:1:0.5 a 1:1:0.01.
- 10 16. Una composición de conformidad con la reivindicaciones 1, 2 y 7, caracterizada porque la estabilidad de la espuma se incrementa al utilizarse en conjunto con surfactantes catiónicos del tipo sales cuaternarias de alquil amonio y secuestrante de iones divalentes.
- 15 17. Una composición de conformidad con la reivindicaciones 1, 2, 8, 13 y 16, donde la relación en peso de alfa olefín sulfonatos de sodio, alquil amido propil betaínas, surfactante catiónico y secuestrante de iones divalentes se encuentra en el intervalo de 1:2:1:0.5 a 1:1.01:0.01.
- 20 18. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2 y 7, caracterizada porque la estabilidad de la espuma se incrementa al utilizarse en conjunto con geles.
- 25 19. Una composición de conformidad con las cláusulas 1,2, 8 y 20, donde los geles son derivados de polímeros o copolímeros seleccionados del grupo de poliacrilamidas, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, goma xantana, Poli(ácido itacónico), Poli(ácido acrílico), Poli(ácido itacónico-co-ácido acrílico), Poli(itaconatos) y Poli(acrilatos).
- 30 20. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 8 y 21, donde los geles preferidos son derivados de poliacrilamida parcialmente hidrolizada y goma xantana.
21. Una composición de conformidad con las reivindicaciones 1, 2, 8 y 22, donde la relación en peso de alfa olefín sulfonatos de sodio, alquil amido propil betaínas y gel se encuentra en el intervalo de 1:1:0.2 a 1:1:0.01.

22. Una composición con propiedades espumantes de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, útil para generar espumas estables en condiciones de alta temperatura, presión, salinidad y concentración de iones divalentes.

5

23. Una composición, de conformidad con las reivindicaciones 1, 2 y 7, caracterizada porque puede utilizarse en conjunto con surfactantes aniónicos.

10

24. Una composición de conformidad con las cláusulas 1, 2 y 8, caracterizada porque puede ser usada en procesos de aseguramiento de la producción o recuperación mejorada de hidrocarburos a través de lotes secuenciados, donde el primero de éstos consiste en la generación de la espuma y el segundo en inyectar un gas como fluido de desplazamiento.

15

25. Un proceso de recuperación mejorada y/o aseguramiento de la producción de conformidad con las cláusulas 16 y 18, y caracterizado porque el proceso se realiza a través de un pozo inyector y un pozo productor.

20

26. Un proceso de recuperación mejorada y/o aseguramiento de la producción, de conformidad con las cláusulas 16 y 18, caracterizado porque el proceso se realiza a través de mismo pozo que actúa como inyector y productor.

25

30

1/16

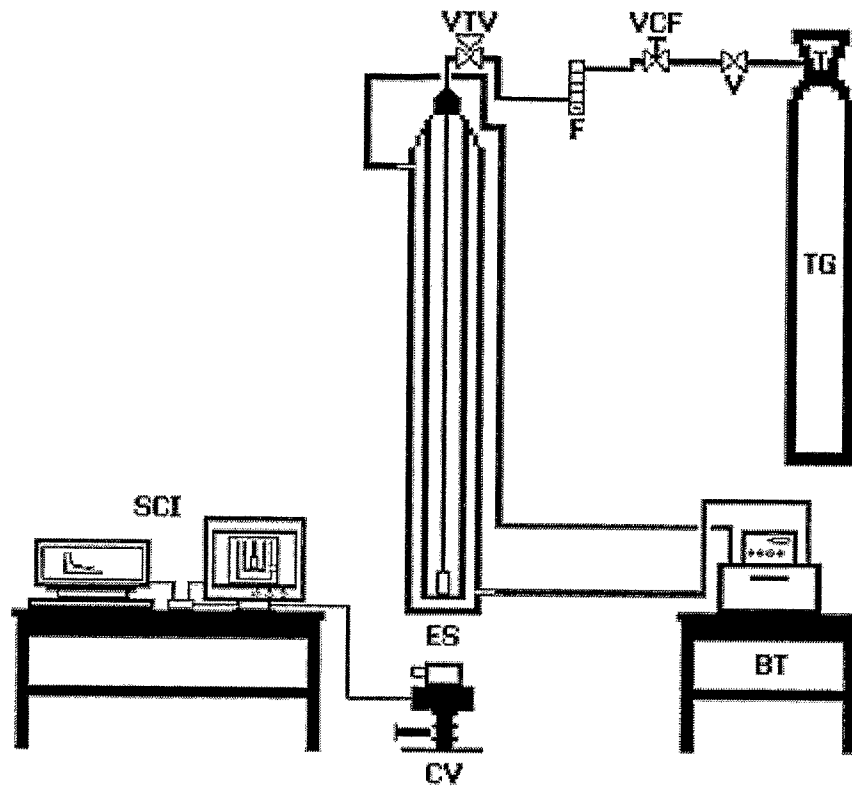


Figura 1

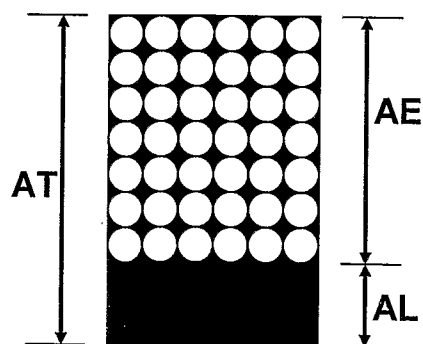


Figura 2

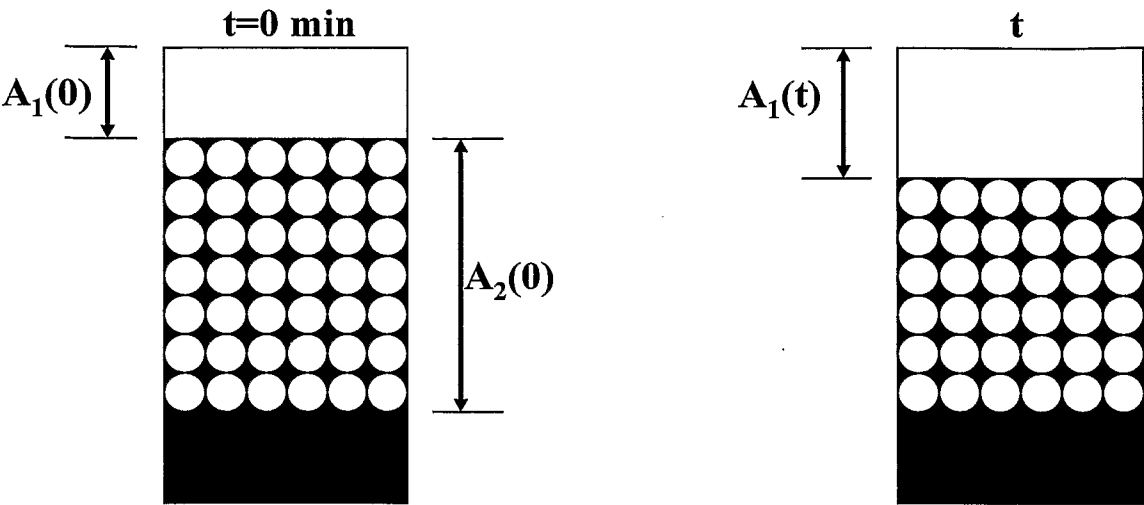


Figura 3

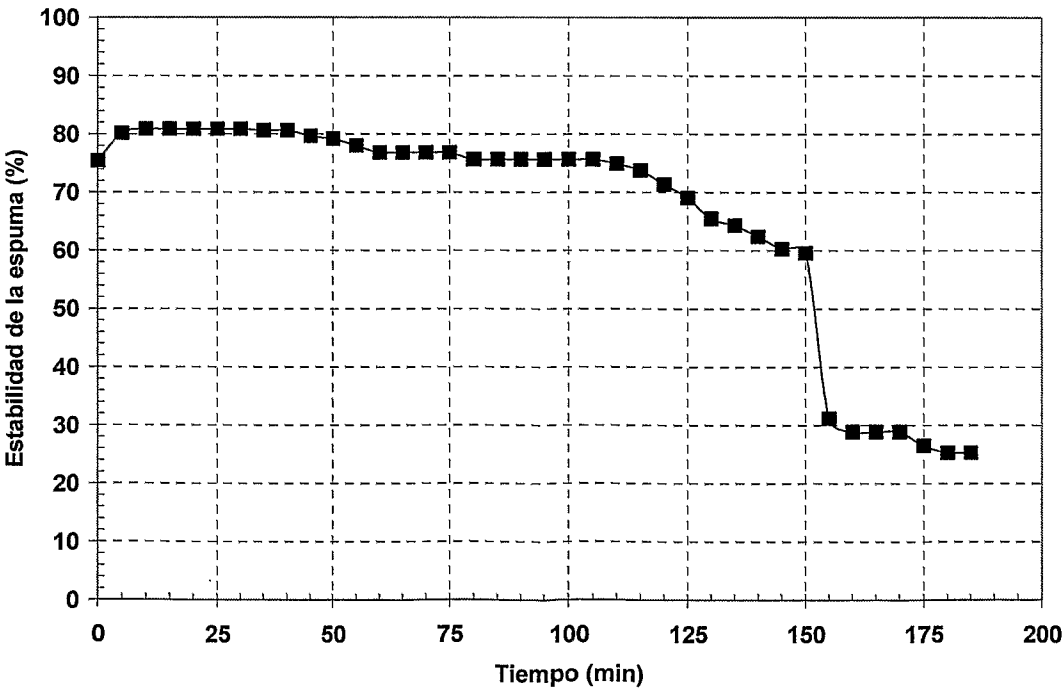


Figura 4

3/16

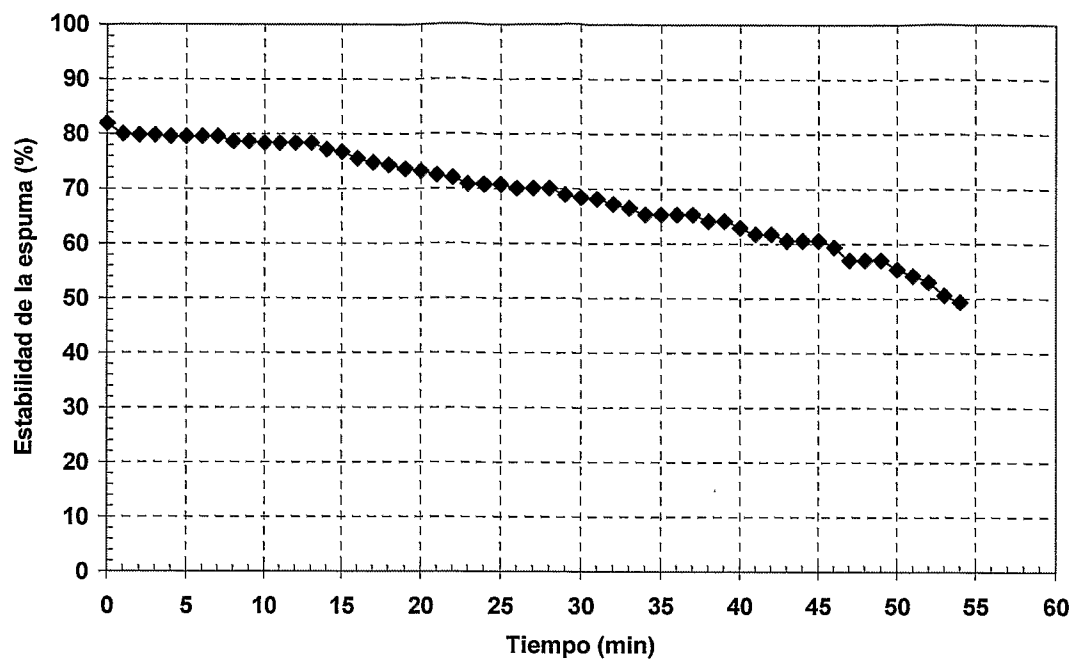


Figura 5

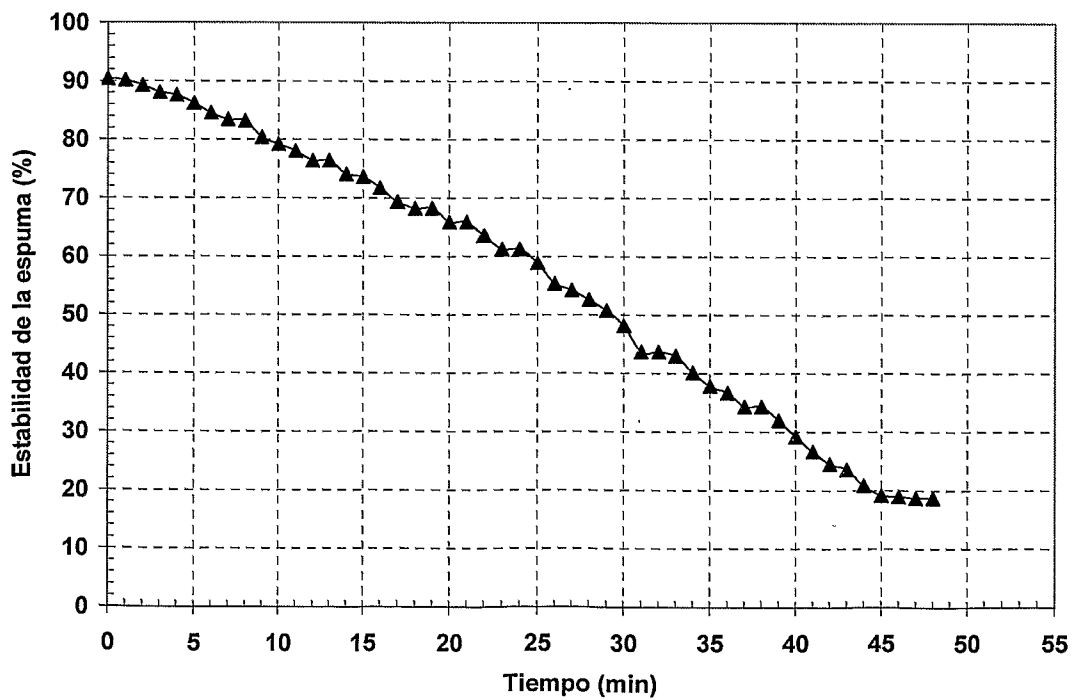


Figura 6

4/16

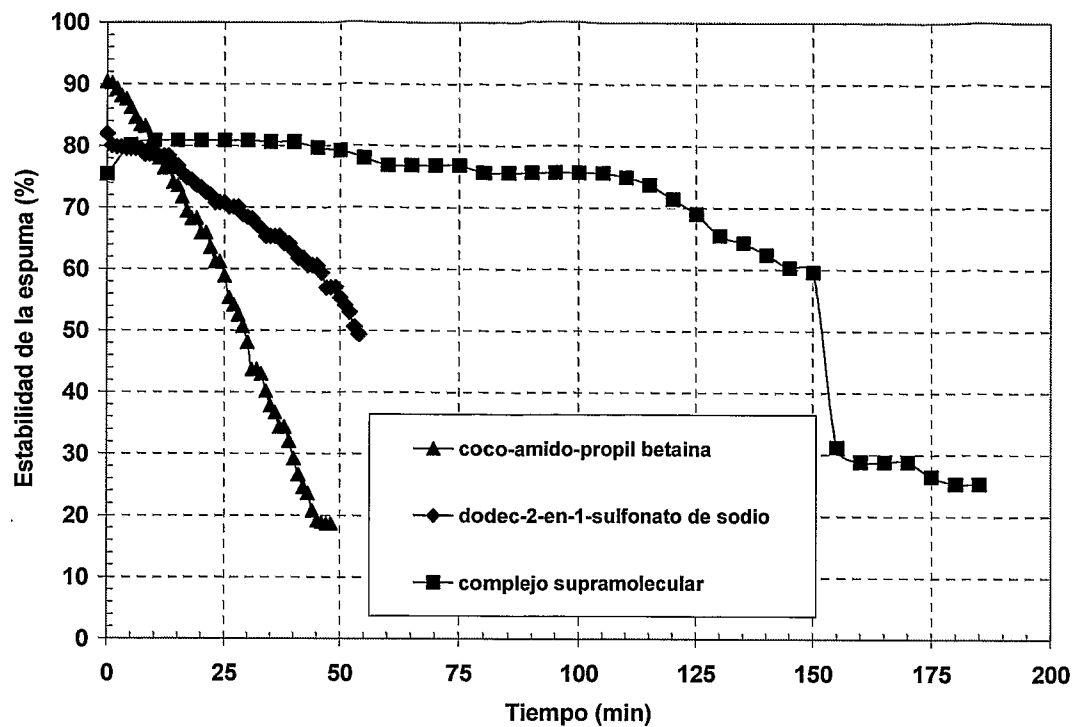


Figura 7

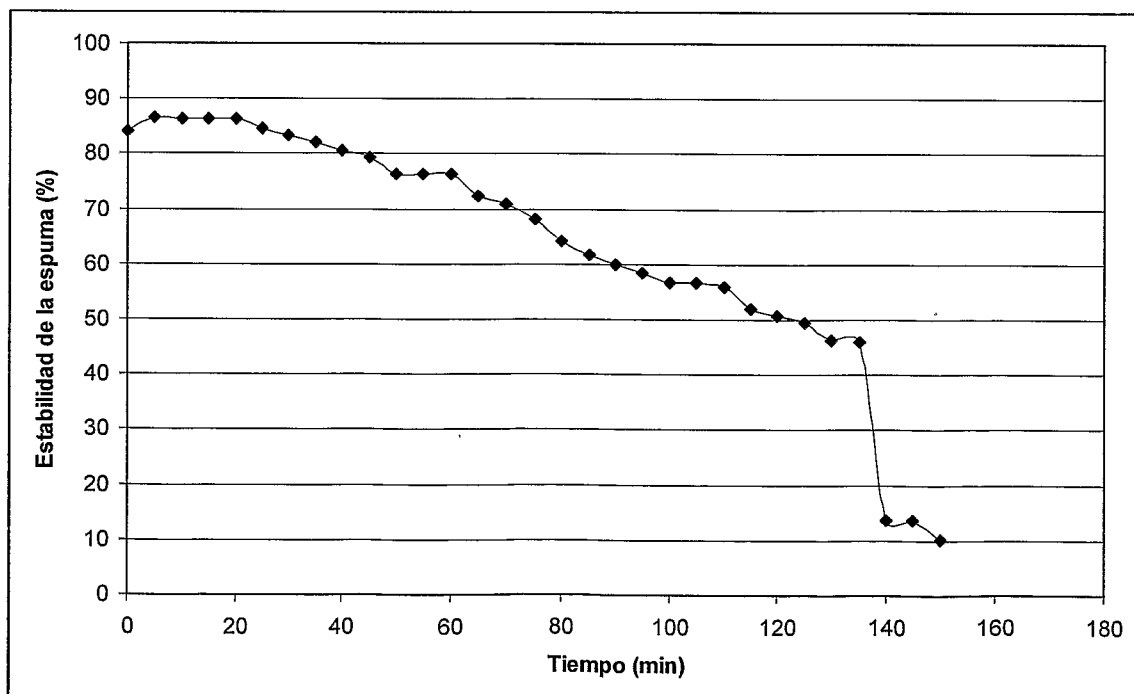


Figura 8

5/16

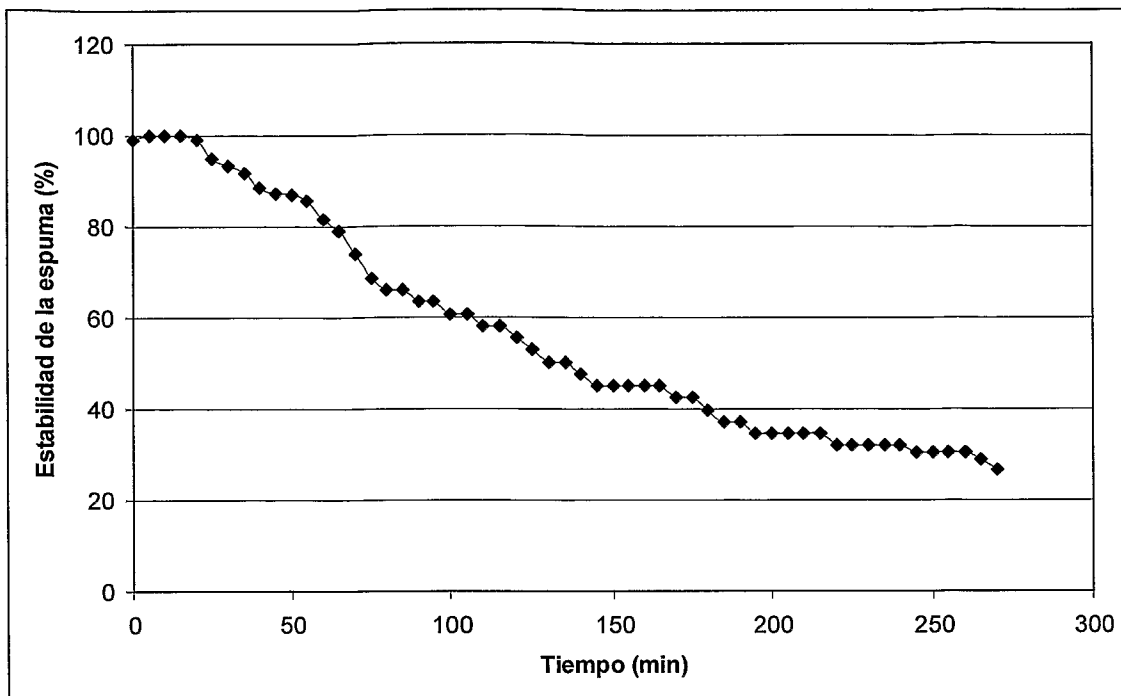


Figura 9

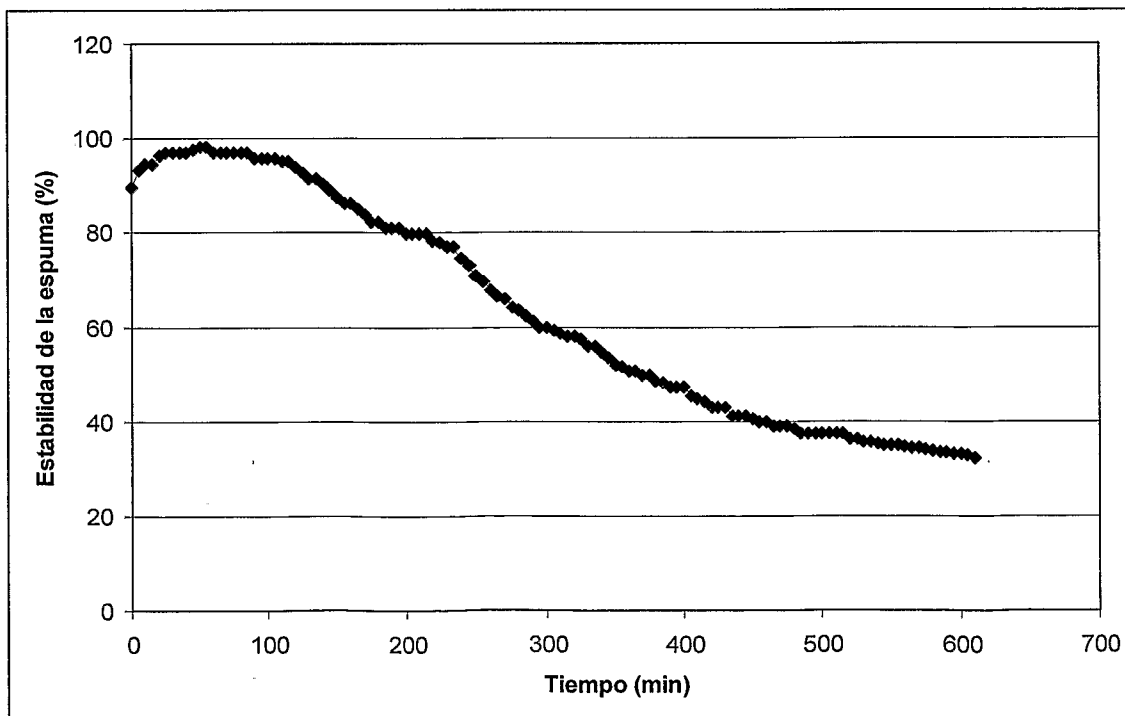


Figura 10

6/16

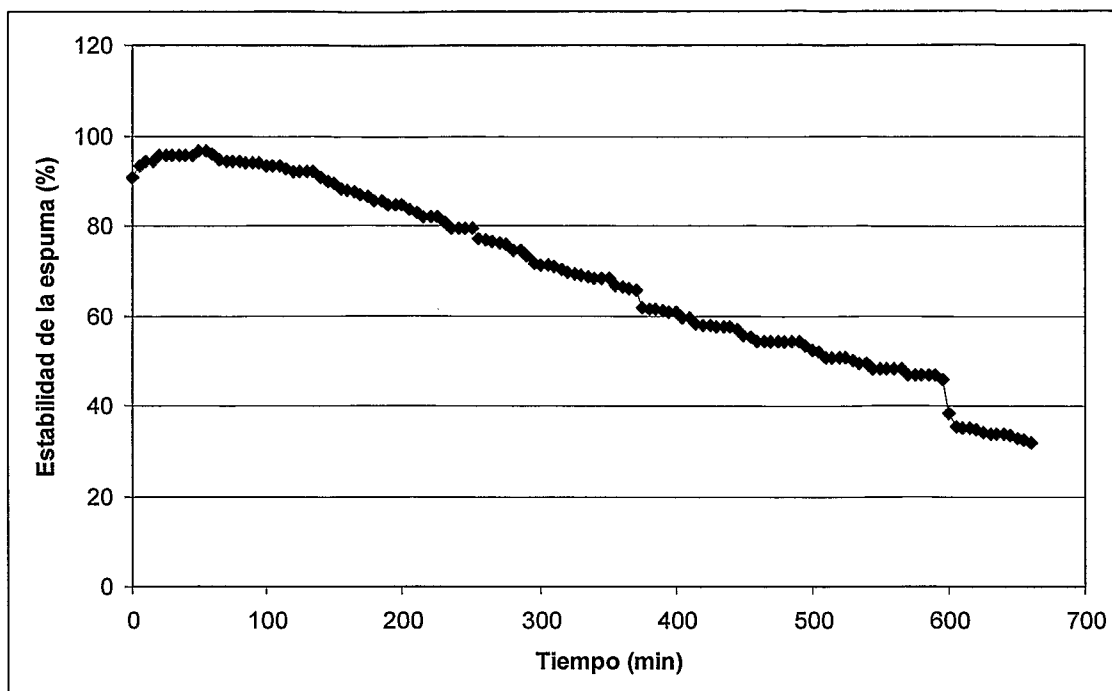


Figura 11

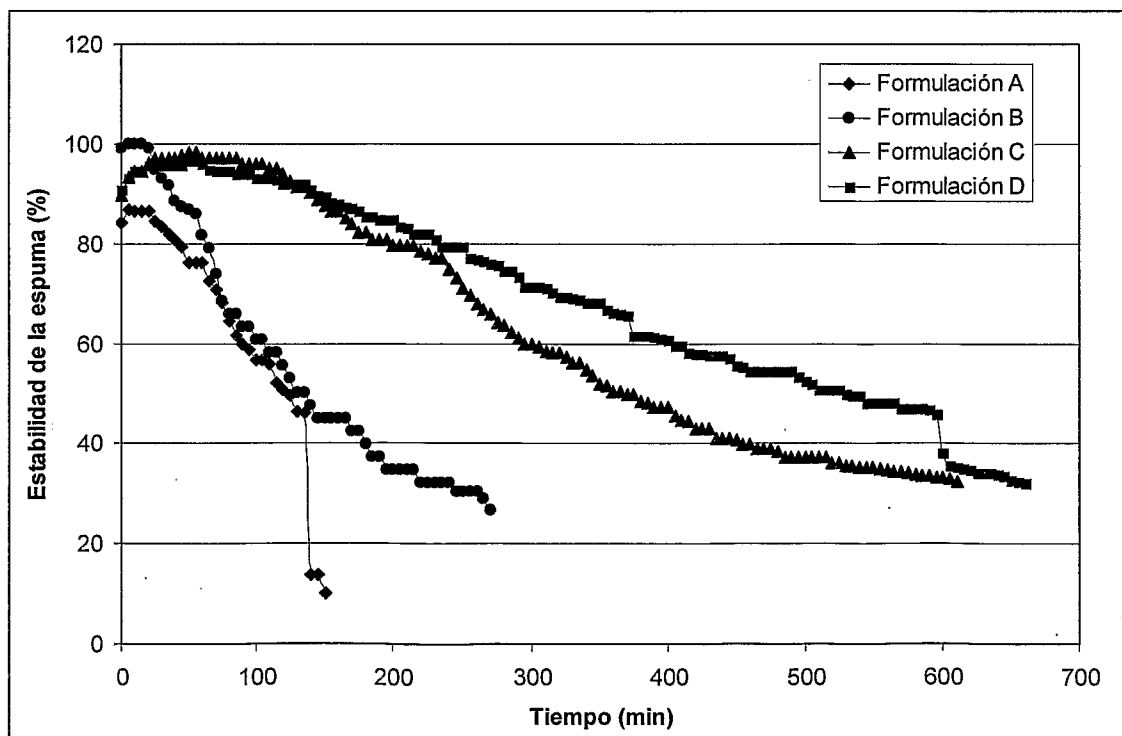


Figura 12

7/16

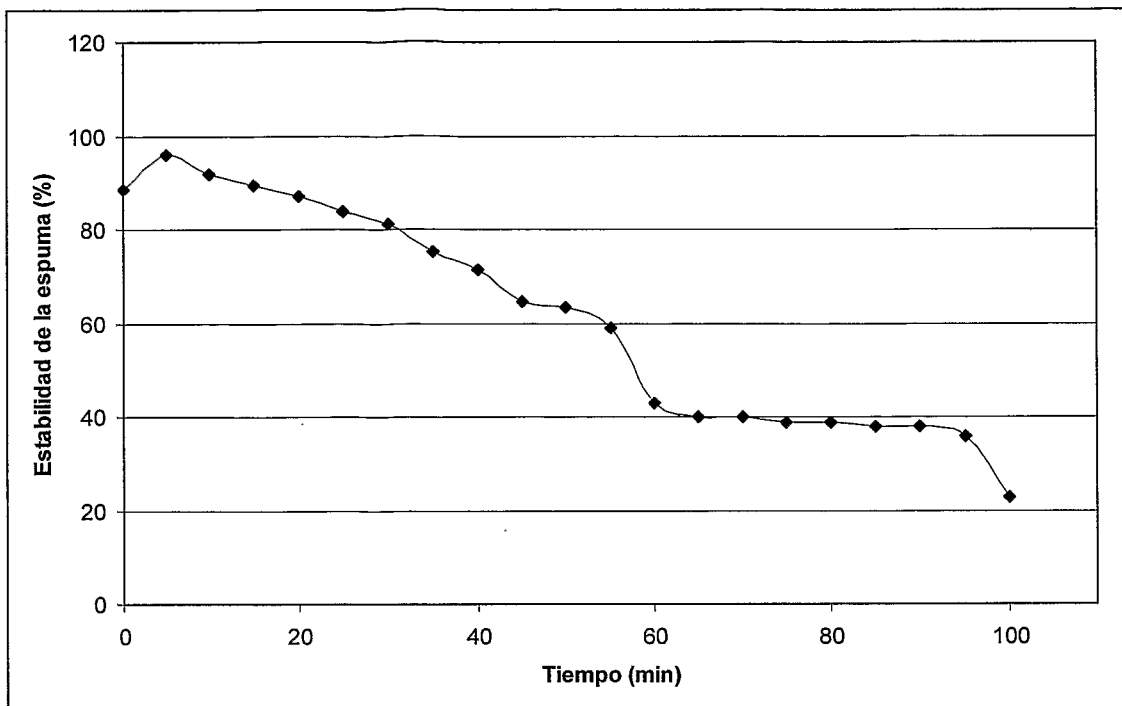


Figura 13

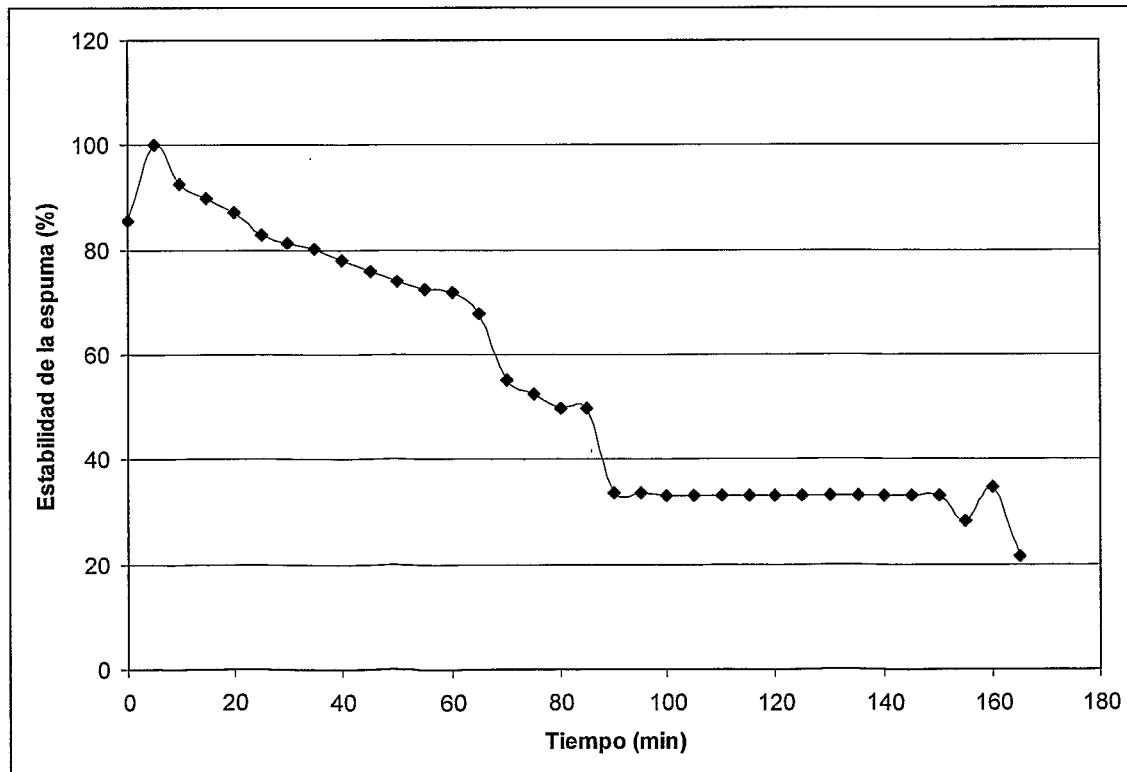


Figura 14

8/16

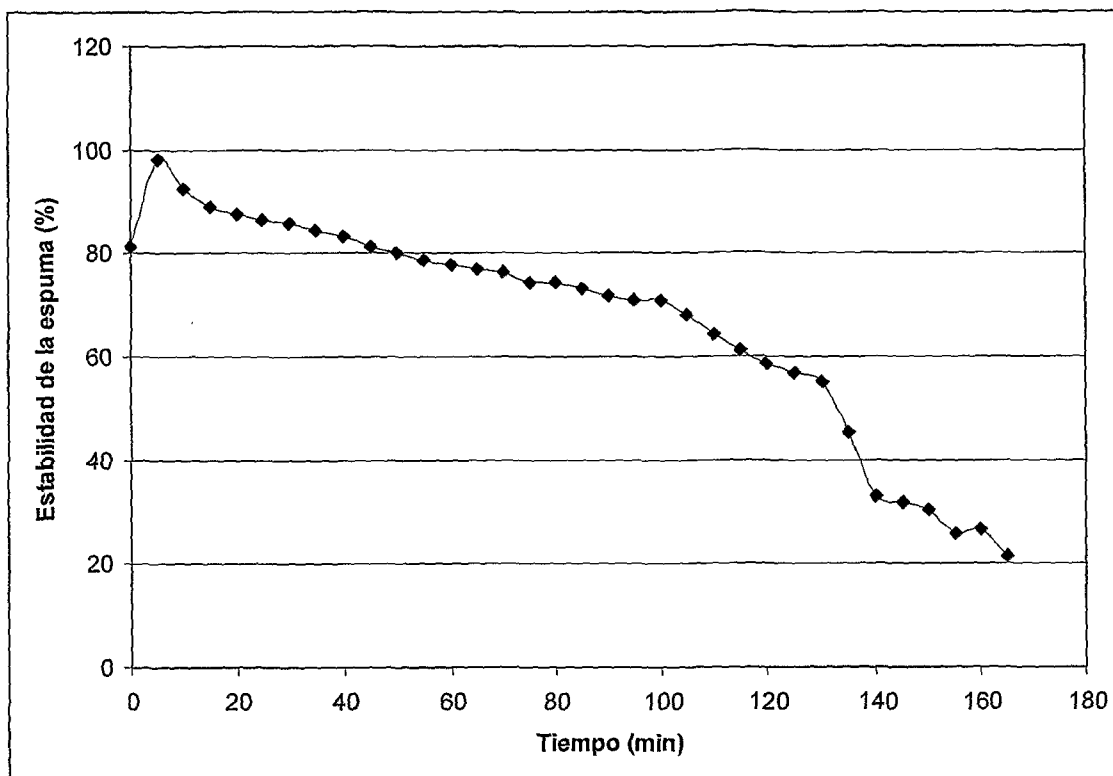


Figura 15

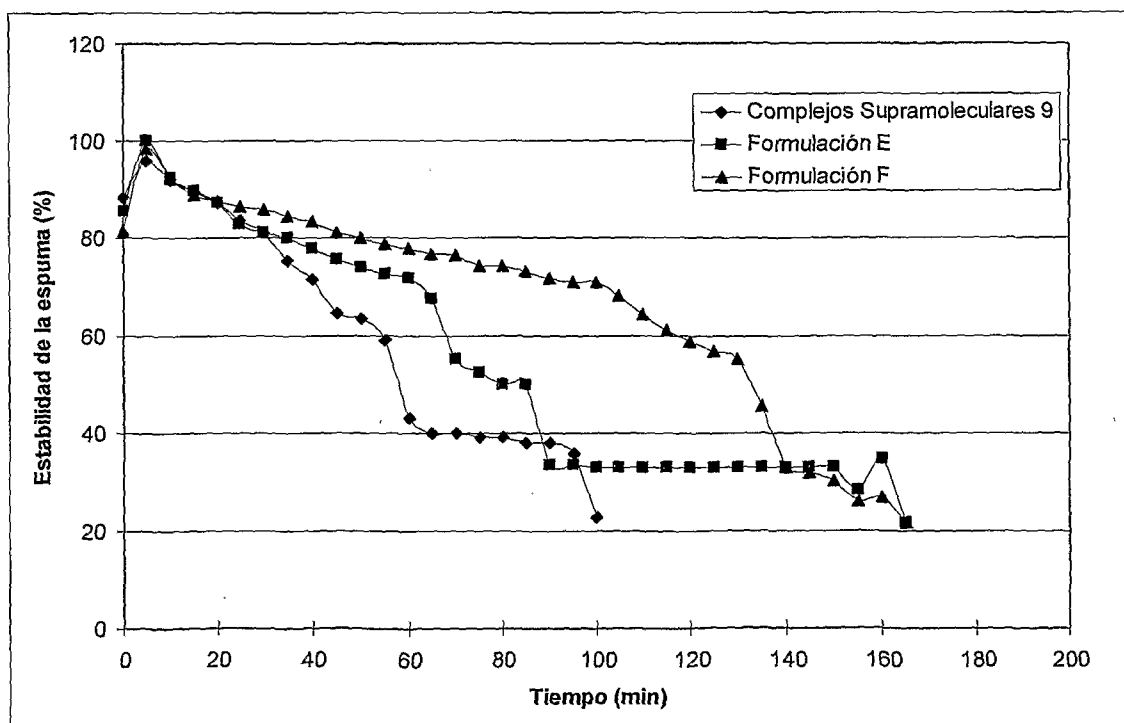


Figura 16

9/16

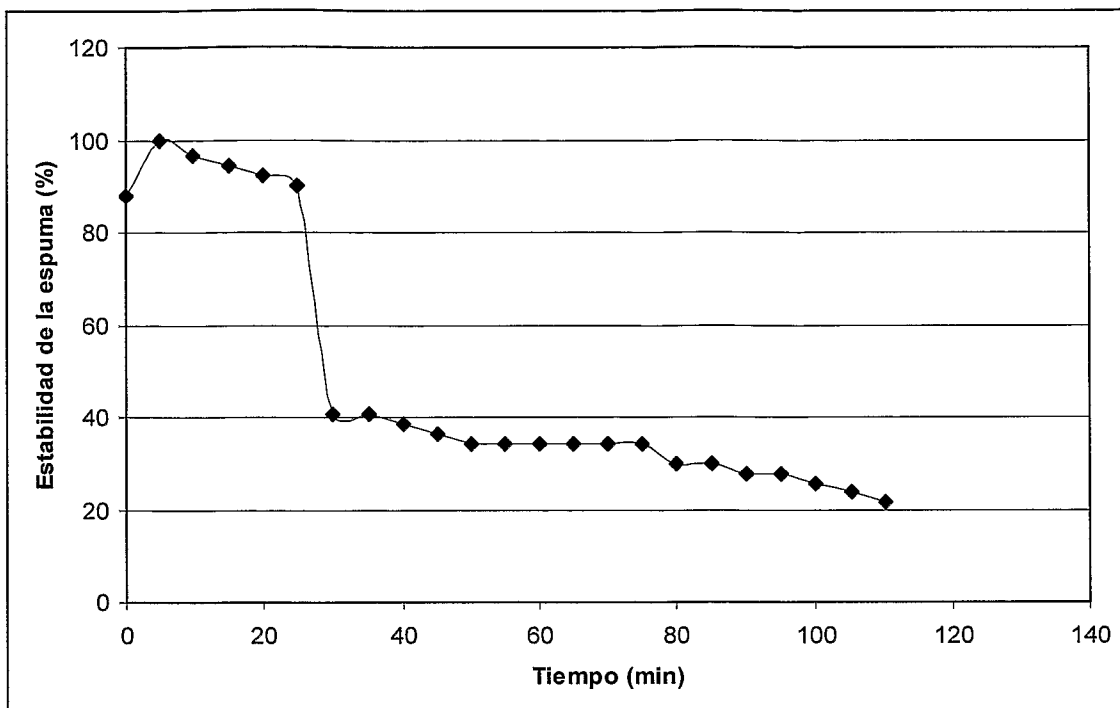


Figura 17

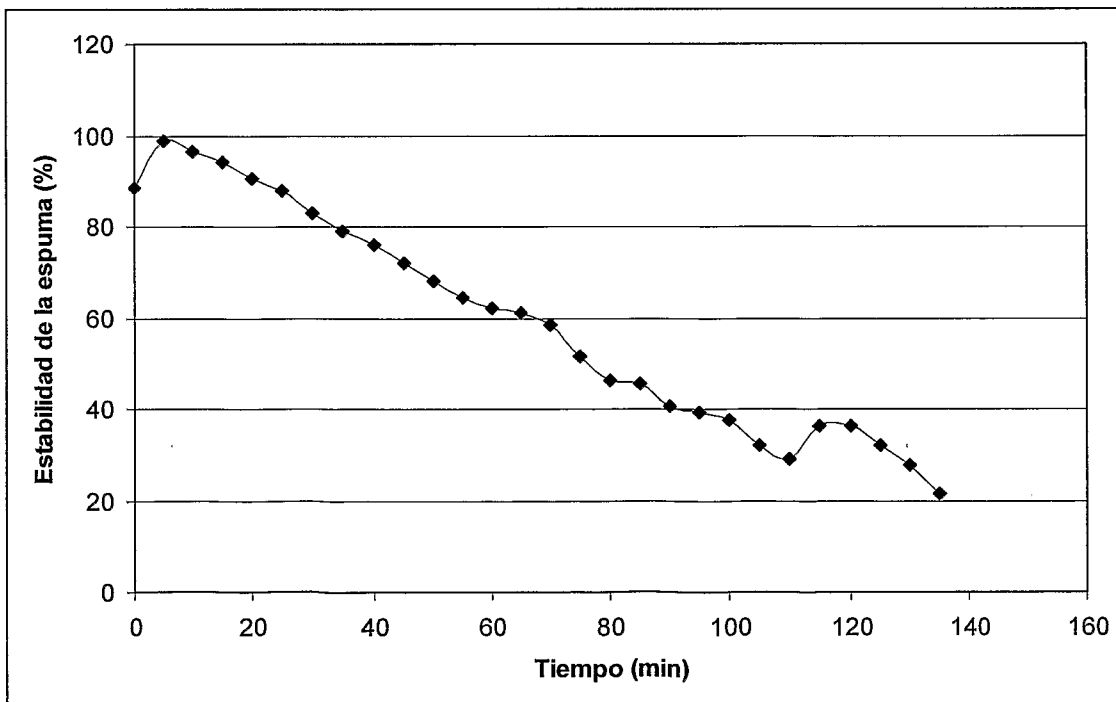


Figura 18

10/16

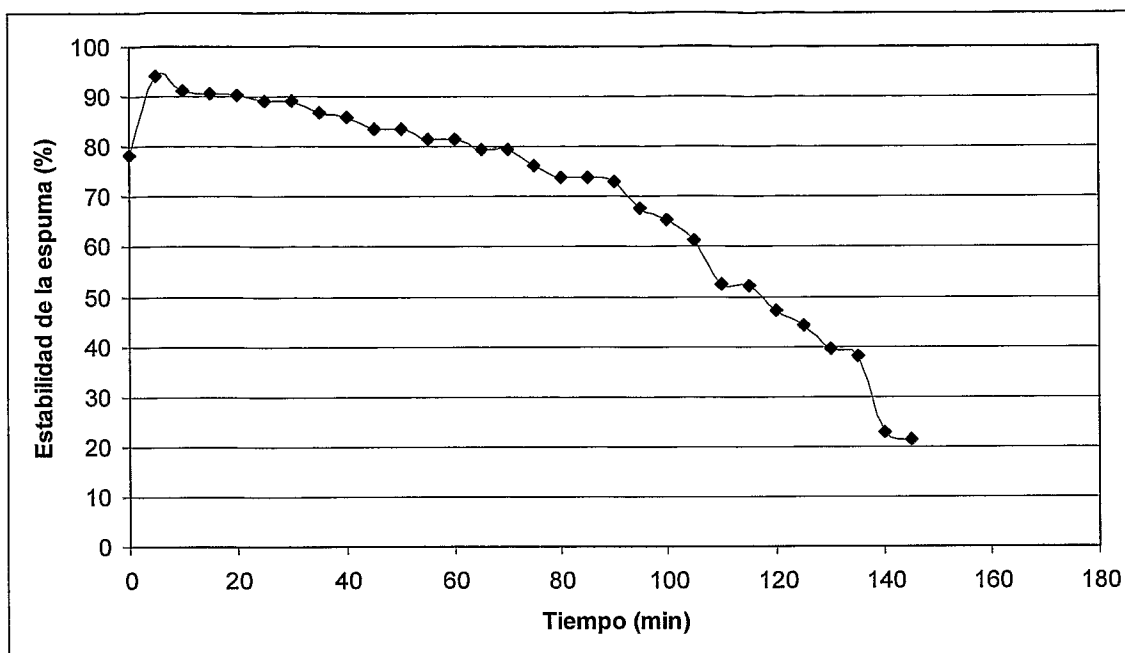


Figura 19

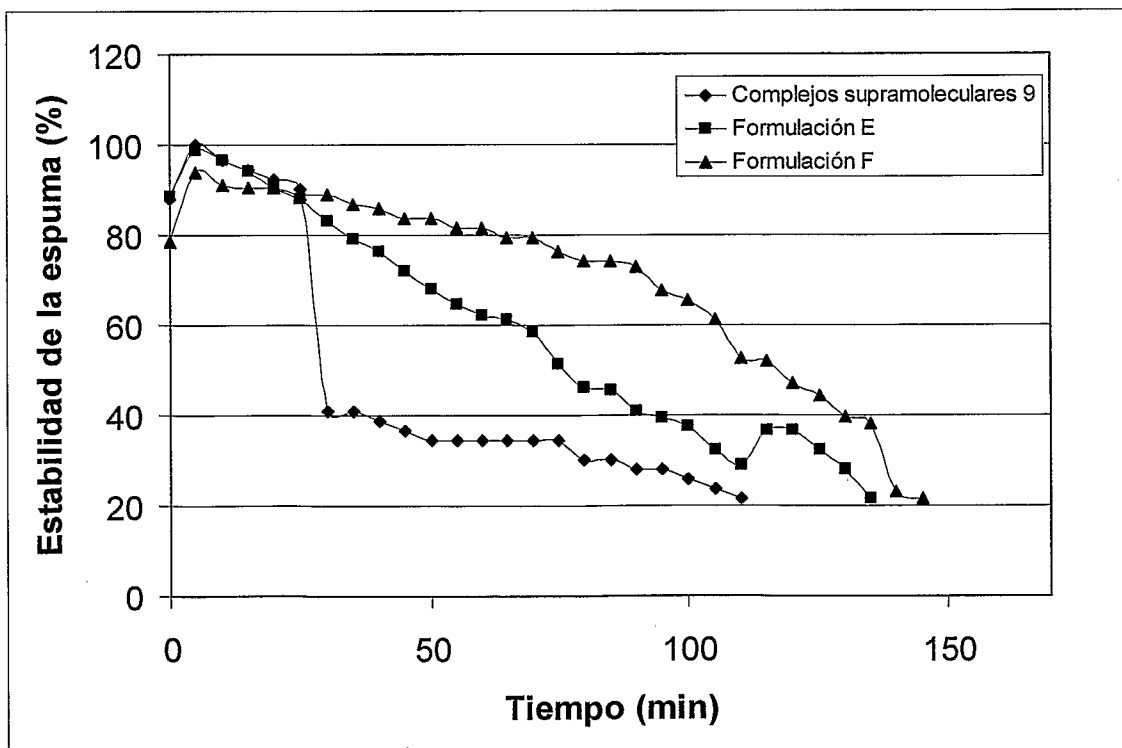


Figura 20

11/16

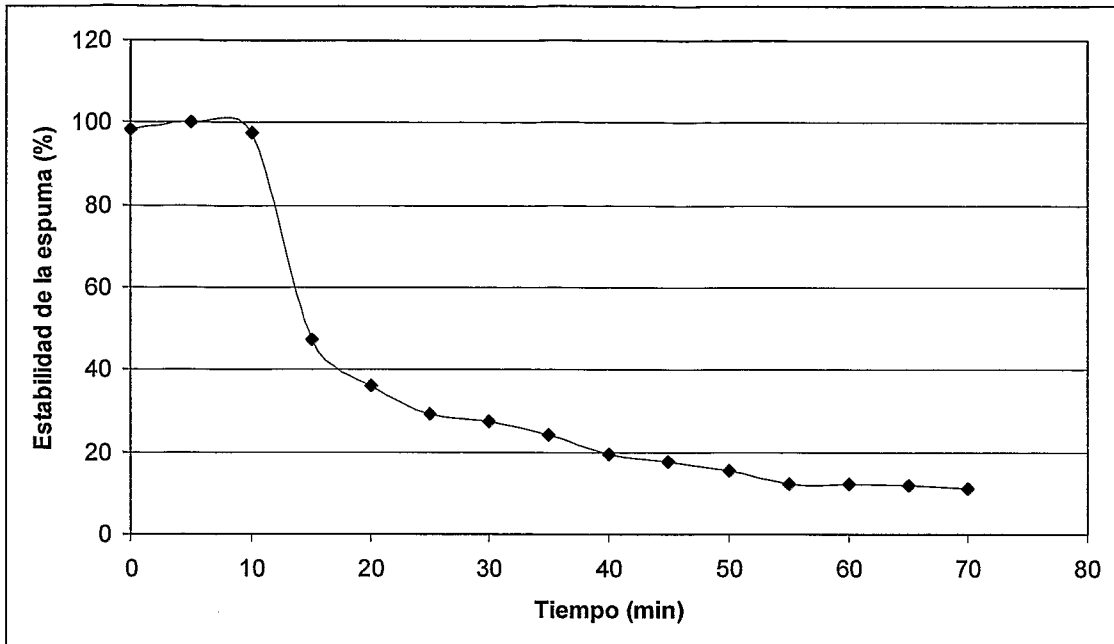


Figura 21

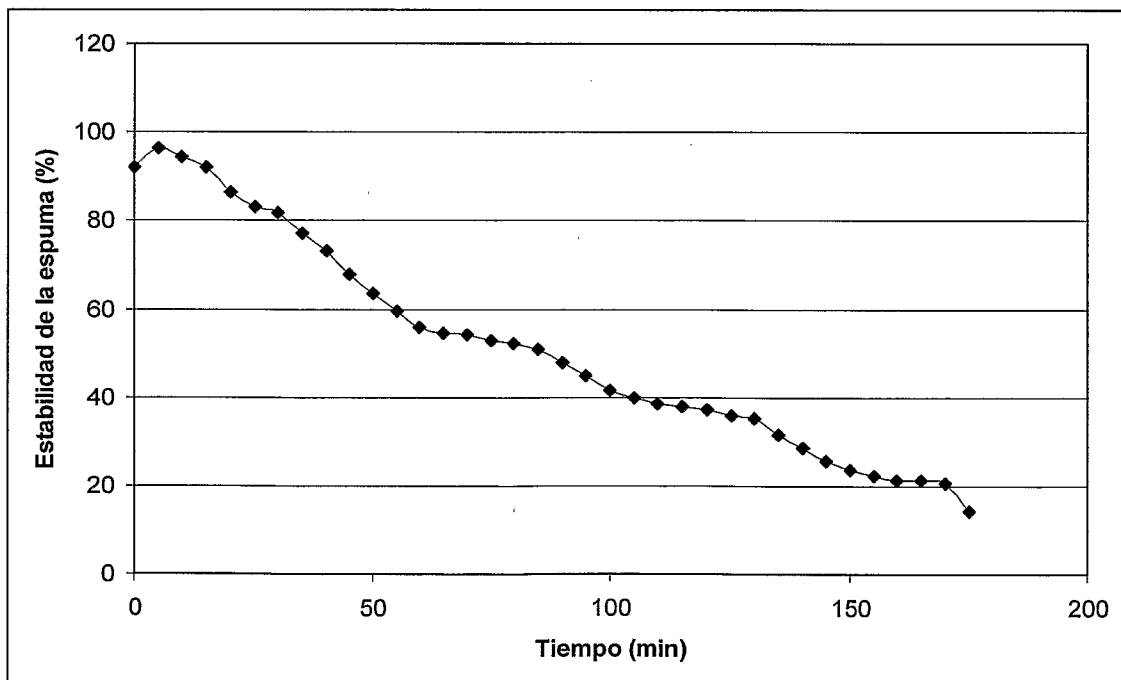


Figura 22

12/16

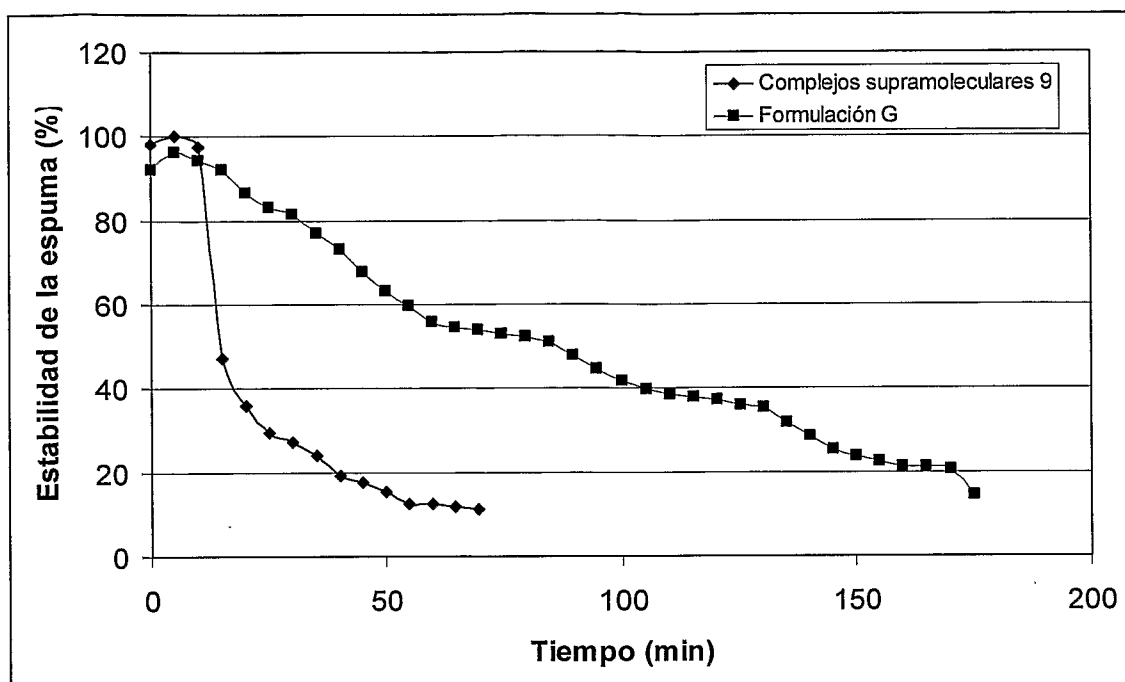


Figura 23

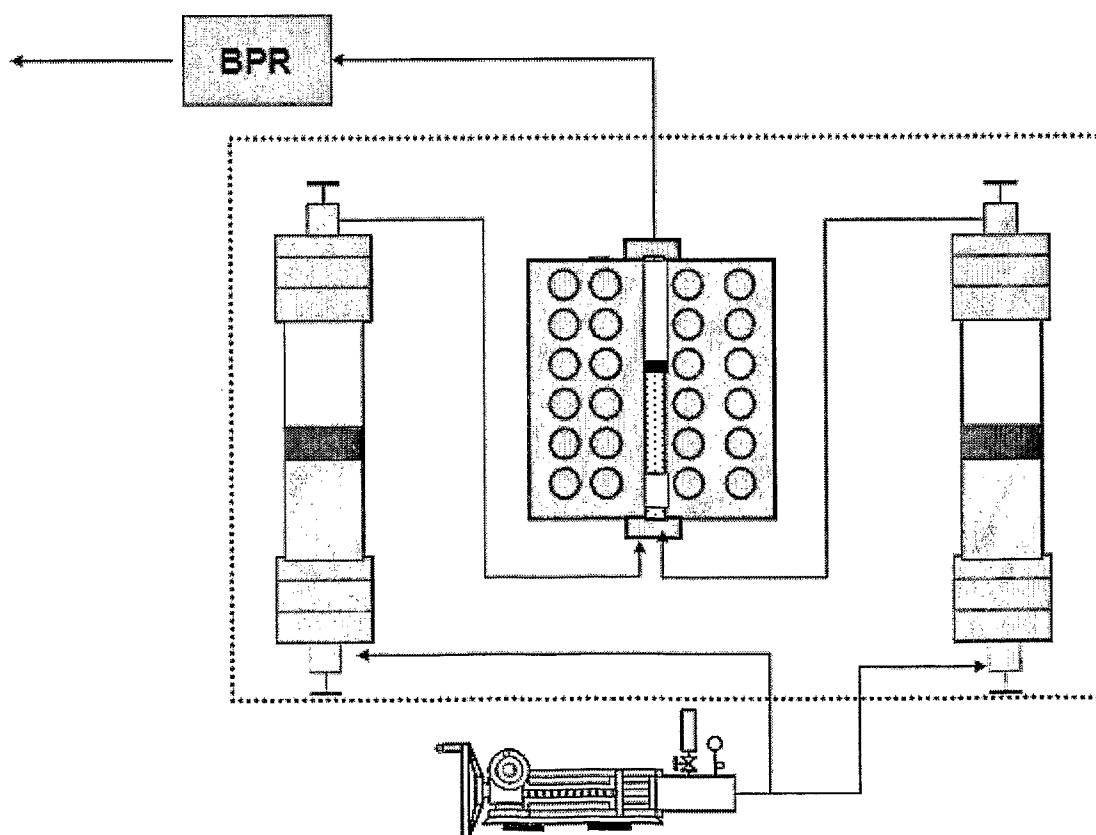


Figura 24

13/16

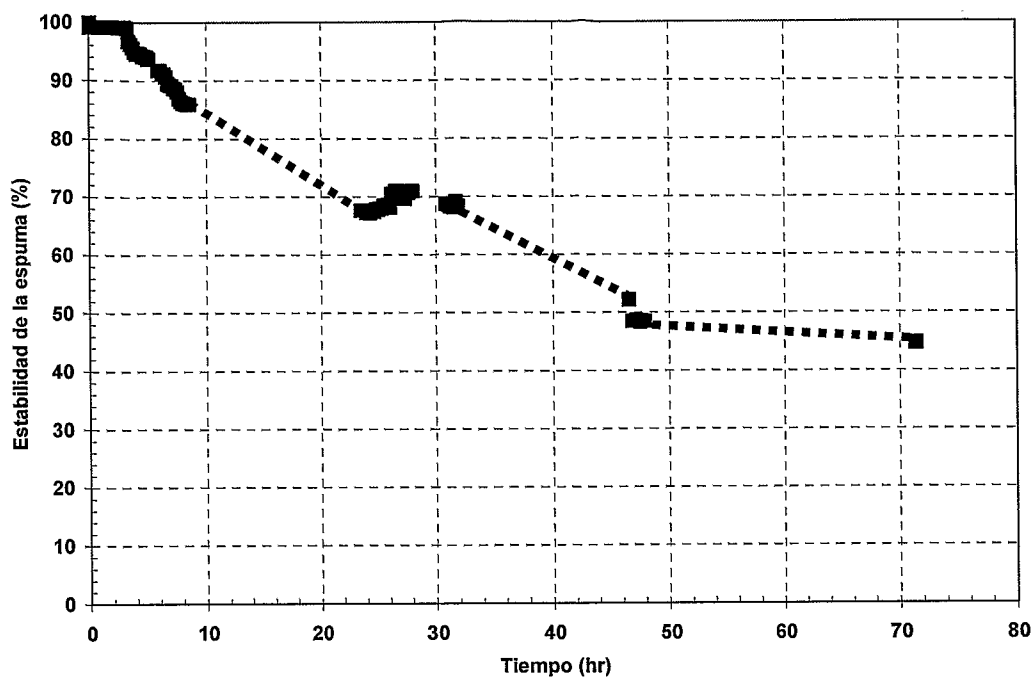


Figura 25

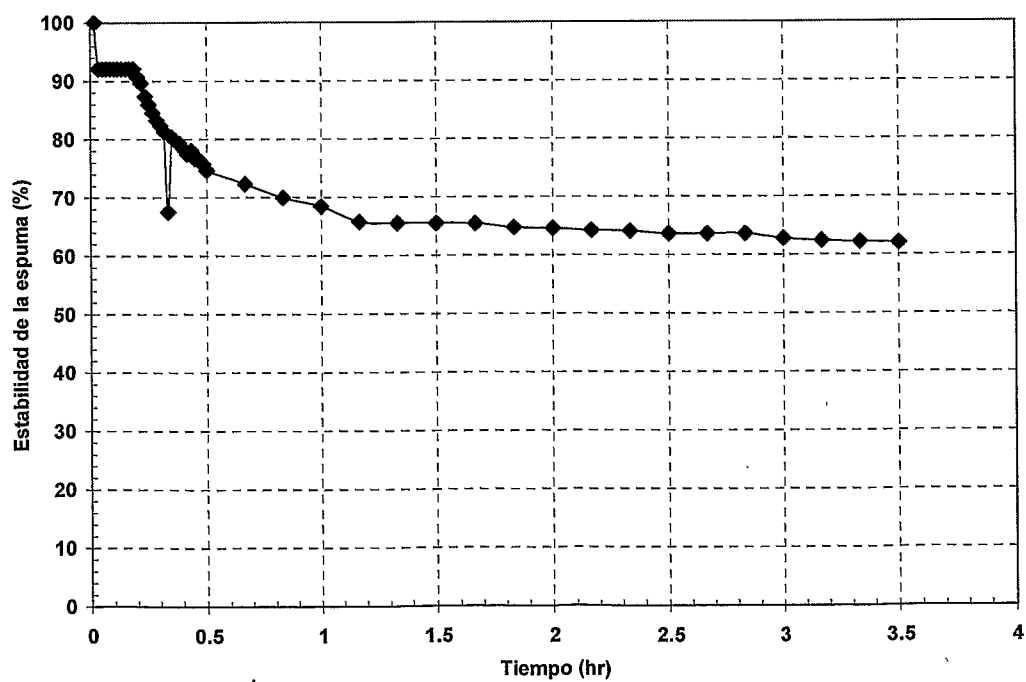


Figura 26

14/16

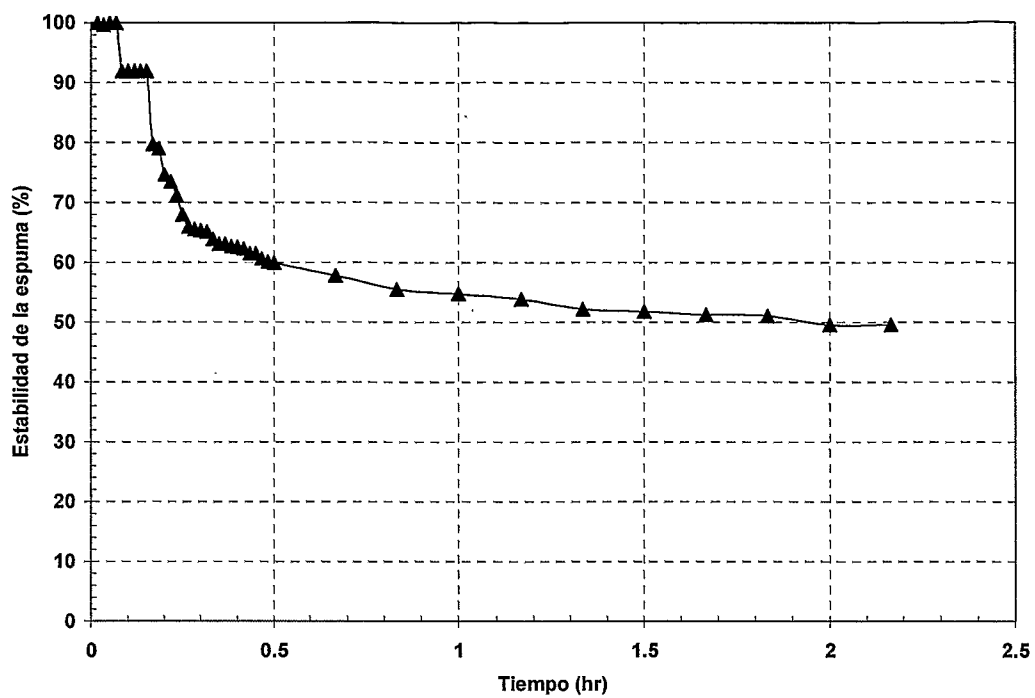


Figura 27

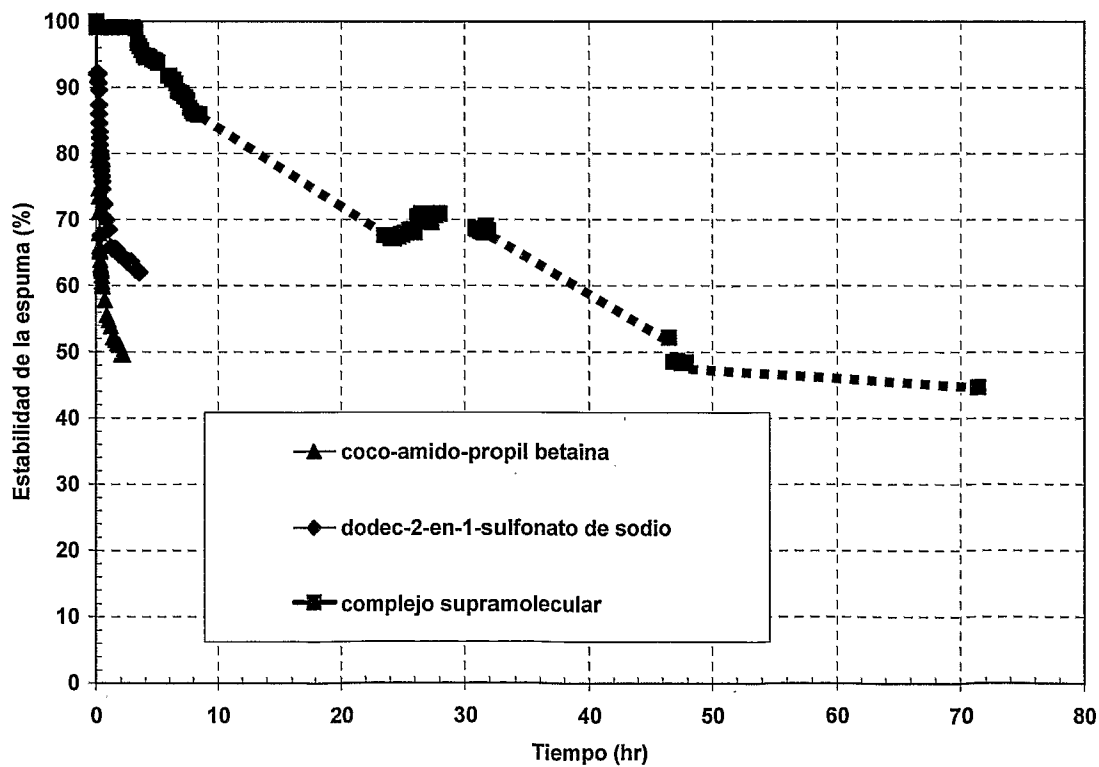


Figura 28

15/16

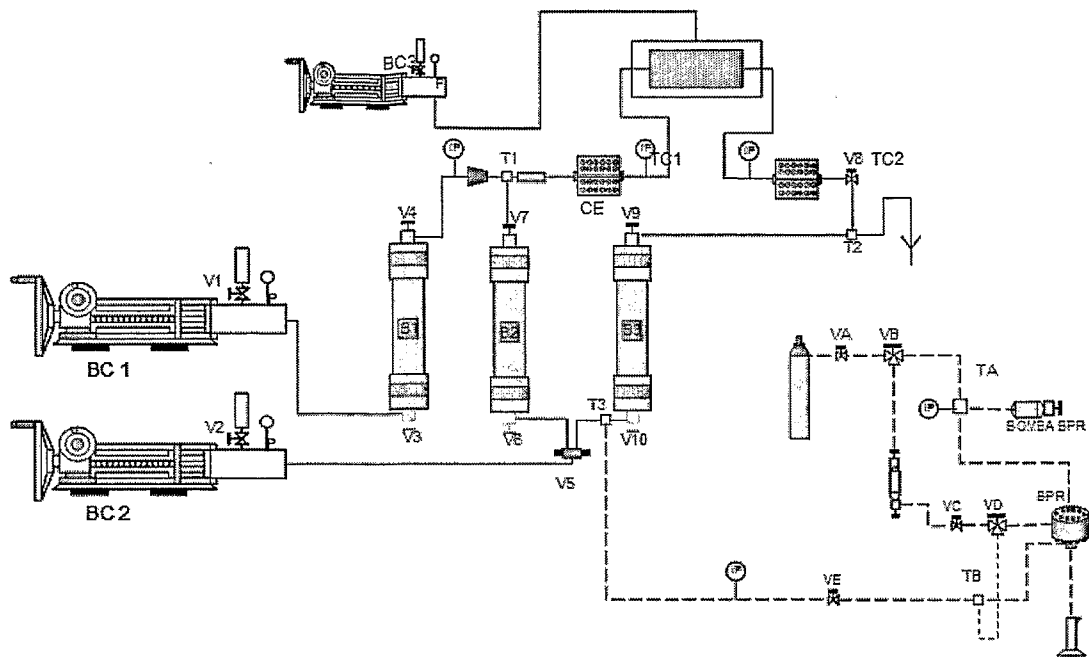


Figura 29

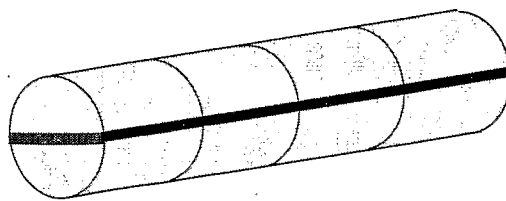


Figura 30

16/16

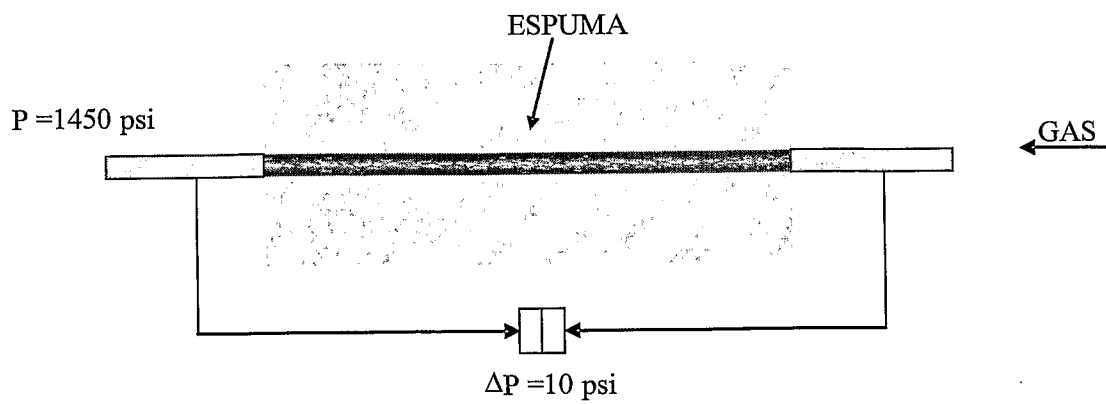


Figura 31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ MX 2009/000106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F 17/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5897699 A (HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC.) 27.04.1999, abstract; reivindicaciones 10 a 13	1-8, 22
X	DANOV et al, Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (Betaine): Surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics, Langmuir, vol. 20, pag. 5445-5453, (2004)	1-8, 22
A	US 4201678 A (UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA) 06.05.1980,	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2009 (11.12.2009)

Date of mailing of the international search report

(18/12/2009)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

M. Ojanguren Fernández

Telephone No. +34 91 349 84 68

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ MX 2009/000106

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5897699 A	27.04.1999	NONE	-----
US 4201678 A	06.05.1980	NONE	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ MX 2009/000106

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01F 17/00 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 5897699 A (HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC.) 27.04.1999, resumen;reivindicacines 10 a 13	1-8, 22
X	DANOV et al, Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant(Betaine): Surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics, Langmuir, vol. 20, pag. 5445-5453,(2004)	1-8,22
A	US 4201678 A (UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA) 06.05.1980,	1-26

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

11 Diciembre 2009 (11.12.2009)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

18 de Diciembre de 2009 (18/12/2009)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

M. Ojanguren Fernández

N° de teléfono +34 91 349 84 68

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/MX 2009/000106

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US 5897699 A	27.04.1999	NINGUNO	-----
US 4201678 A	06.05.1980	NINGUNO	-----