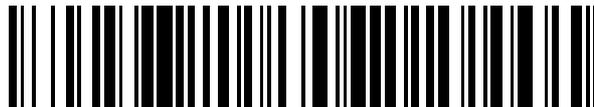


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 859**

51 Int. Cl.:

**C09K 8/584** (2006.01)

**E21B 43/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2013** **E 13723061 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 2847293**

54 Título: **Método para una recuperación mejorada de hidrocarburos**

30 Prioridad:

**09.05.2012 EP 12167226**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.03.2016**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
Carel van Bylandtlaan 30  
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es:

**BARNES, JULIAN RICHARD;  
BUECHELE, JAMES LAUREL;  
DIRKZWAGER, HENDRIK;  
ELLISON, ROBERT HARDY y  
SMIT, JOHAN PAUL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 563 859 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para una recuperación mejorada de hidrocarburos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método para tratar una formación que contiene hidrocarburos, utilizando un sulfonato de olefina interna (IOS) como tensioactivo.

**Antecedentes de la invención**

10 Los hidrocarburos, tales como el petróleo, pueden recuperarse de formaciones (o depósitos) que contienen hidrocarburos, penetrando la formación con uno o más pozos, lo que puede permitir que los hidrocarburos fluyan hacia la superficie. Una formación que contiene hidrocarburos puede tener una fuente de energía natural (por ejemplo, gas, agua) para ayudar en que los hidrocarburos se movilicen hacia la superficie de los pozos. Por ejemplo, pueden estar presentes agua o gas en la formación a niveles suficientes, para ejercer presión sobre los hidrocarburos para movilizarlos hacia la superficie de los pozos de producción. Sin embargo, las condiciones de los depósitos (por ejemplo, permeabilidad, concentración de hidrocarburos, porosidad, temperatura, presión) pueden afectar significativamente la viabilidad económica de la producción de hidrocarburos a partir de cualquier formación particular que contiene hidrocarburos. Además, cualquier fuente de energía natural que exista puede agotarse con el tiempo, a menudo mucho antes de que la mayor parte de los hidrocarburos se hayan extraído del depósito. Por lo tanto, pueden necesitarse procedimientos de recuperación suplementarios, y usarse para continuar con la recuperación de hidrocarburos de la formación que contiene hidrocarburos. Los ejemplos de procedimientos suplementarios conocidos incluyen inundación con agua, inundación con polímeros, inundación con gas, inundación alcalina, procedimientos térmicos, inundación con disoluciones o sus combinaciones.

25 En los últimos años ha existido una actividad creciente en el desarrollo de métodos nuevos y mejorados de recuperación de petróleo mejorada por medios químicos (cEOR), para aumentar al máximo el rendimiento de hidrocarburos a partir de un depósito subterráneo. En la cEOR con tensioactivos, la movilización de la saturación de petróleo residual se logra a través de tensioactivos, que generan una tensión de interfase (IFT) de petróleo crudo / agua suficientemente (ultra) baja para proporcionar un número de capilaridad suficientemente grande para vencer las fuerzas de capilaridad, y permitir que el petróleo fluya (Chatzis y Morrows, "Correlation of capillary number relationship for sandstone", SPE Journal, volumen 29, páginas 555-562, 1989). Sin embargo, diferentes depósitos pueden tener características muy diferentes (por ejemplo, tipo de petróleo crudo, temperatura, composición del agua – salinidad, dureza, etc.-), y por lo tanto, es deseable que las estructuras y propiedades del (los) tensioactivo(s) añadido(s) se correspondan con las condiciones particulares de un depósito para lograr la IFT baja que se necesita. Además, deben satisfacerse otros criterios importantes, tales como una baja retención o adsorción en la roca, compatibilidad con el polímero, estabilidad térmica e hidrolítica, y un coste aceptable (que incluye la facilidad de una fabricación a escala comercial).

35 Las composiciones y métodos para la cEOR que utilizan un sulfonato de olefina interna (IOS) como tensioactivo se describen en los documentos de patente US 4.597.879, US 4.979.564, US 5.068.043 y "Field Test of Cosurfactant-enhanced Alkaline Flooding", Falls *et al.*, Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering, 1994.

40 Los ahorros pueden lograrse si una composición para la recuperación de hidrocarburos, que contiene un IOS como tensioactivo, está en una forma tal que puede transportarse fácilmente al lugar de la recuperación de los hidrocarburos, y luego puede almacenarse fácilmente en ese lugar, y además que en el lugar de la recuperación de los hidrocarburos se necesite un equipo limitado para producir el fluido que se proporciona a la formación que contiene los hidrocarburos.

45 Los tensioactivos para la recuperación mejorada de hidrocarburos se proporcionan normalmente a la formación que contiene hidrocarburos mezclándolos con agua y/o salmuera, que pueden producirse a partir de la formación de la que han de recuperarse los hidrocarburos, formando por lo tanto un fluido que puede inyectarse en la formación que contiene hidrocarburos. La cantidad de tensioactivo en tal fluido inyectable que contiene agua está generalmente en el intervalo desde 0,1 hasta 1% en peso. Véase por ejemplo, "Favorable Attributes of Alkaline-Surfactant-Polymer Flooding", Liu *et al.*, SPE Journal, marzo 2008, páginas 5-16.

50 Los tensioactivos para la recuperación mejorada de hidrocarburos se sintetizan normalmente en un lugar muy lejano del lugar en el que los hidrocarburos han de recuperarse de una formación que contiene hidrocarburos. Esto significa que los tensioactivos han de transportarse a ese lugar de recuperación de hidrocarburos. Tal transporte implica altos costes. Es deseable encontrar una manera que reduzca sustancialmente estos costes distinta a sintetizar los tensioactivos en el mismo lugar de recuperación de hidrocarburos. La última opción no es rentable porque en tal caso estaría todavía implicado el transporte para los tensioactivos que han de suministrarse a otros lugares de recuperación de hidrocarburos.

55 Normalmente, los tensioactivos para la recuperación mejorada de hidrocarburos se transportan hasta un lugar de recuperación de hidrocarburos, y se almacenan en ese lugar en forma de una disolución acuosa que contiene, por ejemplo, de 30 a 35% en peso del tensioactivo. En el lugar de recuperación de hidrocarburos, tal disolución se

diluiría más hasta una disolución de 0,1-1% en peso como se ha hecho referencia anteriormente, antes de inyectarla en una formación que contiene hidrocarburos. En la práctica, se prefiere que las mezclas acuosas que contienen tensioactivos no sean demasiado viscosas porque entonces sería difícil manipularlas en dicho transporte, almacenamiento y dilución. Por lo tanto, en la práctica, no se prefiere transportar y almacenar mezclas acuosas que

5 contienen tensioactivos más concentradas (por ejemplo, de 60-80% en peso en vez de dicho 30-35% en peso), porque tales mezclas son generalmente muy viscosas y por lo tanto difíciles de manipular en dicho transporte, almacenamiento y dilución.

Es importante que los tensioactivos para la recuperación mejorada de hidrocarburos se inyecten en una formación que contiene hidrocarburos, como parte de una disolución monofásica, porque la formación de precipitados, cristal

10 líquido o una segunda fase líquida pueden conducir a una distribución no uniforme del material inyectado y un transporte no uniforme, debido a la retención de fases o diferentes movibilidades de fases que coexistan. Esto significa que debe obtenerse una disolución físicamente estable, es decir, una disolución de contenga tensioactivo homogénea y sin sólidos, y que tal disolución que contiene tensioactivos debe permanecer homogénea y sin sólidos durante dicho transporte, almacenamiento y dilución.

Por lo tanto, se desea encontrar una manera que reduzca sustancialmente los costes de transporte y almacenamiento de tensioactivo IOS para una recuperación mejorada de hidrocarburos, mientras que al mismo tiempo tal tensioactivo IOS puede suministrarse todavía a una formación que contiene hidrocarburos como parte de una disolución monofásica y tiene todavía unas prestaciones aceptables de cEOR, por ejemplo en términos de reducir la IFT, como se ha descrito anteriormente.

## 20 **Sumario de la invención**

Sorprendentemente, se ha encontrado que los objetivos mencionados anteriormente se logran mediante un método de tratamiento de una formación que contiene hidrocarburos, que utiliza un sulfonato de olefina interna (IOS) como tensioactivo, en el que antes de transportar el IOS al lugar de la formación que contiene hidrocarburos, la olefina

25 interna sulfonada se pone en contacto con una disolución que contiene una base, en presencia de un tensioactivo no iónico. Es decir, dicho tensioactivo no iónico se añade en la etapa de preparación del IOS, etapa que comprende la sulfonación de una olefina interna para dar lugar a una olefina interna sulfonada, seguido de poner en contacto la olefina interna sulfonada con una disolución que contiene una base, dando como resultado el sulfonato de olefina interna. A saber, dicha olefina interna sulfonada se pone en contacto con la disolución que contiene una base en presencia de un tensioactivo no iónico, por ejemplo añadiendo dicho tensioactivo no iónico antes o durante dicho

30 contacto de la olefina interna sulfonada con la disolución que contiene la base.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método para tratar una formación que contiene hidrocarburos, que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar un sulfonato de olefina interna, que comprende la sulfonación de una olefina interna para dar lugar a una olefina interna sulfonada, seguido de poner en contacto la olefina interna sulfonada con una

35 disolución que contiene una base, dando como resultado el sulfonato de olefina interna, en el que la olefina interna sulfonada se pone en contacto con la disolución que contiene la base en presencia de un tensioactivo no iónico;

- b) transportar una disolución acuosa que comprende el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico al lugar de la formación que contiene hidrocarburos;

40 c) suministrar el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico a al menos una parte de la formación que contiene hidrocarburos; y

- d) dejar que el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico interactúen con los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos.

Más en particular, se ha encontrado que tales disoluciones acuosas que comprenden un sulfonato de olefina interna y un tensioactivo no iónico pueden transportarse como disoluciones homogéneas sin sólidos al lugar de la formación que contiene hidrocarburos, y almacenarse como tales durante un largo periodo de tiempo. Y además, que dichas disoluciones homogéneas y sin sólidos pueden diluirse con agua, proporcionando por lo tanto disoluciones monofásicas diluidas que son adecuadas para inyectar en la formación que contiene hidrocarburos en el lugar de recuperación de hidrocarburos.

El método integrado de la presente invención que comprende las etapas a) a d) no está descrito o sugerido en la técnica anterior.

El documento de patente EP 0351928 A1 describe un procedimiento para preparar IOS que comprende hacer reaccionar en un reactor de película una olefina interna que tiene de 8 a 26 átomos de carbono con un agente de sulfonación, en una relación molar de agente de sulfonación a olefina interna de 1:1 a 1,25:1, mientras se enfría el

55 reactor con un medio de refrigeración con una temperatura que no sobrepase 35°C, y dejar que se neutralice e hidrolice el producto de reacción de la etapa de sulfonación.

En el documento de patente EP 0351928 A1, se describe que en la preparación de sulfonatos de olefina interna, derivados de olefinas con más de 14 átomos de carbono, se necesita que en la neutralización/hidrólisis, se logre una

mezcla muy íntima del producto reactor y de la base acuosa. Además, se describe que esto puede hacerse mediante, por ejemplo, una agitación eficaz, la adición de un codisolvente polar (alcohol inferior) o un agente de transferencia de fase.

5 En los ejemplos 1-7 y 13 del documento de patente EP 0351928 A1, una olefina interna C13-14 es sulfonada. En los ejemplos 8-12, una olefina interna C18 es sulfonada. En el ejemplo 14, una olefina interna C15-19 es sulfonada. Después de la sulfonación de la olefina interna C18, en los ejemplos 11 y 12 (página 5), se llevan a cabo la neutralización e hidrólisis con una disolución acuosa de NaOH, en presencia de una cierta cantidad de DOBANOL 91-10, que se describe como una mezcla de alcoholes lineales primarios C9, C10 y C11 (relación en peso: 18/50/32), que son etoxilados hasta un número de óxidos de etileno medio de 10.

10 Sin embargo, el documento de patente EP 0351928 A1 no menciona ninguna aplicación para la cEOR.

El documento de patente EP 0482687 A1 describe una composición líquida concentrada que se puede verter, que comprende: a) 50-95% en peso de un tensioactivo IOS C8-C26, b) 4-49% en peso de agua y c) 1-46% de un alcohol inferior, un tensioactivo no iónico, un polietilenglicol, un polipropilenglicol, un tensioactivo aniónico resistente a las sales, o una de sus mezclas. Dicho tensioactivo no iónico puede ser un alcohol de C7 a C18 que es alcoxilado con óxido de etileno y/o óxido de propileno con un grado mínimo de alcoxilación de 2.

15 La composición del documento de patente EP 0482687 A1 se describe como fácilmente almacenable, manipulable y transportable. Además, se menciona que el componente c) puede incluirse al mismo tiempo que se añade el agua (es decir, para la neutralización e hidrólisis). Esto se ilustra en los ejemplos 1-7, en los que se introdujo también una corriente de agua más tensioactivo no iónico en la etapa de neutralización. En los ejemplos 1-6, el tensioactivo no iónico fue Dobanol<sup>®</sup> 91-10 y en el ejemplo 7, fue Dobanol<sup>®</sup> 23-9. El Dobanol<sup>®</sup> 91-10 se describe como una mezcla de alcoholes primarios C9, C10 y C11 (en una relación en peso de 18:50:32), etoxilados hasta un número de oxietilenos medio de 10. El Dobanol<sup>®</sup> 23-9 se describe como una mezcla de alcoholes primarios C12 y C13 (en una relación en peso de 42:58), etoxilados hasta un número de oxietilenos medio de 9. La alimentación de olefina interna varió (composiciones A, B y C), incluyendo una olefina interna C14-20 (composición A).

25 Sin embargo, en el documento de patente EP 0482687 A1 tampoco hay ninguna referencia a una aplicación para cEOR.

El documento de patente GB 2138866 A describe un método de cEOR en el que la composición de tensioactivo comprende un IOS C10-26 y un etoxilato que puede ser un polioxietilén alquil éter (alcohol etoxilado), en el que la relación entre IOS y etoxilato es desde 19/1 hasta 3/7. Dicho alcohol etoxilado se describe además con referencia a una fórmula (I), y también en los ejemplos en los que expresa, haciendo referencia a los resultados mostrados en la tabla 2, que el control de movilidad puede facilitarse mediante el uso combinado del IOS con los etoxilatos.

30 Sin embargo, el documento de patente GB 2138866 A no describe la adición de un tensioactivo antes de transportar el IOS al lugar de una formación que contiene hidrocarburos.

El documento de patente WO 2009100224 describe un método de cEOR que usa una composición que comprende C17 + IOS, en el que después de añadir agua y/o salmuera de la formación, se añade un solubilizante que comprende un alcohol etoxilado en el que el alcohol, antes de la etoxilación, tenía un peso molecular medio de al menos 220. Dicho solubilizante se describe como que tiene una función de impedir la separación de fases. En los ejemplos, se usaron IOS C20-24 y IOS C24-28 en combinación con diversos alcoholes etoxilados.

40 Sin embargo, tampoco el documento de patente WO 2009100224 describe la adición de un tensioactivo no iónico antes de transportar el IOS al lugar de una formación que contiene hidrocarburos.

El documento de patente WO 2011098493 describe un método de cEOR que usa una composición que comprende IOS C19-23. Se describe que un agente solubilizante puede añadirse convenientemente a la mezcla de composición/salmuera para mantenerla como una monofase antes de inyectarla en la formación. Por ejemplo, el agente solubilizante puede ser un alcohol etoxilado, por ejemplo, basado en un alcohol antes de la etoxilación con un peso molecular medio de al menos 220.

45 Sin embargo, tampoco el documento de patente WO 2011098493 describe la adición de un tensioactivo no iónico antes de transportar el IOS al lugar de una formación que contiene hidrocarburos.

### Breve descripción de los dibujos

50 La figura 1A ilustra las reacciones de una olefina interna con trióxido de azufre (agente de sulfonación) durante un procedimiento de sulfonación.

La figura 1B ilustra el procedimiento posterior de neutralización e hidrólisis para formar un sulfonato de olefina interna.

La figura 2 se refiere a una realización para aplicación en cEOR.

La figura 3 se refiere a otra realización para aplicación en cEOR.

### Descripción detallada de la invención

El presente método de cEOR se describe en más detalle a continuación.

Preparación de sulfonato de olefina interna (IOS)

- 5 En la etapa a) del método de cEOR de la presente invención, se prepara un sulfonato de olefina interna (IOS) mediante un procedimiento que comprende la sulfonación de una olefina interna para dar lugar a una olefina interna sulfonada, seguido de poner en contacto la olefina interna sulfonada con una disolución que contiene una base, dando como resultado el sulfonato de olefina interna.

10 Dentro de la presente memoria descriptiva, una olefina interna y un IOS comprenden una mezcla de moléculas de olefina interna y una mezcla de moléculas de IOS, respectivamente. Es decir, dentro de la presente memoria descriptiva, "olefina interna" como tal hace referencia a una mezcla de moléculas de olefina interna, mientras que "molécula de olefina interna" hace referencia a uno de los componentes de tal olefina interna. De forma análoga, dentro de la presente invención, "IOS" o "sulfonato de olefina interna" como tal hace referencia a una mezcla de moléculas de IOS, mientras que "molécula de IOS" o "molécula de sulfonato de olefina interna" hace referencia a uno de los componentes de tal IOS.

15 Las moléculas de IOS ramificado son moléculas de IOS derivadas de moléculas de olefina interna que comprenden una o más ramas. Las moléculas de IOS lineales son moléculas de IOS derivadas de moléculas de olefina interna que son lineales, es decir, que no comprenden ramas (moléculas de olefina interna sin ramificar). Una olefina interna puede ser una mezcla de moléculas de olefina interna lineal y moléculas de olefina interna ramificada. De forma análoga, un IOS puede ser una mezcla de moléculas de IOS lineal y moléculas de IOS ramificado.

20 Dentro de la presente memoria descriptiva, una olefina interna o IOS puede caracterizarse por su número de carbonos, contenido de ramificaciones y/o peso molecular. En el caso de que se haga referencia a un número de carbonos medio, contenido de ramificaciones y/o peso molecular medio, esto significa que la olefina interna o IOS en cuestión es una mezcla de moléculas que se diferencian entre ellas en términos del número de carbonos, sean ramificadas o sin ramificar y/o peso molecular.

25 Dentro de la presente memoria descriptiva, dicho número de carbonos medio se determina multiplicando el número de átomos de carbono de cada molécula de olefina interna o molécula IOS por la fracción en peso de esa molécula, y luego añadiendo los productos, dando como resultado un número de carbonos promedio en peso. El número de carbonos medio puede determinarse por análisis de  $^{13}\text{C}$  RMN o análisis de CG.

30 Dentro de la presente memoria descriptiva, dicho contenido en ramificaciones se determina dividiendo la cantidad de moléculas ramificadas entre la cantidad total de moléculas ramificadas y sin ramificar. El contenido de ramificaciones puede determinarse por análisis de  $^{13}\text{C}$  RMN o análisis de CG.

35 Dentro de la presente memoria descriptiva, dicho peso molecular medio se determina multiplicando el peso molecular de cada molécula de olefina interna o molécula de IOS por la fracción molar o fracción en peso de esa molécula, y luego añadiendo los productos, dando como resultado un peso molecular promedio en número o promedio en peso, respectivamente. El peso molecular puede determinarse por análisis de CG.

En la presente invención, se prepara un sulfonato de olefina interna a partir de una olefina interna, en un procedimiento que comprende al menos 2 etapas consecutivas: sulfonación seguida de reacción con una base.

40 En la etapa de sulfonación, una olefina interna es sulfonada. En la presente invención, la olefina interna puede tener un número de carbonos medio desde 5 hasta 40, adecuadamente desde 10 hasta 35, más adecuadamente desde 15 hasta 30, lo más adecuadamente desde 18 hasta 30.

45 Además, en la presente invención, el contenido de ramificaciones de la olefina interna usada en la etapa de sulfonación puede ser desde 0,1 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 0,5 hasta 25% en peso, más preferiblemente desde 1 hasta 20% en peso, lo más preferiblemente desde 2 hasta 15% en peso. Las ramas en las moléculas de olefina interna mencionadas anteriormente pueden incluir metilo, etilo y/o ramas de peso molecular superior, que incluyen ramas de propilo.

En la presente invención, el peso molecular promedio en número de la olefina interna puede variar dentro de amplios intervalos, tales como desde 100 hasta 500, adecuadamente desde 150 hasta 450, más adecuadamente desde 200 hasta 400 g/mol, lo más adecuadamente desde 250 hasta 350 g/mol.

50 Una molécula de IOS se prepara a partir de una molécula de olefina interna cuyo doble enlace está localizado en cualquier lugar a lo largo de la cadena de carbonos, excepto en el átomo de carbono terminal. Las moléculas de olefina interna pueden prepararse por isomerización de dobles enlaces de moléculas de  $\alpha$ -olefina, cuyo doble enlace está localizado en una posición terminal. Generalmente, tal isomerización da como resultado una mezcla de moléculas de olefina interna cuyos dobles enlaces están localizados en diferentes posiciones internas. La

distribución de las posiciones de los dobles enlaces está determinada en su mayoría termodinámicamente. Además, esa mezcla puede comprender también una cantidad pequeña de  $\alpha$ -olefinas sin isomerizar. Aún más, debido a que la  $\alpha$ -olefina de partida puede comprender una cantidad pequeña de alcanos (alcanos no olefínicos), la mezcla que resulta de la isomerización de la  $\alpha$ -olefina puede comprender igualmente esa cantidad pequeña de alcanos sin reaccionar.

En la presente invención, la cantidad de  $\alpha$ -olefinas en la olefina interna puede ser de hasta 5%, por ejemplo de 1 a 4% en peso, basado en la composición total. Además, en la presente invención, la cantidad de alcanos en la olefina interna puede ser de hasta 2% en peso, por ejemplo hasta 1% en peso, basado en la composición total.

Procedimientos adecuados para preparar una olefina interna incluyen los descritos en los documentos de patente US 5.510.306, US 5.633.422, US 5.648.584, US 5.648.585, US 5.849.960, EP 0830315 B1 y "Anionic Surfactants: Organic Chemistry", Surfactant Science Series, volumen 56, capítulo 7, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996, ed. H. W. Stacke.

En la etapa de sulfonación, la olefina interna se pone en contacto con un agente de sulfonación. Haciendo referencia a la figura 1A, la reacción del agente de sulfonación con una olefina interna conduce a la formación de compuestos intermedios cíclicos conocidos como  $\beta$ -sultonas, que pueden experimentar isomerización hasta ácidos sulfónicos insaturados y las más estables  $\gamma$ - y  $\delta$ -sultonas.

De este modo, en la etapa a) de la presente invención, una olefina interna es sulfonada en primer lugar para dar lugar a una olefina interna sulfonada, poniendo en contacto la olefina interna con un agente de sulfonación, en la que la olefina interna sulfonada comprende preferiblemente sultonas y/o ácidos sulfónicos. Luego, también en la etapa a), la olefina interna sulfonada se pone en contacto con una disolución que contiene una base, dando como resultado el sulfonato de olefina interna.

En la presente invención, el agente de sulfonación puede ser trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), ácido sulfúrico o ácido sulfúrico fumante. Además, en la presente invención, la relación molar entre el agente de sulfonación y la olefina interna puede ser de 0,5:1 a 2:1, más adecuadamente de 0,8:1 a 1,8:1, más adecuadamente de 1:1 a 1,7:1, lo más adecuadamente de 1:1 a 1,6:1.

En el caso de que el agente de sulfonación sea trióxido de azufre, el trióxido de azufre se suministra preferiblemente como una corriente de gas, que comprende un gas portador y el trióxido de azufre. El gas portador puede ser aire o un gas inerte, tal como nitrógeno.

La concentración de trióxido de azufre en dicha corriente de gas puede ser de 1 a 10% en volumen, más adecuadamente de 2 a 8% en volumen, lo más adecuadamente de 3 a 7% en volumen, basado en el volumen del gas portador.

La reacción de sulfonación con  $\text{SO}_3$  se lleva preferiblemente a cabo en un reactor de película, por ejemplo un "reactor de película descendente", en el que la alimentación de olefina se suministra continuamente sobre las superficies interiores de un tubo, y se suministra  $\text{SO}_3$  gaseoso en el tubo para que reaccione con la película de olefina (descendente) de un modo controlado. El reactor puede refrigerarse con un medio de refrigeración, que es preferiblemente agua, con una temperatura que no sobrepase preferiblemente  $90^\circ\text{C}$ , especialmente una temperatura en el intervalo de 10 a  $70^\circ\text{C}$ , más adecuadamente de 20 a  $60^\circ\text{C}$ , lo más adecuadamente de 20 a  $55^\circ\text{C}$ , por ejemplo haciendo fluir el medio de refrigeración por las paredes exteriores del reactor. La temperatura deseada para el medio de refrigeración puede depender, entre otros, del peso molecular y el punto de fluidez de la alimentación hacia, y de, la mezcla de reacción en el reactor de sulfonación.

El procedimiento de preparación de IOS puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continua, preferiblemente continua. En particular, la etapa de sulfonación puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continua. Preferiblemente, la etapa de sulfonación se lleva a cabo de manera continua.

Preferiblemente, la olefina interna sulfonada de la etapa de sulfonación se somete directamente, sin retirar ninguna molécula, a la reacción con la base. Sin embargo, entre la etapa de sulfonación y la etapa en la que se realiza el contacto con una disolución que contiene una base de acuerdo con la presente invención, todavía puede haber una etapa intermedia. Tal etapa intermedia puede ser, por ejemplo, una etapa a la que se hace referencia generalmente como "envejecimiento", que se aplica comercialmente en la fabricación de sulfonatos de  $\alpha$ -olefinas. Tal etapa de envejecimiento puede llevarse a cabo de un modo como el descrito por Van Os *et al.*, en "Anionic Surfactants: Organic Chemistry", Surfactant Science Series 56, ed. Stacke H. W., 1996, capítulo 7: Olefin Sulfonates, páginas 368-369.

En una siguiente etapa, la olefina interna sulfonada en la etapa de sulfonación se pone en contacto con una disolución que contiene una base. Haciendo referencia a la figura 1B, en esta etapa, las  $\beta$ -sultonas se convierten en  $\beta$ -hidroxialcano sulfonatos, mientras que las  $\gamma$ - y  $\delta$ -sultonas se convierten en  $\gamma$ -hidroxialcano sulfonatos y  $\delta$ -hidroxialcano sulfonatos, respectivamente. Parte de dichos hidroxialcano sulfonatos pueden deshidratarse para dar lugar a alqueno sulfonatos.

De este modo, haciendo referencia a las figuras 1A y 1B, un IOS comprende un intervalo de diferentes moléculas, que pueden distinguirse entre ellas en términos del número de carbonos, que sean ramificadas o sin ramificar, el número de ramas, el peso molecular y el número y distribución de grupos funcionales tales como sulfonato y grupos hidroxílicos. Un IOS comprende tanto moléculas de hidroxialcano sulfonato como moléculas de alqueno sulfonato, y posiblemente también moléculas de disulfonato. Las moléculas de hidroxialcano sulfonato y las moléculas de alqueno sulfonato se muestran en la figura 1B. Las moléculas de disulfonato (no mostradas en la figura 1B) provienen de una sulfonación adicional de, por ejemplo, un ácido alquenosulfónico como se muestra en la figura 1A.

Dentro de la presente memoria descriptiva, "disolución que contiene una base" implica que la base está disuelta en un disolvente, formando por lo tanto dicha disolución, cuando la base se pone en contacto con la olefina interna sulfonada. Dicho disolvente es de este modo un disolvente para la base.

La base que ha de ponerse en contacto con la olefina interna sulfonada en la etapa de sulfonación puede ser una base hidrosoluble, que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de un ion de metal alcalino, tal como sodio o potasio, o de un ion de metal alcalinotérreo, o de ion de amonio, y compuestos de amina. Los ejemplos adecuados son hidróxido sódico y carbonato sódico, lo más adecuadamente hidróxido sódico. Además, preferiblemente, el disolvente para la base es agua. Preferiblemente, en esta etapa, la olefina interna sulfonada se pone en contacto con una disolución acuosa de una base hidrosoluble, tal como se ha descrito anteriormente, especialmente hidróxido sódico.

La reacción en esta etapa se lleva a cabo generalmente con una cantidad en exceso en moles de base. Se prefiere que el producto final de sulfonato de olefina interna no sea ácido porque esto puede conducir a la corrosión del equipo del procedimiento y/o a la desintegración del sulfonato de olefina interna. Por lo tanto, se prefiere que el producto final de sulfonato de olefina interna contenga una cierta cantidad de base, por ejemplo de 0,1 a 2% en peso, basado en 100% de la materia activa. Esto puede lograrse eligiendo la cantidad de base que ha de añadirse, de tal modo que la relación molar entre (i) la cantidad de base que se suministra en la etapa en la que la olefina interna sulfonada se pone en contacto con la disolución que contiene la base y (ii) la cantidad de agente de sulfonación (por ejemplo,  $\text{SO}_3$ ) que se suministra en la etapa de sulfonación, es mayor que 1, adecuadamente mayor que de 1 hasta 1,4, más adecuadamente de 1,1 a 1,3.

La base y el disolvente para la base pueden añadirse por separado. Preferiblemente, la base se añade como parte de una disolución como se ha descrito anteriormente. Puede añadirse un disolvente adicional de manera separada además de tal disolución que contiene una base. Si la base se añade como parte de una disolución, la concentración de la base en tal disolución, basada en la disolución total, es adecuadamente como mucho 60% en peso, más adecuadamente de 10 a 55% en peso, lo más adecuadamente de 20 a 55% en peso.

La temperatura a la que la olefina interna sulfonada se pone en contacto con la disolución que contiene la base en el procedimiento de preparación del IOS puede variar dentro de amplios intervalos, por ejemplo de 0 a 250°C. Además, el tiempo para la reacción entre la base y la olefina interna sulfonada puede variar también dentro de amplios intervalos, por ejemplo de 5 minutos a 4 horas.

La etapa en la que la olefina interna sulfonada se pone en contacto con la disolución que contiene la base puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continua. Preferiblemente, dicha etapa se lleva a cabo de manera continua. Además, puede usarse en esta etapa un reactor de tanque agitado continuo (CSTR; por ejemplo, un reactor de bucle) y/o un reactor de flujo taponado.

La etapa en la que la olefina interna sulfonada se pone en contacto con una disolución que contiene una base puede llevarse a cabo como dos etapas diferentes y consecutivas: una "etapa de neutralización" seguida de una etapa de "hidrólisis". En la presente memoria descriptiva, "etapa de neutralización" quiere decir la etapa en la que la olefina interna sulfonada en la etapa de sulfonación se pone en contacto con una disolución que contiene una base por primera vez. Además, en la presente memoria descriptiva, "etapa de hidrólisis" quiere decir la etapa que puede seguir después de la "etapa de neutralización" anterior. Las características anteriores se aplican igualmente a dichas etapa de neutralización y etapa de hidrólisis por separado.

En la presente invención, la etapa de neutralización puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua. Preferiblemente, la etapa de neutralización se lleva a cabo de manera continua. Preferiblemente, se usa un reactor CSTR (preferiblemente un reactor de bucle) en la etapa de neutralización. La etapa de hidrólisis puede llevarse a cabo también de manera discontinua o continua. Preferiblemente, la etapa de hidrólisis se lleva a cabo de manera continua. Preferiblemente, se usa un reactor de flujo taponado en la etapa de hidrólisis.

La etapa de neutralización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 90°C, más preferiblemente de 10 a 80°C, más preferiblemente de 20 a 70°C, lo más preferiblemente de 30 a 60°C. El tiempo de neutralización puede ser de 5 minutos a 4 horas.

Preferiblemente, el producto de la etapa de neutralización se somete directamente, sin extraer moléculas de olefina interna sin reaccionar y sin retirar la base y el disolvente, a hidrólisis.

En la etapa de hidrólisis, el producto de la etapa de neutralización se hace reaccionar adicionalmente por conversión en productos de sulfonato. Dicha etapa de hidrólisis se lleva a cabo por lo tanto preferiblemente a una temperatura elevada, por ejemplo, para convertir sultonas, especialmente  $\delta$ -sultonas, en materia activa. Preferiblemente, la temperatura en la etapa de hidrólisis es superior a la temperatura en la etapa de neutralización. Preferiblemente, la temperatura en la etapa de hidrólisis es mayor de 90 a 250°C, más preferiblemente de 95 a 220°C, más preferiblemente de 100 a 190°C, lo más preferiblemente de 140 a 180°C. El tiempo de hidrólisis puede ser de 5 minutos a 4 horas.

Los documentos de patente US 4.183.867, US 4.248.793 y EP 0351928 A1 describen procedimientos que pueden usarse para preparar sulfonatos de olefina interna en el procedimiento de la presente invención. Además, los sulfonatos de olefina interna pueden sintetizarse de un modo descrito por Van Os *et al.* en "Anionic Surfactants: Organic Chemistry", Surfactant Science Series 56, ed. Stacke H. W., 1996, capítulo 7: Olefin sulfonates, páginas 367-371.

En la etapa a) del método integrado de cEOR de la presente invención, la olefina interna sulfonada se pone en contacto con la disolución que contiene una base en presencia de un tensioactivo no iónico, por ejemplo añadiendo dicho tensioactivo no iónico antes o después de dicha puesta en contacto de la olefina interna sulfonada con la disolución que contiene una base. En el caso en el que dicho tensioactivo no iónico se añada antes de dicha puesta en contacto de la olefina interna sulfonada con la disolución que contiene una base, puede añadirse a la olefina interna sulfonada o a la disolución que contiene la base, o a ambas.

En la presente invención, ha aparecido que poniendo en contacto una olefina interna sulfonada con la disolución que contiene una base, en presencia de un tensioactivo no iónico, dando como resultado una reacción de la base con una olefina interna sulfonada, la movilidad de la mezcla de reacción es ventajosamente alta para que sea manipulada fácilmente en términos de almacenamiento, bombeo y transferencia de masa. Una ventaja adicional de esto es que las disoluciones que comprenden el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico pueden prepararse cuando la concentración del IOS es relativamente alta cuando se compara con la situación en la que no se usaría un tensioactivo no iónico. Por lo tanto, se prefiere que en la presente invención, la olefina interna sulfonada se ponga en contacto con la disolución que contiene una base en presencia de un tensioactivo no iónico, es decir, durante la etapa a) de preparación del IOS.

Tensioactivo no iónico

En el método de cEOR de la presente invención, el tensioactivo no iónico es preferiblemente un alcoxilato de un alcohol con un grupo alifático, más preferiblemente un etoxilato de tal alcohol. Dicho alcohol puede ser primario o secundario, preferiblemente primario. Dicho alcoxilato de alcohol puede tener la fórmula siguiente:



en la que R es el grupo alifático que proviene del alcohol, R'-O es un grupo de óxido de alquileo, y x representa el número de tales grupos de óxido de alquileo.

El tensioactivo no iónico de la fórmula (I) ilustrativa anterior comprende un intervalo de diferentes moléculas que pueden diferenciarse unas de otras en términos de número de carbonos en el grupo alifático R, siendo el grupo alifático R ramificado o sin ramificar (lineal), naturaleza y número de grupos de óxido de alquileo R'-O, y peso molecular. De este modo, el tensioactivo no iónico de la fórmula (I) ilustrativa anterior comprende una mezcla de moléculas de tensioactivo. Es decir, dentro de la presente memoria descriptiva, "tensioactivo" como tal hace referencia a una mezcla de moléculas de tensioactivo en la que "molécula de tensioactivo" hace referencia a uno de los componentes de dicho tensioactivo.

El número de carbonos promedio en peso para el grupo alifático R del tensioactivo no iónico opcional de la fórmula (I) ilustrativa anterior no es esencial, y puede variar dentro de amplios intervalos, tales como desde 4 hasta 25, adecuadamente desde 6 hasta 20, más adecuadamente desde 8 hasta 15. Además, preferiblemente, dicho grupo alifático es lineal.

Los grupos de óxido de alquileo R'-O en la fórmula (I) ilustrativa anterior pueden comprender cualquier grupo de óxido de alquileo. Por ejemplo, dichos grupos de óxido de alquileo pueden comprender grupos de óxido de etileno, grupos de óxido de propileno y grupos de óxido de butileno, o una de sus mezclas, tales como una mezcla de grupos de óxido de etileno y óxido de propileno. En el caso de una mezcla de grupos de óxido de etileno y óxido de propileno, la mezcla puede ser aleatoria o en bloques. Preferiblemente, dichos grupos de óxido de alquileo consisten en grupos de óxido de etileno.

En la fórmula (I) ilustrativa anterior, x representa el número de grupos de óxidos de alquileo R'-O. En la presente invención, para el tensioactivo no iónico opcional de la fórmula (I) ilustrativa anterior, el valor medio para x es a menos 0,5. Dicho valor medio para x puede ser desde 1 hasta 20, más adecuadamente desde 4 hasta 16, lo más adecuadamente desde 7 hasta 13.

Además, el peso molecular promedio en número para el tensioactivo no iónico opcional de la fórmula (I) ilustrativa anterior puede ser de 300 a 700 g/mol, más adecuadamente de 400 a 600 g/mol, lo más adecuadamente de 450 a 550 g/mol.

5 Los ejemplos de mezclas de alcohol alcoxilado disponibles comercialmente incluyen los alcoholes alcoxilados NEODOL (NEODOL, como se encuentra por todo este texto, es una marca registrada), comercializados por Shell  
 10 Chemical Company, que incluyen mezclas de alcoholes C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub> etoxilados, en los que el valor medio para el número de los grupos de óxido de etileno es 8 (alcohol etoxilado NEODOL 91-8), mezclas de alcoholes C<sub>14</sub> y C<sub>15</sub> etoxilados, en los que el valor medio para el número de los grupos de óxido de etileno es 7 (alcohol etoxilado NEODOL 45-7), y mezclas de alcoholes C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>15</sub> etoxilados, en los que el valor medio para el número de los grupos de óxido de etileno es 12 (alcohol etoxilado NEODOL 25-12).

15 Como se ha mencionado anteriormente, tal tensioactivo no iónico aumenta la movilidad, mejorando por lo tanto la mezcla íntima del producto de la etapa de sulfonación con la disolución que contiene una base. De este modo, se mejora el contacto entre la fase orgánica y la fase acuosa que contiene la base. Esto mejora la transferencia de masa y facilita la reacción deseada de las sultonas y los ácidos alquenosulfónicos con la base, e impide lo más posible la reacción inversa de β-sultonas a olefinas internas y SO<sub>3</sub>. Añadiendo un tensioactivo no iónico, una agitación eficaz se vuelve menos importante, lo que puede resultar ventajosamente en ahorros de costes. Igualmente, tampoco se necesita añadir un codisolvente (tal como un alcohol inferior) para mejorar tal mezclado íntimo. Adicionalmente, el tensioactivo no iónico añadido puede servir también como tensioactivo durante la aplicación de la cEOR, que es también parte de la presente invención, como se discute más a fondo más adelante.

20 Como también se ha mencionado anteriormente, se prefiere que en la presente invención, en la etapa a), se ponga en contacto una olefina interna sulfonada con la disolución que contiene una base en presencia de un tensioactivo no iónico, por ejemplo añadiendo dicho tensioactivo no iónico antes o durante dicha puesta en contacto de la olefina interna sulfonada con la disolución que contiene una base.

25 De todos modos, después de la reacción de la olefina interna sulfonada con la base de acuerdo con la presente invención, el producto de sulfonato de olefina interna (IOS) puede diluirse, por ejemplo, añadiendo disolvente adicional (por ejemplo, agua).

Transporte a la formación que contiene hidrocarburos

En la etapa b) del método de cEOR de la presente invención, una disolución acuosa que comprende el IOS y el tensioactivo no iónico se transporta al lugar de la formación que contiene hidrocarburos.

30 Dicha disolución acuosa que comprende el IOS y el tensioactivo no iónico puede ser el producto que resulta de la etapa a) de preparación del IOS, en un caso en el que el disolvente para la disolución que contiene una base en la etapa a) es agua, y en el que el tensioactivo no iónico se añade durante la etapa a) de preparación del IOS. Además, puede ser el producto que resulta de la etapa a) de preparación del IOS, en un caso en el que el disolvente para la disolución que contiene una base en la etapa a) es agua, producto al que se añade el tensioactivo no iónico  
 35 después de la etapa a) pero antes de la etapa b). En todos dichos casos, el producto que resulta de la etapa a) de preparación del IOS puede diluirse con agua, como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, en general, tal dilución no se necesita ventajosamente, en vista de la adición del tensioactivo no iónico, como se describe más a fondo más adelante. El tensioactivo no iónico puede añadirse antes, durante o después de dicha dilución (si la hubiera), pero de todas maneras antes de la etapa b).

40 Preferiblemente, la disolución acuosa que comprende el IOS y el tensioactivo no iónico que ha de transportarse en la etapa b) del método de cEOR de la presente invención, comprende el IOS en una cantidad desde 10 hasta 90% en peso, más preferiblemente desde 20 hasta 70% en peso, lo más preferiblemente desde 30 hasta 50% en peso, basada en el peso total de la disolución. Preferiblemente, dicha disolución comprende el IOS en una cantidad de al menos 10% en peso, o al menos 20% en peso, o al menos 30% en peso, o al menos 40% en peso, o al menos 50%  
 45 en peso, o al menos 60% en peso, basada en el peso total de la disolución. Preferiblemente, dicha disolución comprende el IOS en una cantidad de como mucho 90% en peso, o como mucho 80% en peso, o como mucho 70% en peso, o como mucho 60% en peso, o como mucho 50% en peso, o como mucho 40% en peso, basada en el peso total de la disolución.

50 Además, preferiblemente, la disolución acuosa que comprende el IOS y el tensioactivo no iónico que ha de transportarse en la etapa b) del método de cEOR de la presente invención, comprende agua en una cantidad desde 90 hasta 10% en peso, más preferiblemente desde 70 hasta 20% en peso, lo más preferiblemente desde 50 hasta 30% en peso, basada en el peso total de la disolución. Preferiblemente, dicha disolución comprende agua en una cantidad de como mucho 90% en peso, o como mucho 80% en peso, o como mucho 70% en peso, o como mucho 60% en peso, o como mucho 50% en peso, o como mucho 40% en peso, basada en el peso total de la disolución.  
 55 Preferiblemente, dicha disolución comprende agua en una cantidad de al menos 10% en peso, o al menos 20% en peso, o al menos 30% en peso, o al menos 40% en peso, o al menos 50% en peso, o al menos 60% en peso, basada en el peso total de la disolución.

Además, en la disolución acuosa que comprende el IOS y el tensioactivo no iónico que ha de transportarse en la etapa b) del método de cEOR de la presente invención, la cantidad de tensioactivo no iónico puede ser de manera ventajosa relativamente baja cuando se compara con la cantidad del IOS. Preferiblemente, dicha disolución comprende el tensioactivo no iónico en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 30% en peso, lo más preferiblemente de 1 a 20% en peso, basada en el peso total del IOS. Preferiblemente, dicha disolución comprende el tensioactivo no iónico en una cantidad de al menos 0,1% en peso, o al menos 0,5% en peso, o al menos 1% en peso, o al menos 2% en peso, basada en el peso total del IOS. Preferiblemente, dicha disolución comprende el tensioactivo no iónico en una cantidad de como mucho 50% en peso, o como mucho 40% en peso, o como mucho 30% en peso, o como mucho 20% en peso, o como mucho 15% en peso, basada en el peso total del IOS.

Los componentes de la disolución acuosa que comprende el IOS y el tensioactivo no iónico que ha de transportarse en la etapa b) del método de cEOR de la presente invención, tales como los mencionados anteriormente IOS, agua y tensioactivo no iónico, han de seleccionarse en una cantidad total que no sobrepase 100% en peso.

En la presente invención, ha aparecido que cuando se transporta una disolución acuosa que contiene IOS, que también comprende un tensioactivo no iónico, dicha disolución permanece como una disolución que contiene IOS homogénea y sin sólidos durante el transporte y almacenamiento posterior en el lugar de la formación que contiene hidrocarburos. Una ventaja adicional de esto es que las disoluciones que comprenden el IOS y el tensioactivo no iónico pueden transportarse cuando la concentración del IOS es relativamente alta cuando se compara con la situación en la que no se usaría un tensioactivo no iónico. El uso de disoluciones que contienen IOS más concentradas implica ventajosamente el transporte de volúmenes de agua sustancialmente más pequeños a los lugares de recuperación de hidrocarburos, que pueden estar muy lejos del lugar en el que se sintetizaron los tensioactivos y/o a lugares de recuperación de hidrocarburos que no sean accesibles fácilmente. Igualmente, la capacidad de almacenamiento en esos lugares de recuperación de hidrocarburos puede reducirse y aún ser capaz de alojar los volúmenes reducidos de agua. Debido a esto, se logra una enorme reducción de costes mediante la presente invención. Adicionalmente, puesto que en el método de cEOR de la presente invención la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico permanece homogénea y sin sólidos, no se necesita, o hay una necesidad muy reducida de, agitar dichas disoluciones durante el transporte y almacenamiento posterior.

El uso de un tensioactivo no iónico en la presente invención antes del transporte en la etapa b), como un emulsionante en la disolución acuosa que contiene IOS, mejora de este modo la estabilidad física del producto IOS final, impidiendo la separación de fases. Esto proporciona ventajas de capacidad de manipulación para el transporte y almacenamiento del IOS antes de que se use finalmente para la cEOR. La separación de fases es indeseable ya que las fases individuales tienen diferentes composiciones químicas, y por lo tanto diferentes propiedades y prestaciones, dando como resultado que tal producto con las fases separadas necesitaría remezclarse muy bien antes de su aplicación en la cEOR. Esto costaría un tiempo y dinero significativos. El uso como emulsionante del tensioactivo no iónico es particularmente importante para los productos IOS con cadenas de carbonos moderadas y largas, tales como por ejemplo IOS de C19-23, C20-24 y C24-28, ya que son menos hidrosolubles y tienen más tendencia a la separación de fases que los productos IOS con cadenas de carbono más cortas. Por lo tanto, en la presente invención, el IOS tiene preferiblemente un número de carbonos medio desde 15 hasta 35, más preferiblemente desde 18 hasta 30.

40 Recuperación de petróleo: tratamiento de una formación que contiene hidrocarburos

En las etapas c) y d) del método de cEOR de la presente invención, la disolución acuosa transportada que comprende el IOS y el tensioactivo no iónico se aplica en la cEOR en el lugar de la formación que contiene hidrocarburos, más en particular proporcionando el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico a al menos una parte de la formación que contiene hidrocarburos, y luego dejando que el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico interactúen con los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos. Dicha formación que contiene hidrocarburos puede ser una formación que tiene petróleo crudo.

Normalmente, los tensioactivos para una recuperación mejorada de hidrocarburos se transportan a una formación de recuperación de hidrocarburos, y se almacenan en ese lugar en forma de una disolución acuosa que contiene por ejemplo de 30 a 35% en peso del tensioactivo. En el lugar de recuperación de hidrocarburos, tal disolución se diluiría más hasta una disolución de 0,1-1% en peso, como también se ha mencionado en la parte introductoria de esta memoria descriptiva, antes de inyectarla en una formación que contiene hidrocarburos. En la presente invención, después de transportar la disolución acuosa que comprende el IOS y el tensioactivo no iónico, pero antes de proporcionar dichos sulfonato de olefina interna y tensioactivo no iónico a al menos una parte de la formación que contiene hidrocarburos, la disolución se diluye preferiblemente con más agua. La cantidad de agua en el fluido que ha de proporcionarse a al menos una parte de la formación que contiene hidrocarburos es adecuadamente desde 99,99 hasta 95% en peso, más adecuadamente desde 99,9 hasta 99% en peso, basada en la cantidad total del fluido.

Mediante tal dilución con más agua, se forma un fluido acuoso, fluido que puede inyectarse en la formación que contiene hidrocarburos, es decir, un fluido inyectable. El agua usada en dicha dilución proviene adecuadamente de

la formación de la que han de recuperarse los hidrocarburos. Preferiblemente, dicha agua es salmuera, que es una disolución acuosa que contiene una sal (por ejemplo NaCl).

5 La cantidad de tensioactivo IOS, o la cantidad total de tensioactivos en caso de que usen uno o más de otros tensioactivos en dicho fluido inyectable, puede ser desde 0,05 hasta 2% en peso, preferiblemente desde 0,1 hasta 1,5% en peso, más preferiblemente desde 0,1 hasta 1,0% en peso, lo más preferiblemente desde 0,2 hasta 0,5% en peso.

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

10 Los hidrocarburos pueden producirse en las formaciones que contienen hidrocarburos a través de pozos que penetran en dichas formaciones. Los "hidrocarburos" se definen generalmente como moléculas formadas principalmente por átomos de carbono e hidrógeno, tales como petróleo y gas natural. Los hidrocarburos pueden incluir también otros elementos, tales como halógenos, elementos metálicos, nitrógeno, oxígeno y/o azufre. Los hidrocarburos que provienen de una formación que contiene hidrocarburos pueden incluir querógeno, betún, 15 pirobetún, asfaltenos, petróleo o sus combinaciones. Los hidrocarburos pueden estar ubicados dentro de, o adyacentes a, las matrices minerales dentro de la tierra. Las matrices pueden incluir rocas sedimentarias, arenas, silicitas, carbonatos, diatomitas, y otros medios porosos.

Una "formación que contiene hidrocarburos" puede incluir una o más capas que contienen hidrocarburos, una o más capas que no contienen hidrocarburos, un estrato de sobrecarga y/o un estrato de carga subyacente. Un estrato de sobrecarga y/o un estrato de carga subyacente incluyen uno o más tipos diferentes de materiales impermeables. Por ejemplo, un estrato de sobrecarga/estrato de carga subyacente puede incluir roca, pizarra, lutita, o carbonato húmedo/con un bajo contenido en materia orgánica y porosidad reducida "tight carbonate" (es decir, un carbonato impermeable sin hidrocarburos). Por ejemplo, un estrato de carga subyacente puede contener pizarra o lutita. En algunos casos, el estrato de sobrecarga/estrato de carga subyacente puede ser algo permeable. Por ejemplo, un 25 estrato de carga subyacente puede estar compuesto de un mineral permeable tal como arenisca o caliza. Al menos una parte de la formación que contiene hidrocarburos puede existir a menos de o más de 305 metros (1000 pies) por debajo de la superficie de la tierra.

Las propiedades de una formación que contiene hidrocarburos pueden afectar a cómo los hidrocarburos fluyen a través de un estrato de sobrecarga/estrato de carga subyacente hasta uno o más pozos de producción. Las 30 propiedades incluyen porosidad, permeabilidad, distribución de tamaño de poros, área superficial, salinidad o temperatura de formación. Las propiedades de un estrato de sobrecarga/estrato de carga subyacente en combinación con las propiedades de los hidrocarburos, características de presión capilar (estática) y características de permeabilidad relativa (flujo) pueden afectar a la movilización de los hidrocarburos a través de la formación que contiene hidrocarburos.

35 Pueden existir fluidos (por ejemplo, gas, agua, hidrocarburos o sus combinaciones) de diferentes densidades en una formación que contiene hidrocarburos. Una mezcla de fluidos en la formación que contiene hidrocarburos puede formar capas entre un estrato de sobrecarga y un estrato de carga subyacente según la densidad del fluido. El gas puede formar una capa superior, los hidrocarburos pueden formar una capa intermedia y el agua puede formar una capa inferior en la formación que contiene hidrocarburos. Los fluidos pueden estar presentes en la formación que 40 contiene hidrocarburos en diversas cantidades. Las interacciones entre los fluidos en la formación pueden crear interfases o límites entre los fluidos. Las interfases o límites entre los fluidos y la formación pueden crearse por medio de interacciones entre los fluidos y la formación. Típicamente, los gases no forman límites con otros fluidos en una formación que contiene hidrocarburos. Un primer límite puede formarse entre una capa de agua y el estrato de sobrecarga. Un segundo límite puede formarse entre una capa de agua y una capa de hidrocarburo. Un tercer límite 45 puede formarse entre hidrocarburos de diferentes densidades en una formación que contiene hidrocarburos.

La producción de fluidos puede perturbar la interacción entre fluidos y entre fluidos y el estrato de sobrecarga/estrato de carga subyacente. Cuando los fluidos se retiran de la formación que contiene hidrocarburos, las diferentes capas de fluidos pueden mezclarse y formar capas de fluidos mixtos. Los fluidos mixtos pueden tener diferentes interacciones en los límites de los fluidos. Dependiendo de las interacciones en los límites de los fluidos mixtos, la 50 producción de los hidrocarburos puede volverse difícil.

La cuantificación de la energía que se necesita para las interacciones (por ejemplo mezclamiento) entre fluidos dentro de una formación en una interfase puede ser difícil de medir. La cuantificación de los niveles de energía en una interfase entre fluidos puede ser determinada mediante técnicas conocidas de manera general (por ejemplo, tensiómetro de gota giratoria). Se puede hacer referencia a los requisitos de energía de interacción en una interfase como tensión de interfase. La "tensión de interfase", como se usa en la presente invención, hace referencia a una 55 energía libre superficial que existe entre dos o más fluidos que presentan un límite. Un valor alto de tensión de interfase (por ejemplo, superior a 10 dinas/cm) puede indicar la incapacidad de un fluido para mezclarse con un segundo fluido para formar una emulsión de fluidos. Como se usa en la presente invención, una "emulsión" hace referencia a una dispersión de un fluido inmiscible en un segundo fluido, por adición de un compuesto que reduce la

tensión de interfase entre los fluidos para lograr estabilidad. La incapacidad de los fluidos para mezclarse puede deberse a la alta energía de interacción superficial entre los dos fluidos. Unos valores bajos de tensión de interfase (por ejemplo, inferiores a 1 dina/cm) pueden indicar menos interacción superficial entre los dos fluidos inmiscibles. Menos energía de interacción superficial entre dos fluidos inmiscibles puede dar como resultado el mezclamiento de los dos fluidos para formar una emulsión. Los fluidos con valores bajos de tensión de interfase pueden movilizarse hacia una perforación de un pozo debido a fuerzas de capilaridad reducidas, y ser producidos posteriormente a partir de una formación que contiene hidrocarburos.

El agua en una formación que contiene hidrocarburos puede contener minerales (por ejemplo, minerales que contienen bario, calcio o magnesio) y sales minerales (por ejemplo, cloruro sódico, cloruro potásico y cloruro magnésico). La salinidad del agua y/o la dureza del agua en una formación pueden afectar a la recuperación de hidrocarburos en una formación que contiene hidrocarburos. Como se usa en la presente invención, "salinidad" hace referencia a una cantidad de sólidos disueltos en agua. "Dureza del agua", como se usa en la presente invención, hace referencia a una concentración de iones multivalentes (por ejemplo, calcio, magnesio) en el agua. La salinidad y dureza del agua pueden determinarse mediante métodos conocidos de manera general (por ejemplo, conductividad, valoración). Como se usa en la presente invención, "agua de alta salinidad" hace referencia al agua que tiene más de 30.000 ppm en total de sólidos disueltos, basado en cloruro sódico. A medida que la salinidad del agua aumenta en una formación que contiene hidrocarburos, las tensiones de interfase entre los hidrocarburos y el agua pueden aumentar, y los fluidos pueden volverse más difíciles de producir.

El agua de baja salinidad en una formación que contiene hidrocarburos puede mejorar la producción de hidrocarburos a partir de una formación que contiene hidrocarburos. Los hidrocarburos y el agua de baja salinidad pueden formar una emulsión bien dispersada, debido a una baja tensión de interfase entre el agua de baja salinidad y los hidrocarburos. La producción de una emulsión fluida (por ejemplo una mezcla de hidrocarburos/agua) a partir de una formación que contiene hidrocarburos puede ser más viable económicamente para un productor. Como se usa en la presente invención, "agua de baja salinidad" hace referencia a la salinidad del agua en una formación que contiene hidrocarburos que es inferior a 20.000 ppm en total de sólidos disueltos, basado en cloruro sódico. Las formaciones que contienen hidrocarburos pueden incluir agua con una salinidad inferior a 13.000 ppm.

Inicialmente, la presión y temperatura de la formación natural en una formación que contiene hidrocarburos pueden ser suficientes para provocar que los hidrocarburos fluyan dentro de las perforaciones de los pozos y manen hacia la superficie. A medida que los hidrocarburos son producidos a partir de una formación que contiene hidrocarburos, las presiones y/o las temperaturas dentro de la formación pueden disminuir. Pueden emplearse diversas formas de propulsión artificial (por ejemplo, bombas, inyección de gas) y/o calentamiento para continuar con la producción de hidrocarburos a partir de la formación que contienen hidrocarburos.

La movilización de hidrocarburos residuales retenidos en una formación que contiene hidrocarburos puede ser difícil debido a la viscosidad de los hidrocarburos y a los efectos de capilaridad de los fluidos en los poros de la formación que contiene hidrocarburos. Como se usa en la presente invención, "fuerzas de capilaridad" hace referencia a fuerzas de atracción entre fluidos y al menos una parte de la formación que contiene hidrocarburos. Las fuerzas de capilaridad pueden vencerse aumentando las presiones dentro de una formación que contiene hidrocarburos. Las fuerzas de capilaridad pueden vencerse también reduciendo la tensión de interfase entre fluidos en una formación que contiene hidrocarburos. La capacidad para reducir las fuerzas de capilaridad en una formación que contiene hidrocarburos puede depender de varios factores, que incluyen la temperatura de la formación que contiene hidrocarburos, la salinidad del agua en la formación que contiene hidrocarburos, y la composición de los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos.

A medida que el ritmo de producción disminuye, pueden emplearse métodos adicionales para hacer una formación que contiene hidrocarburos más viable económicamente. Los métodos pueden incluir añadir fuentes de agua (por ejemplo salmuera, vapor), gases, polímeros, monómeros o cualquiera de sus combinaciones a la formación que contiene hidrocarburos, para aumentar la movilización de los hidrocarburos.

En la presente invención, la formación que contiene hidrocarburos es tratada de este modo con la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico diluida y sin diluir, como se ha descrito anteriormente. La interacción de dicha disolución con los hidrocarburos puede reducir la tensión de interfase de los hidrocarburos con uno o más fluidos en la formación que contiene hidrocarburos. La tensión de interfase entre los hidrocarburos y un estrato de sobrecarga/estrato de carga subyacente de una formación que contiene hidrocarburos puede reducirse. La reducción de la tensión de interfase puede permitir que al menos una parte de los hidrocarburos se movilice a través de la formación que contiene hidrocarburos.

La capacidad de la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico para reducir la tensión de interfase de una mezcla de hidrocarburos y fluidos puede evaluarse usando técnicas conocidas. El valor de la tensión de interfase para una mezcla de hidrocarburos y agua puede determinarse usando un tensiómetro de gota giratoria. Puede añadirse una cantidad de la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico a la mezcla de hidrocarburos/agua, y puede determinarse el valor de tensión de interfase para el fluido resultante.

5 La disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico, diluida o sin diluir, puede suministrarse (por ejemplo inyectarse en forma de un fluido acuoso diluido) a una formación que contiene hidrocarburos 100 a través de un pozo de inyección 110 como se representa en la figura 2. La formación que contiene hidrocarburos 100 puede incluir un estrato de sobrecarga 120, una capa de hidrocarburos 130 y un estrato de carga subyacente 140. El pozo de inyección 110 puede incluir aberturas 112 que permiten que los fluidos fluyan a través de la formación que contiene hidrocarburos 100 en varios niveles de profundidad. La capa de hidrocarburos 130 puede estar a menos de 305 metros (1000 pies) por debajo de la superficie de la tierra. Puede estar presente agua de baja salinidad en la formación que contiene hidrocarburos 100.

10 Los tensioactivos de la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico pueden interactuar con al menos una parte de los hidrocarburos de la capa de hidrocarburos 130. Esta interacción puede reducir al menos una parte de la tensión de interfase entre diferentes hidrocarburos. Esto puede reducir también al menos una parte de la tensión de interfase entre uno o más fluidos (por ejemplo, agua, hidrocarburos) en la formación y el estrato de carga subyacente 140, uno o más fluidos en la formación y el estrato de sobrecarga 120, o sus combinaciones.

15 Los tensioactivos de la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico pueden interactuar con al menos una parte de los hidrocarburos y al menos una parte de uno o más de otros fluidos de la formación, para reducir al menos una parte de la tensión de interfase entre los hidrocarburos y uno o más fluidos. La reducción de la tensión de interfase puede permitir que al menos una parte de los hidrocarburos forme una emulsión con al menos una parte de uno o más fluidos de la formación. El valor de la tensión de interfase entre los hidrocarburos y uno o más de otros fluidos puede ser cambiado mediante la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico hasta un valor inferior a 0,1 dinas/cm o inferior a 0,05 dinas/cm o inferior a 0,001 dinas/cm.

20 Al menos una parte de la mezcla de disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico/hidrocarburos/fluidos puede movilizarse hacia el pozo de producción 150. Los productos obtenidos del pozo de producción 150 pueden incluir componentes de la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico, metano, monóxido de carbono, agua, hidrocarburos, amoníaco, asfaltenos o sus combinaciones. La producción de hidrocarburos a partir de la formación que contiene hidrocarburos 100 puede aumentarse más de 50% después de añadir la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico a una formación que contiene hidrocarburos.

25 La disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico, diluida o sin diluir, puede inyectarse también en la formación que contiene hidrocarburos 100 a través del pozo de inyección 110, como se representa en la figura 3. La interacción de los tensioactivos de la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico con los hidrocarburos de la formación puede reducir al menos una parte de la tensión de interfase entre los hidrocarburos y el estrato de carga subyacente 140. La reducción de al menos una parte de la tensión de interfase puede movilizar al menos una parte de los hidrocarburos hacia una sección seleccionada 160 de la formación que contiene hidrocarburos 100, para formar una balsa de hidrocarburos 170. Al menos una parte de los hidrocarburos puede ser producida a partir de la balsa de hidrocarburos 170 en la sección seleccionada de la formación que contiene hidrocarburos 100.

30 Puede ser beneficioso en ciertas circunstancias que un fluido acuoso, en el que se diluye la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico, contenga una sal inorgánica, tal como cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro amónico, sulfato sódico o carbonato sódico. Tal sal inorgánica puede añadirse separadamente de la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico o, como se ha discutido anteriormente, puede incluirse en la disolución que contiene el IOS y el tensioactivo no iónico antes de diluirla en agua. La adición de la sal inorgánica puede ayudar en la dispersión del fluido por toda la mezcla de hidrocarburos/agua. Esta dispersión mejorada puede disminuir las interacciones entre la interfase de hidrocarburo y agua. La disminución de la interacción puede reducir la tensión de interfase y proporcionar un fluido que sea más móvil.

35 La invención se ilustra más a fondo mediante los siguientes ejemplos

#### Ejemplos

45 Se llevó a cabo la sulfonación, usando  $\text{SO}_3$  como agente de sulfonación, de una mezcla de olefinas internas isomerizadas que comprendían olefinas con diferentes números de carbono en el intervalo de 20 a 24, en un reactor de sulfonación de película descendente, en las condiciones mencionadas en la tabla 1 siguiente.

**Tabla 1**

Condiciones de sulfonación	
Relación molar entre SO <sub>3</sub> y olefina	1,06
Temperatura del agua de refrigeración, tercio superior del reactor, °C	15
Temperatura del agua de refrigeración, 2 secciones inferiores del reactor, °C	25
Caudal de la olefina, g/min	3,1
Tanto por ciento de materia activa nominal (objetivo básico)	30

5 El producto sulfonado procedente del reactor de sulfonación se neutralizó luego, durante lo cual dicho producto se puso en contacto con una disolución que contenía una base (es decir, una disolución acuosa que contenía NaOH), 15% de exceso molar de NaOH). Además, no se añadió N91-8, se añadió 5% de N91-8 o se añadió 10% de N91-8, de modo que en los dos últimos casos dicha neutralización se llevó a cabo en presencia de dicho N91-8. Por dicho "N91-8" se hace referencia a una mezcla de alcoholes alcoxilados disponibles comercialmente, comercializada por Shell Chemical Company, concretamente alcohol etoxilado NEODOL 91-8, que es una mezcla de alcoholes C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub> etoxilados, en los que el valor medio para el número de los grupos de óxido de etileno es 8. Dichos porcentajes de 5% y 10% de N91-8 se calcularon sobre la base de 100% de materia activa. Las muestras neutralizadas se hidrolizaron luego en las condiciones mencionadas en la tabla 2 siguiente, dando como resultado una mezcla que contiene agua y el sulfonato de olefina interna (IOS).

**Tabla 2**

Condiciones de hidrólisis	
Temperatura, °C	160
Tiempo de residencia, horas	4
Velocidad de agitación, rpm	1000

15 Aún además, en el caso en el que se no se hubo añadido N91-8, se añadió o 5% de N91-8 o 10% de N91-8 después de la etapa final (hidrólisis). Entonces, se evaluaron y compararon los 4 casos, los resultados de los cuales se incluyen en la tabla 3 siguiente.

**Tabla 3**

¿Se añadió N91-8 durante la neutralización?	¿Se añadió N91-8 después de la hidrólisis?	Cantidad de N91-8, % en peso	Propiedades de IOS
sí	no	5	<p><u>Ejemplos de la invención</u></p> <p>Después de la hidrólisis, se obtuvieron mezclas acuosas fluidas de aspecto uniforme que contenían IOS sin separación de fases. Después de 5 días de reposo, ambas mezclas (5% y 10%) no se separaron en fases distintas.</p>
si	no	10	
no	sí	5	<p><u>Ejemplos comparativos</u></p> <p>Después de la hidrólisis, se obtuvieron mezclas acuosas que contenían IOS con separación de fases. La adición de N91-8 después de la hidrólisis, seguido de mezclado con alto cizallamiento, proporcionó mezclas fluidas de aspecto uniforme sin separación de fases. Sin embargo, después de 5 días de reposo, ambas mezclas (5% y 10%) se separaron de nuevo en dos fases distintas.</p>
no	sí	10	

- 5 De la tabla anterior, aparece claramente que poniendo en contacto la olefina interna sulfonada con la disolución que contiene una base en presencia de un tensioactivo no iónico, tal como dicho N91-8, se obtiene un IOS que tiene sorprendentemente una mayor estabilidad física, también a largo plazo, en una mezcla acuosa (disolución) que contiene tal ISO, impidiendo por lo tanto la separación de fases, cuando se compara con un caso en el que tal tensioactivo no iónico se añade solamente después de haber preparado el IOS, por ejemplo después de la etapa de hidrólisis anterior. Como se ha discutido en la descripción que precede a estos ejemplos, tal estabilidad mayor proporciona, entre otros, ventajas de capacidad de manipulación para el transporte y almacenamiento del IOS antes de usarlo finalmente para la cEOR.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para tratar una formación que contiene hidrocarburos, que comprende las siguientes etapas:
  - a) preparar un sulfonato de olefina interna, que comprende la sulfonación de una olefina interna para dar lugar a una olefina interna sulfonada, seguido de poner en contacto la olefina interna sulfonada con una disolución que contiene una base, dando como resultado el sulfonato de olefina interna, en el que la olefina interna sulfonada se pone en contacto con la disolución que contiene la base en presencia de un tensioactivo no iónico;
  - b) transportar una disolución acuosa que comprende el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico al lugar de la formación que contiene hidrocarburos;
  - c) suministrar el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico a al menos una parte de la formación que contiene hidrocarburos; y
  - d) dejar que el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico interactúen con los hidrocarburos en la formación que contiene hidrocarburos.
2. Un método conforme a la reivindicación 1, en el que el tensioactivo no iónico es un alcoxilato, preferiblemente un etoxilato, de un alcohol que tiene un grupo alifático.
3. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa que comprende el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo iónico que ha de transportarse en la etapa b), comprende el sulfonato de olefina interna en una cantidad desde 10 hasta 90% en peso, más preferiblemente desde 20 hasta 70% en peso, lo más preferiblemente desde 30 hasta 50% en peso, basada en el peso total de la disolución.
4. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa que comprende el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo no iónico que ha de transportarse en la etapa b), comprende agua en una cantidad desde 90 hasta 10% en peso, más preferiblemente desde 70 hasta 20% en peso, lo más preferiblemente desde 50 hasta 30% en peso, basada en el peso total de la disolución.
5. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa que comprende el sulfonato de olefina interna y el tensioactivo iónico que ha de transportarse en la etapa b), comprende el tensioactivo no iónico en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 30% en peso, lo más preferiblemente de 1 a 20% en peso, basada en el peso total del sulfonato de olefina interna.

Fig.1A

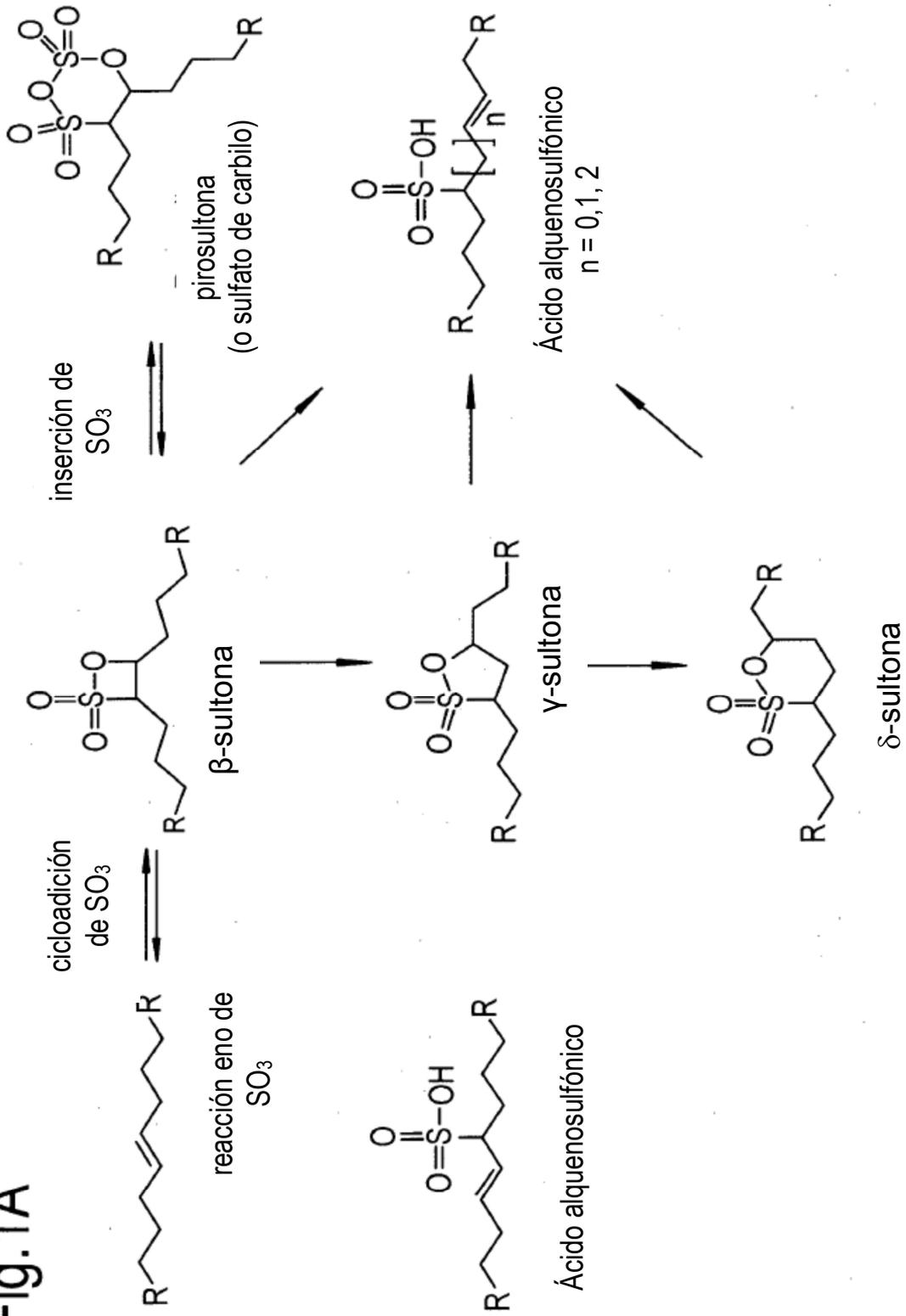


Fig.1B

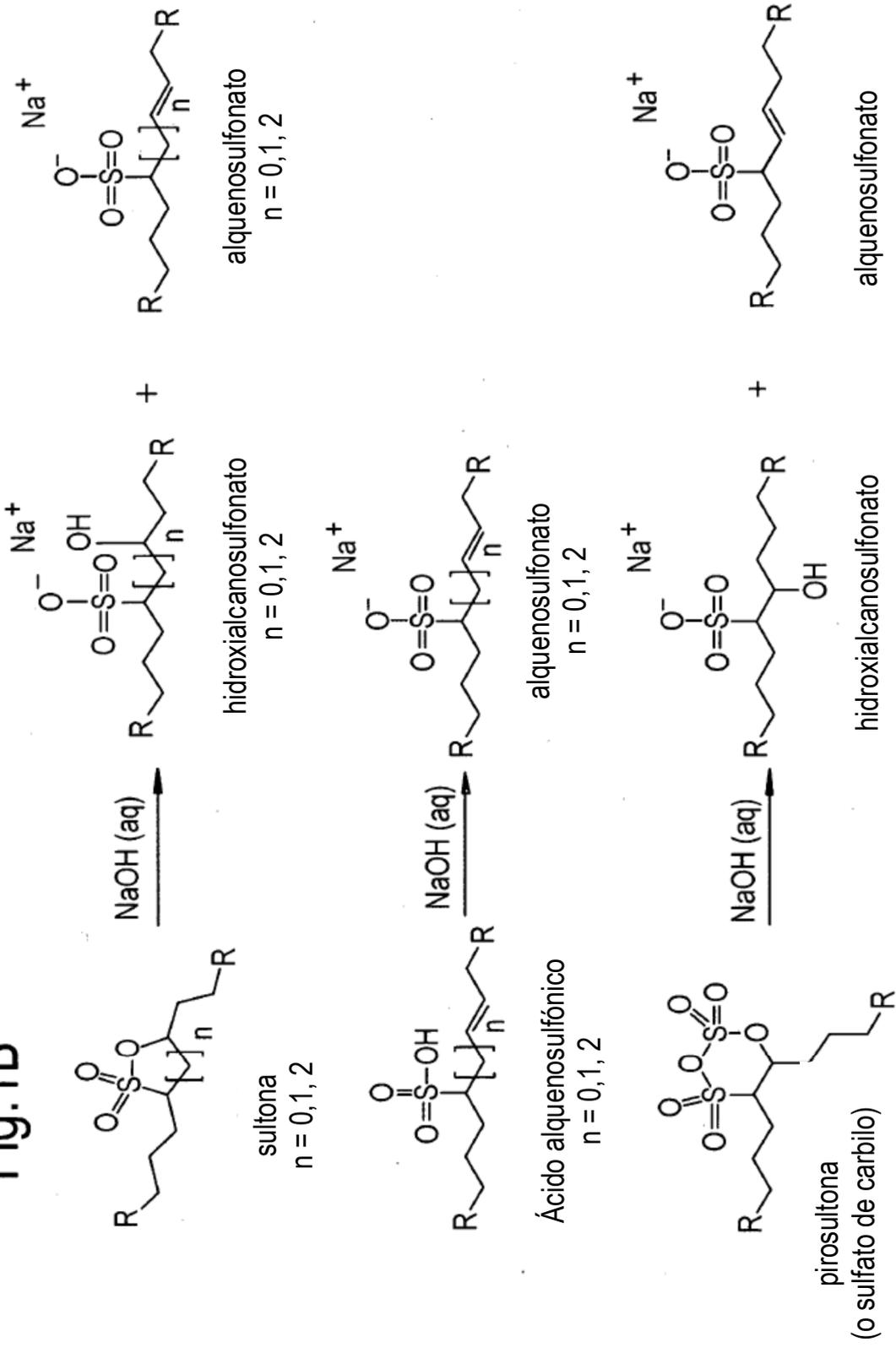


Fig.2

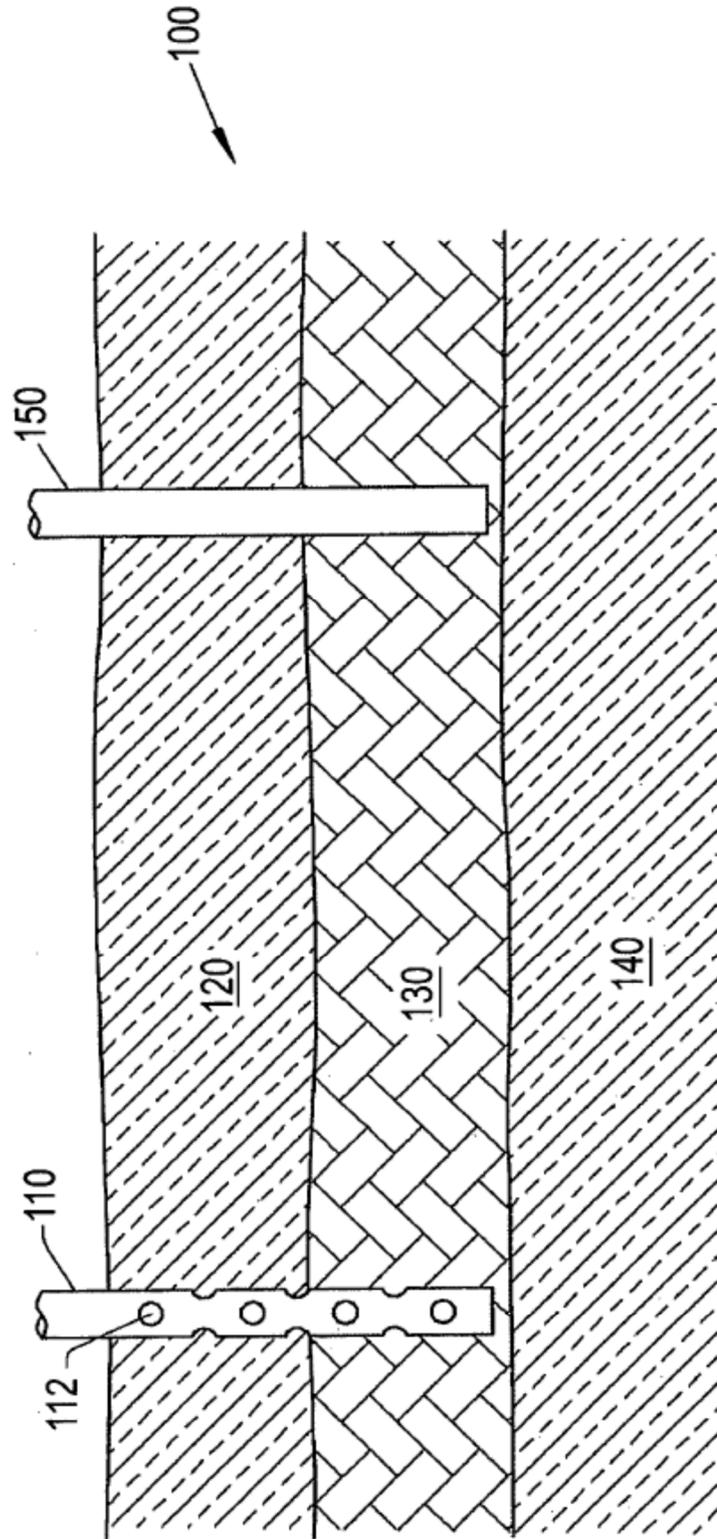


Fig.3

