

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 598**

51 Int. Cl.:

**C09K 8/584** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2013 PCT/US2013/059350**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14055213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2013 E 13844058 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2903950**

54 Título: **Formulación de tensioactivo para la liberación de fluidos fósiles subterráneos**

30 Prioridad:

**01.10.2012 US 201261708268 P**  
**26.04.2013 US 201361816253 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.06.2019**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (100.0%)**  
**10003 Woodloch Forest Drive**  
**The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**SALAZAR, LUIS C.;**  
**LEWIS, DAVID C.;**  
**BIESMANS, GUY;**  
**GODAVARTHY, SRINIVASA S. y**  
**MILLER, FARRON W.**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

**ES 2 716 598 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).

**FORMULACIÓN DE TENSOACTIVO PARA LA LIBERACIÓN DE FLUIDOS FÓSILES SUBTERRÁNEOS****DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

La presente divulgación se refiere a la formulación de tensioactivo que contiene un tensioactivo primario, a un agente de estabilidad de formulación y agua de inyección y a un procedimiento para recuperar fluidos fósiles de yacimientos subterráneos empleando tales formulaciones de tensioactivo.

10

**Información sobre antecedentes**

Los fluidos fósiles se recuperan generalmente de yacimientos subterráneos mediante la penetración en el yacimiento con uno o más pozos y bombeando o permitiendo que fluya el fluido fósil hasta la superficie a través del pozo. En la recuperación primaria, una energía de impulsión natural tal como una impulsión de agua activa subyacente o un gas a cierta presión mínima puede presentar suficiente presión como para impulsar el fluido hasta el pozo y luego hasta la superficie. En muchos casos, la energía de impulsión natural es insuficiente o se vuelve insuficiente para hacer que fluya el fluido hasta el pozo. Por tanto, una parte sustancial del fluido fósil que va a recuperarse puede permanecer en el yacimiento después del agotamiento de la energía de impulsión natural. En tales casos, deben aplicarse diversas técnicas de recuperación secundaria o terciaria para recuperar el fluido restante.

15

20

Una técnica de este tipo implica la inyección de agua a través de uno o más pozos de inyección para impulsar el fluido residual hacia un pozo de producción. Cuando la inyección de agua ya no da como resultado tasas de producción aceptables, el pozo de producción debe o bien abandonarse o bien someterse a otros procedimientos para aumentar adicionalmente la extracción. Se conoce una variedad de procedimientos incluyendo inyección de vapor de agua, inyección de polímero, inyección de álcali, inyección miscible con dióxido de carbono e inyección con disoluciones acuosas de tensioactivo. Con respecto a la inyección con una disolución acuosa de tensioactivo, se añade un paquete de tensioactivo al agua de inyección y se inyecta en el pozo con el propósito de disminuir la tensión interfacial entre las fases de agua de inyección y fluido fósil, conduciendo por tanto a un aumento de la extracción de fluido fósil. El reto al que se enfrenta un experto cuando implementa un procedimiento de este tipo es el de determinar una combinación eficaz de componentes que compongan el paquete de tensioactivo. Deben probarse generalmente muchas combinaciones antes de que pueda formularse un paquete de tensioactivo adecuado que tenga buena tolerancia hacia los cationes polivalentes que se hallan en la salmuera de muchos yacimientos así como que tenga baja adsorción sobre la roca del yacimiento. Por ejemplo:

25

30

35

la patente estadounidense n.º 3.811.504 da a conocer el uso de un sistema de tres tensioactivos que contiene un sulfato de alquilo, un sulfato de alquilo polietoxilado y un alquilfenol polietoxilado;

40

la patente estadounidense n.º 3.811.507 da a conocer sistemas de tensioactivos para su uso en procedimientos de recuperación de petróleo en yacimientos que contienen agua y una alta concentración de metales alcalinotérreos, comprendiendo dichos sistemas de tensioactivos un sulfonato de alquilarilo lineal en combinación con un sulfato de alquilo polietoxilado, poli(acrilamida y agua);

45

la patente estadounidense n.º 3.890.239 da a conocer una composición de tensioactivo útil en la recuperación de petróleo de un yacimiento que incluye un sulfonato orgánico, un alcohol oxialquilado sulfatado o sulfonado y un éter de alcohol de polialquilenglicol;

50

la patente estadounidense n.º 4.463.806 da a conocer un paquete de tensioactivo que contiene un sulfonato unido a éter soluble en agua, un alcohol y un sulfonato de petróleo o alquilbencenosulfonato;

55

la patente estadounidense n.º 7.629.299 da a conocer el uso de éter sulfonatos de alcohol derivados de éteres de alcohol insaturados;

la publicación de patente estadounidense n.º 2005/01999395 da a conocer el uso de un álcali y un tensioactivo de sulfonato de alquilarilo derivado de alfa-olefinas para recuperar petróleo de un yacimiento;

60

la publicación de patente estadounidense n.º 2006/0185845 da a conocer una composición que incluye un tensioactivo aniónico alifático y un aditivo no iónico alifático para su uso en el tratamiento de un yacimiento;

la publicación de patente estadounidense n.º 2007/0191633 da a conocer una combinación para la recuperación de petróleo que contiene agua o salmuera, un alcohol o éter de alcohol y un tensioactivo aniónico bifuncional;

65

la publicación de patente estadounidense n.º 2009/0270281 da a conocer una mezcla de tensioactivos que incluye un radical hidrocarbonado que tiene 12-30 carbonos y un radical hidrocarbonado ramificado que tiene de 6 a 11 átomos de carbono para su uso en la extracción terciaria de petróleo;

la publicación de patente estadounidense n.º 2011/0046024 da a conocer el uso de un sulfonato hidroxiaromático alquilado, un disolvente, un pasivante y un polímero para recuperar petróleo de un yacimiento;

5 la publicación de patente estadounidense n.º 2011/0048721 da a conocer el uso de olefinasulfonato-sulfatos internos sulfatados de alto peso molecular y sulfonato-sulfatos de alcoxilato de dialquilfenol de alto peso molecular para su uso en la recuperación de petróleo; y

10 la publicación de patente estadounidense n.º 2011/0190174 da a conocer sulfatos de alcoxilato de triestirilfenol y su uso como tensioactivo en aplicaciones de recuperación de petróleo.

Debido a los numerosos tensioactivos disponibles para su uso, existe la necesidad en la técnica de métodos rentables para determinar nuevos paquetes de tensioactivo útiles en la recuperación de fluidos fósiles, especialmente en condiciones de alta salinidad y alta temperatura. Se proporcionan en el presente documento métodos y formulaciones de tensioactivo que abordan las necesidades de la técnica.

### 15 **Sumario de la invención**

La presente divulgación se refiere a una formulación de tensioactivo para tratar un yacimiento subterráneo que contiene fluido fósil que comprende un tensioactivo primario, un agente de estabilidad de formulación seleccionado del grupo que consiste en una molécula de refuerzo, un sulfosuccinato de dialquilo, un disolvente y una mezcla de los mismos y agua de inyección según las definiciones en la reivindicación 1.

25 En una realización adicional, la presente divulgación proporciona un procedimiento para preparar una formulación de tensioactivo para su uso en el tratamiento de un yacimiento subterráneo que contiene fluido fósil combinando un tensioactivo primario con un agente de estabilidad de formulación seleccionado del grupo que consiste en una molécula de refuerzo, un sulfosuccinato de dialquilo, un disolvente y una mezcla de los mismos y agua de inyección según las definiciones en la reivindicación 10.

30 En todavía una realización adicional, la presente divulgación proporciona un procedimiento para la recuperación de fluidos fósiles de un yacimiento subterráneo inyectando la formulación de tensioactivo según la reivindicación 1 en uno o más pozos de inyección ubicados dentro del yacimiento subterráneo y recuperando los fluidos fósiles a partir de uno o más pozos de producción. El pozo de inyección y el pozo de producción pueden ser el mismo pozo o pozos diferentes.

### 35 **Descripción detallada**

Si aparece en el presente documento, el término “que comprende” y derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya se dé a conocer o no el mismo en el presente documento. Para evitar cualquier duda, todas las formulaciones reivindicadas en el presente documento a través del uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, a menos que se establezca lo contrario. En cambio, el término, “que consiste esencialmente en” si aparece en el presente documento, excluye del alcance de cualquier mención sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, a excepción de los que no son esenciales para la operabilidad y el término “que consiste en”, si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término “o”, a menos que se establezca de otro modo, se refiere a los elementos enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

Los artículos “una” y “un(o)” se usan en el presente documento para referirse a uno o más de uno (es decir, a al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, “un tensioactivo primario” significa un tensioactivo primario o más de un tensioactivo primario.

Las expresiones “en una realización”, “según una realización”, y similares significan generalmente que el rasgo, la estructura o característica particular que sigue a la expresión está incluido en al menos una realización de la presente invención, y puede estar incluido en más de una realización de la presente invención. De manera importante, tales expresiones no se refieren necesariamente a la misma realización.

Si la memoria descriptiva establece que un componente o rasgo “puede” o “podría” incluirse o tener una característica, no se requiere que ese componente o rasgo particular se incluya o tenga la característica.

60 Para métodos de tratamiento de un yacimiento subterráneo que contiene fluido fósil, el término “tratamiento” incluye colocar un producto químico dentro del yacimiento subterráneo usando cualquier manera adecuada conocida en la técnica, por ejemplo, bombeo, inyección, vertido, liberación, desplazamiento, localización o circulación del producto químico en un pozo, boca de pozo o yacimiento subterráneo.

65 El término “fluidos fósiles” incluye materiales oleaginosos tales como los que se encuentran en reservas de yacimientos petrolíferos, esquistos bituminosos, arenas de alquitrán, reservas de petróleo pesado, y similares. Los

fluidos fósiles son generalmente una mezcla de hidrocarburos que se producen de manera natural que pueden refinarse para dar diésel, gasolina, petróleo para calefacción, petróleo para aviones, queroseno y otros productos denominados petroquímicos. Los fluidos fósiles derivados de yacimientos subterráneos pueden incluir, pero no se limitan a, querógeno, betún, pirobetún, asfaltenos, petróleo o combinaciones de los mismos.

5 El término "alquilo" es inclusive de grupos tanto de cadena lineal como de cadena ramificada y de grupos cíclicos. Los grupos cíclicos pueden ser monocíclicos o policíclicos, y en algunas realizaciones, pueden tener desde 3 hasta 10 átomos de carbono.

10 El término "arilo" incluye anillos o sistemas de anillos aromáticos carbocíclicos, por ejemplo, que tienen 1, 2 ó 3 anillos y que contienen opcionalmente al menos un heteroátomo (por ejemplo O, S o N) en el anillo. Los ejemplos de grupos arilo incluyen fenilo, naftilo, bifenilo, fluorenilo, furilo, tienilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, indoilo, isoindolilo, triazolilo, pirrolilo, tetrazolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo y tiazolilo.

15 El término "alquilarilo" se refiere a un resto arilo al que se une un grupo alquilo.

El término "metal alcalino" se refiere a litio, sodio o potasio.

El término "metal alcalinotérreo" se refiere a calcio, bario, magnesio o estroncio.

20 El término "alcoholes de cadena carbonada inferiores" se refiere a alcoholes que no tienen más de 10 átomos de carbono.

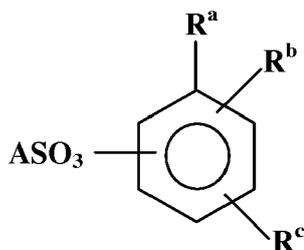
25 Tal como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre" significa, cuando se usa con referencia a la ausencia sustancial de un material en una formulación, que está presente tal material si acaso, como impureza incidental o subproducto. Dicho de otro modo, el material no afecta a las propiedades de la formulación.

30 La expresión "yacimiento subterráneo" engloba tanto zonas por debajo del terreno expuesto como zonas por debajo del terreno cubiertas por agua, tales como un océano o agua dulce. Las temperaturas en un yacimiento subterráneo pueden oscilar entre aproximadamente -3,9°C (25°F) y aproximadamente 149°C (300°F). En algunas realizaciones, la temperatura del yacimiento es de al menos aproximadamente 38°C (100°F), en otras realizaciones la temperatura del yacimiento es de al menos aproximadamente 51,5°C (125°F), mientras que en otras realizaciones, la temperatura del yacimiento es de al menos aproximadamente 66°C (150°F).

35 La presente divulgación proporciona generalmente una formulación de tensioactivo para tratar y recuperar fluidos fósiles de un yacimiento subterráneo, y especialmente para tratar y recuperar fluidos fósiles de un yacimiento subterráneo en condiciones de alta salinidad y/o alta temperatura. Según una realización, la formulación de tensioactivo incluye un tensioactivo primario, un agente de estabilidad de formulación y agua de inyección. Se ha hallado sorprendentemente que la adición de cantidades minoritarias del agente de estabilidad de formulación a la formulación añade tolerancia a la dureza y la salinidad a la formulación, especialmente en condiciones de alta salinidad así como estabilidad de fase en condiciones de alta temperatura. Además, pueden reducirse sustancialmente o eliminarse componentes adicionales que se encuentran habitualmente en composiciones de tensioactivo, tales como cotensioactivos, que se incluyen generalmente para mejorar la estabilidad de la formulación de tensioactivo, acelerando de ese modo el procedimiento de desarrollo de una formulación eficaz así como disminuyendo el coste de la formulación.

Tal como se indicó anteriormente, la formulación de tensioactivo incluye un tensioactivo primario. La formulación de tensioactivo puede comprender un tensioactivo primario o una mezcla de tensioactivos primarios.

50 Según una realización, el tensioactivo primario comprende un sulfonato de alquilarilo representado por la fórmula (I):



(I)

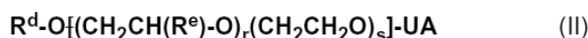
55 en la que R<sup>a</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, R<sup>b</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, R<sup>c</sup> es un grupo alquilo que tiene desde 8 hasta 40 átomos de carbono y A es un catión monovalente. En una realización, A es un ion de metal alcalino, un ion amonio o un ion amonio sustituido. Los ejemplos de iones amonio sustituidos incluyen amonio sustituido independientemente

con desde 1 hasta 4 grupos hidrocarbilo alifáticos o aromáticos que tienen desde 1 hasta 15 átomos de carbono.

5 El compuesto de fórmula (I) puede obtenerse mediante la alquilación de un compuesto aromático. En una realización, el compuesto aromático es benceno, tolueno, xileno o una mezcla de los mismos. Para realizaciones en las que el compuesto aromático incluye xileno, el compuesto de xileno puede ser orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, o una mezcla de los mismos.

10 El compuesto aromático puede alquilarse con una mezcla de alfa-olefinas normales que contienen carbonos desde C<sub>8</sub> hasta C<sub>40</sub>, y en alguna realización, carbonos C<sub>14</sub> a C<sub>30</sub> para producir un alquilato aromático. El alquilato aromático se sulfona entonces para formar un ácido sulfónico alquilaromático que luego se neutraliza con una fuente de álcali o metal alcalinotérreo o amoniaco, produciéndose de ese modo un compuesto de sulfonato de alquilarilo. En una realización, la fuente es un hidróxido de metal alcalino, tal como, pero sin limitarse a, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

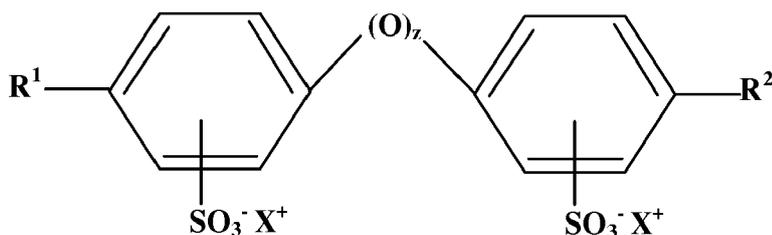
15 En otra realización, el tensioactivo primario comprende un compuesto representado por la fórmula (II):



20 en la que R<sup>d</sup> es un grupo alquilo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, R<sup>e</sup> es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, r es un número desde 0 hasta 30, s es un número desde 0 hasta 30, U es COO o SO<sub>4</sub> y A se define como anteriormente. Según una realización, en la que tanto r como s son mayores de 0, el óxido de propileno y/u óxido de butileno están presentes en una cantidad molar de al menos aproximadamente dos veces mayor que la concentración molar de óxido de etileno.

25 Según una realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso de componentes activos del tensioactivo primario, basándose en el peso total de la formulación de tensioactivo. Tal como se usa en el presente documento, el término "componentes activos" se refiere a la concentración de las sales de catión monovalente de cada especie de tensioactivo primario presente. En otra realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso de componentes activos del tensioactivo primario, basándose en el peso total de la formulación de tensioactivo. En todavía otra realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 3 por ciento en peso de componentes activos del tensioactivo primario, basándose en el peso total de la formulación de tensioactivo.

35 La formulación de tensioactivo incluye además un agente de estabilidad de formulación seleccionado del grupo que consiste en una molécula de refuerzo, un sulfosuccinato de dialquilo, un disolvente y una mezcla de los mismos en la que la molécula de refuerzo es un compuesto que tiene la estructura mostrada en la fórmula (III):



(III)

40 en la que z es 0 ó 1, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo arilo, y cada X es independientemente hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un radical de ion amonio de la fórmula (IV):



45 en la que cada R<sup>3</sup> es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

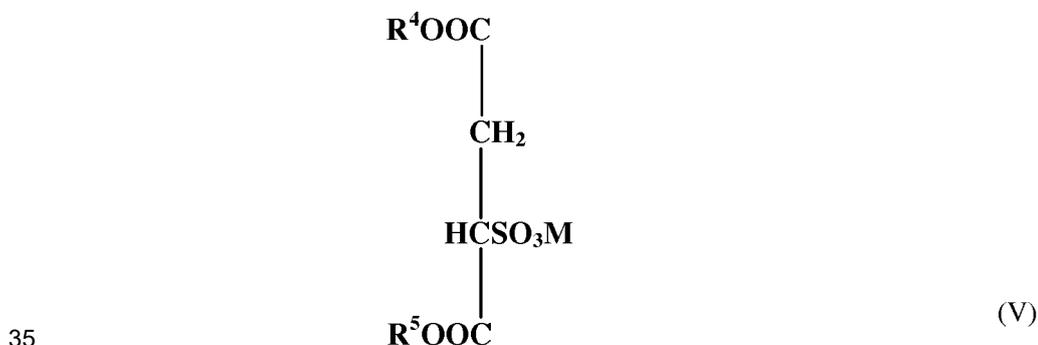
50 En una realización, uno o ambos de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son un grupo alquilo que contiene de 6 a 16 átomos de carbono. En otra realización, X en cada aparición es sodio o potasio. En todavía otra realización, z es 1.

5 Los ejemplos de compuestos de la fórmula (III) incluyen, pero no se limitan a, hexadecildifenilóxido-disulfonato de disodio; dihexadecildifenilóxido-disulfonato de disodio; dipropildifenilénóxido-sulfonato de sodio, didecildifenilénóxido-disulfonato de disodio y mono y di-sec-hexildifenilénóxido-disulfonato de disodio, así como sus mezclas. Tales materiales pueden prepararse fácilmente por un experto habitual en la técnica, usando técnicas bien conocidas. Se describen procedimientos adecuados en la patente estadounidense n.º 6.743.764, y las referencias mencionadas en la misma.

10 Según una realización, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:15 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario. En otra realización, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:10 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario. En todavía otra realización, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:7,5 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario. En aún otra realización, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:5 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario. En una realización adicional, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:2,5 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario. En aún una realización adicional, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:1 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario.

20 Según otra realización, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de entre aproximadamente 1:20 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario a aproximadamente 1:1 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario. En otra realización, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:15 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario a aproximadamente 1:5 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario. En todavía otra realización, la molécula de refuerzo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:12,5 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario a aproximadamente 1:7,5 partes en peso de molécula de refuerzo con respecto a tensioactivo primario.

En otra realización, el agente de estabilidad de formulación es un sulfosuccinato de dialquilo representado por la fórmula (V):



40 en la que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 5 a 13 átomos de carbono y M es un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion amonio o un ion amonio sustituido. Los ejemplos de iones amonio sustituidos incluyen amonio sustituido independientemente con desde 1 hasta 4 grupos hidrocarbilo alifáticos o aromáticos que tienen desde 1 hasta 15 átomos de carbono.

45 Según una realización, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un alquilo C<sub>5</sub>, un alquilo C<sub>6</sub>, un alquilo C<sub>8</sub> o un alquilo C<sub>13</sub>. Estos grupos pueden derivarse, por ejemplo, de respectivamente, alcohol amílico, alcohol metilamílico (alcohol 1,4-dimetilbutílico), 2-etilhexanol, e isómeros mixtos de alcoholes.

En otra realización, M es un ion de metal alcalino o ion de metal alcalinotérreo. En una realización adicional, M es sodio.

50 Según una realización, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:15 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario. En otra realización, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:10 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario. En todavía otra realización, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:7,5 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario. En aún

otra realización, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:5 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario. En una realización adicional, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:2,5 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario. En aún una realización adicional, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:1 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario.

Según otra realización, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de entre aproximadamente 0,5:20 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario a aproximadamente 0,5:1 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario. En otra realización, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 0,75:15 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario a aproximadamente 0,75:1 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario. En todavía otra realización, el sulfosuccinato de dialquilo se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de aproximadamente 1:12,5 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario a aproximadamente 1:1 partes en peso de sulfosuccinato de dialquilo con respecto a tensioactivo primario.

En otra realización, el agente de estabilidad de formulación es un disolvente. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes, tales como alcoholes de cadena carbonada inferiores, por ejemplo, alcohol isopropílico, etanol, alcohol n-propílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol n-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol n-hexílico y alcohol sec-hexílico; alcoholes de cadena carbonada inferiores que se han alcoxilado con óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) u óxido de butileno (BO), por ejemplo, n-butanol + 1EO, n-butanol + 2EO, n-butanol + 3EO, n-hexanol + 6EO, 2-etilhexanol + 2EO e iso-butanol + 3EO, éteres de alcohol, éteres de alcohol de polialquileno, tales como monobutil éter de etilenglicol, polialquilenglicoles, tales como etilenglicol y propilenglicol, poli(oxialquilen)glicoles, tales como dietilenglicol, éteres de poli(oxialquilen)glicol, o cualquier mezcla de los mismos.

En una realización, el disolvente se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de entre aproximadamente 20:1 partes en peso de disolvente con respecto a tensioactivo primario y aproximadamente 1:1 partes en peso de disolvente con respecto a tensioactivo primario. En otra realización, el disolvente se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de entre aproximadamente 15:1 partes en peso de disolvente con respecto a tensioactivo primario y aproximadamente 2,5:1 partes en peso de disolvente con respecto a tensioactivo primario. En todavía otra realización, el disolvente se añade a la formulación de tensioactivo a una razón de entre aproximadamente 10:1 partes en peso de disolvente con respecto a tensioactivo primario y aproximadamente 5:1 partes en peso de disolvente con respecto a tensioactivo primario.

La formulación de tensioactivo también incluye agua de inyección. En una realización, el agua de inyección puede ser agua de mar, salmuera, agua dulce de un acuífero, río o lago, o una mezcla de las mismas. Por tanto, según muchas realizaciones, el agua de inyección contiene minerales, por ejemplo, bario, calcio, magnesio, y/o sales minerales, por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio.

Se conoce bien que la salinidad del agua y/o dureza del agua pueden afectar a la recuperación de fluidos fósiles en un yacimiento. Tal como se usa en el presente documento, "salinidad" se refiere a la cantidad de sólidos disueltos en el agua de inyección. Por tanto, en una realización, el agua de inyección tiene una salinidad de al menos aproximadamente 20.000 ppm. En otra realización, el agua de inyección tiene una salinidad de al menos aproximadamente 30.000 ppm. En todavía otra realización, el agua de inyección tiene una salinidad de al menos aproximadamente 50.000 ppm. En todavía una realización adicional, el agua de inyección tiene una salinidad de al menos aproximadamente 100.000 ppm. En una realización adicional, el agua de inyección tiene una salinidad de al menos aproximadamente 200.000 ppm.

En aún otra realización, la formulación de tensioactivo puede incluir opcionalmente un quelante o un polímero.

Los ejemplos de quelantes que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, EDTA, sales de EDTA, EDDS, sales de EDDS, compuestos de fosfato, ácido ascórbico, iminodisuccinato de tetrasodio, ácido cítrico, ácido dicarboximetilglutámico, ácido maleico, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido ciclohexano-trans-1,2-diaminotetraacético, etanoldiglicina, dietanoldiglicina, ácido hidroxietil-etilendiaminotriacético, etilen-bis[2-(o-hidroxifenil)-glicina], ácido nitrilotriacético (NTA), un aminoácido apolar, metionina, ácido oxálico, un aminoácido polar, arginina, asparagina, ácido aspártico, ácido glutámico, glutamina, lisina, ornitina, un sideróforo, desferrioxamina B, lana hidrolizada, ácido succínico, metaborato de sodio, silicato de sodio, ortosilicato de sodio, y cualquier mezcla de los mismos.

En una realización particular, la formulación de tensioactivo está sustancialmente libre de EDTA, sales de EDTA y compuestos de fosfato.

Según otra realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso de quelante, basándose en el peso total de la formulación de

tensioactivo. En otra realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso de quelante, basándose en el peso total de la formulación de tensioactivo. En aún otra realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 3 por ciento en peso de quelante, basándose en el peso total de la formulación de tensioactivo.

5 Los ejemplos de polímeros incluyen, pero no se limitan a, poliacrilamidas, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, poliacrilatos, copolímeros etilénicos, biopolímeros, carboximetilcelulosa, poli(alcoholes vinílicos), poli(sulfonatos de estireno), polivinilpirrolidona, AMPS (2-acrilamida-2-metilpropanosulfonatos), almidones modificados y mezclas de los mismos. Los ejemplos de copolímeros etilénicos incluyen copolímeros de ácido acrílico y acrilamida, ácido acrílico y acetilato de laurilo, acrilato de laurilo y acrilamida. Los ejemplos de biopolímeros incluyen goma xantana y goma guar.

15 En una realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 2 por ciento en peso de polímero, basándose en el peso total de la formulación de tensioactivo. En otra realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 1 por ciento en peso de polímero, basándose en el peso total de la formulación de tensioactivo. En todavía otra realización, la formulación de tensioactivo comprende desde aproximadamente el 0,2 hasta aproximadamente el 0,5 por ciento en peso de polímero, basándose en el peso total de la formulación de tensioactivo.

20 En todavía otra realización, la formulación de tensioactivo puede neutralizarse opcionalmente con un hidróxido, carbonato o cloruro de metal alcalino. En una realización, el hidróxido, carbonato o cloruro de metal alcalino se añade a la formulación de tensioactivo antes de bombearse al yacimiento subterráneo que contiene fluido fósil. En otra realización, la formulación de tensioactivo contiene desde aproximadamente el 0,01 por ciento en peso hasta aproximadamente el 2 por ciento en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 0,05 por ciento en peso hasta aproximadamente el 1,5 por ciento en peso o desde aproximadamente el 0,01 por ciento en peso hasta aproximadamente el 1 por ciento en peso, de hidróxido, carbonato o cloruro de metal alcalino basándose en el peso total de la formulación.

30 La formulación de tensioactivo puede prepararse mediante un procedimiento de mezclado del tensioactivo primario con el agente de estabilidad de formulación y agua de inyección. Los componentes pueden mezclarse conjuntamente en cualquier orden usando dispositivos habituales, tales como, pero sin limitarse a, un recipiente agitado o una mezcladora estática.

35 En otra realización, se proporciona un método para diseñar una formulación de tensioactivo para su uso en la recuperación de fluidos fósiles de un yacimiento subterráneo. El método incluye medir la temperatura del yacimiento subterráneo, medir la tensión interfacial en el agua de inyección y el fluido fósil, añadir un tensioactivo primario al agua de inyección para disminuir la tensión interfacial en el agua de inyección y el fluido fósil hasta menos de  $1 \times 10^{-2}$  dinas/cm, preferiblemente menos de  $0,5 \times 10^{-3}$  dinas/cm, y añadir un agente de estabilidad de formulación a la mezcla de agua de inyección y tensioactivo primario en una cantidad necesaria para hacer que la fase de mezcla sea estable a la temperatura del yacimiento subterráneo. En una realización, el agua de inyección tiene una salinidad de al menos aproximadamente 20.000 ppm y el yacimiento subterráneo está a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 26,7°C (80°F) y aproximadamente 149°C (300°F), mientras que en otras realizaciones el yacimiento está a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 51,5°C (125°F) y aproximadamente 149°C (300°F).

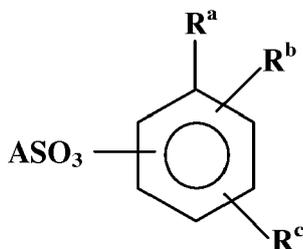
45 La formulación de tensioactivo descrita en el presente documento puede inyectarse en uno o más pozos de inyección ubicados dentro del yacimiento subterráneo de tal manera que posteriormente se produce fluido fósil a partir de uno o más pozos de producción. En una realización, el pozo de inyección y el pozo de producción son el mismo pozo. En otra realización, el pozo de inyección y el pozo de producción son adyacentes entre sí. En una realización, las condiciones de temperatura del yacimiento subterráneo son de entre aproximadamente 26,7°C (80°F) y aproximadamente 149°C (300°F), preferiblemente entre aproximadamente 51,5°C (125°F) y aproximadamente 149°C (300°F).

REIVINDICACIONES

1. Formulación de tensioactivo para tratar un yacimiento subterráneo que contiene fluido fósil, que comprende:

5 (i) un tensioactivo primario que comprende:

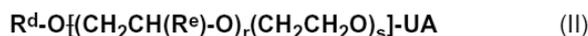
un compuesto representado por la fórmula general (I):



(I)

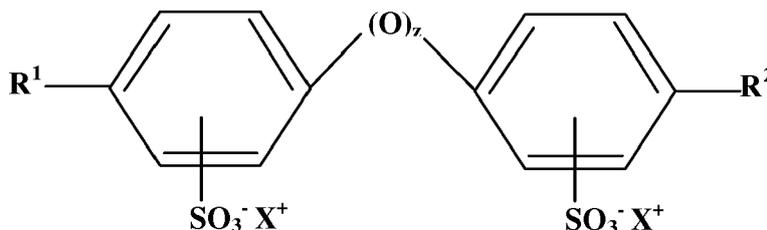
10 en la que  $R^a$  es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono,  $R^b$  es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono,  $R^c$  es un grupo alquilo que tiene desde 8 hasta 40 átomos de carbono y A es un catión monovalente; o

15 un compuesto representado por la fórmula (II):



20 en la que  $R^d$  es un grupo alquilo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono,  $R^e$  es  $CH_3$  o  $CH_2CH_3$ , r es un número desde 0 hasta 30, s es un número desde 0 hasta 30, U es  $COO$  o  $SO_4$  y A es un catión monovalente;

25 (ii) un agente de estabilidad de formulación seleccionado de una molécula de refuerzo, un sulfosuccinato de dialquilo, y una mezcla de los mismos, en la que la molécula de refuerzo tiene la estructura mostrada en la fórmula (III):



(III)

30 en la que z es 0 ó 1,  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo arilo, y cada X es independientemente hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un radical de ion amonio de la fórmula (IV):



35 en la que cada  $R^3$  es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical hidroxialquilo  $C_1-C_4$ ; y

(iii) agua de inyección.

40 2. Formulación de tensioactivo según la reivindicación 1, en la que el agente de estabilidad de formulación comprende además un disolvente.

45 3. Formulación de tensioactivo según la reivindicación 1, en la que uno o ambos de  $R^1$  y  $R^2$  son un grupo alquilo que contiene de 6 a 16 átomos de carbono, X en cada aparición es sodio o potasio y z es 1.

4. Formulación de tensioactivo según la reivindicación 1, en la que el agente de estabilidad de formulación es una mezcla de la molécula de refuerzo y un sulfosuccinato de dialquilo.

5. Formulación de tensioactivo según la reivindicación 4, en la que el sulfosuccinato de dialquilo es un compuesto representado por la fórmula (V):



10 en la que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 5 a 13 átomos de carbono y M es un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion amonio o un ion amonio sustituido.

15 6. Formulación de tensioactivo según la reivindicación 1, en la que el agente de estabilidad de formulación es una mezcla de la molécula de refuerzo, un sulfosuccinato de dialquilo y un disolvente.

7. Formulación de tensioactivo según la reivindicación 6, en la que el disolvente es un alcohol de cadena carbonada inferior o un alcohol de cadena carbonada inferior que se ha alcoxilado con óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) u óxido de butileno (BO).

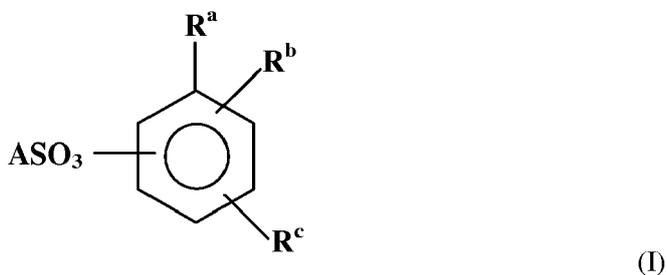
20 8. Formulación de tensioactivo según la reivindicación 1, en la que el agua de inyección es agua de mar, salmuera, agua dulce de un acuífero, río o lago, o una mezcla de las mismas.

25 9. Formulación de tensioactivo según la reivindicación 8, en la que el agua de inyección tiene una salinidad de al menos aproximadamente 20.000 ppm.

30 10. Método de preparación de una formulación de tensioactivo para tratar un yacimiento subterráneo que contiene fluido fósil que comprende mezclar un tensioactivo primario con un agente de estabilidad de formulación seleccionado de una molécula de refuerzo, un sulfosuccinato de dialquilo, y una mezcla de los mismos, y agua de inyección, en el que:

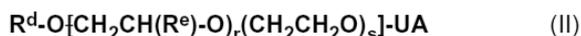
(i) el tensioactivo primario comprende:

un compuesto representado por la fórmula general (I):



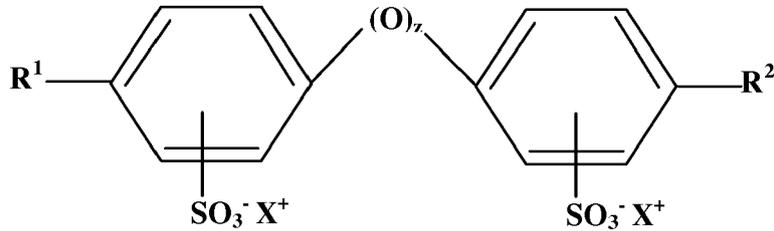
35 en la que R<sup>a</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, R<sup>b</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, R<sup>c</sup> es un grupo alquilo que tiene desde 8 hasta 40 átomos de carbono y A es un catión monovalente; o

40 un compuesto representado por la fórmula (II):



en la que  $R^d$  es un grupo alquilo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono,  $R^e$  es  $CH_3$  o  $CH_2CH_3$ ,  $r$  es un número desde 0 hasta 30,  $s$  es un número desde 0 hasta 30,  $U$  es  $COO$  o  $SO_4$  y  $A$  es un catión monovalente;

5 (ii) la molécula de refuerzo tiene la estructura mostrada en la fórmula (III):



(III)

10 en la que  $z$  es 0 ó 1,  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo arilo, y cada  $X$  es independientemente hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un radical de ion amonio de la fórmula (IV):



15 en la que cada  $R^3$  es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical hidroxialquilo  $C_1-C_4$ .

11. Procedimiento para recuperar fluidos fósiles de un yacimiento subterráneo que contiene fluido fósil que comprende inyectar la formulación de tensioactivo según la reivindicación 1 en uno o más pozos de inyección de tal manera que se produce posteriormente petróleo a partir de uno o más pozos de producción.

20