

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 922 249**

21 Número de solicitud: 202130177

51 Int. Cl.:

E21B 43/22 (2006.01)

C09K 8/584 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

03.03.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.09.2022

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

20.09.2023

Fecha de concesión:

08.02.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

15.02.2024

73 Titular/es:

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA (100.0%)
Edificio EMPRENDIA - Campus Vida s/n
15782 Santiago de Compostela (A Coruña) ES**

72 Inventor/es:

**SOTOS CAMPOS, Ana María y
SOMOZA CERVIÑO, Alba**

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

54 Título: **COMPOSICIÓN PARA LA EXTRACCIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO**

57 Resumen:

Composición para la extracción mejorada de petróleo. Se describe una composición que comprende un tensioactivo aniónico, en concreto un sulfonato de alquilbenceno y un líquido iónico. También se describe el uso de dicha composición en un método de recuperación mejorada de crudo.

ES 2 922 249 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN PARA LA EXTRACCIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

5 La presente invención se adscribe al campo de la extracción de petróleo y, en concreto, a técnicas de recuperación mejorada de crudo. Así, la presente invención describe una composición que comprende un tensioactivo aniónico y un líquido iónico, así como su uso en un método de recuperación mejorada de crudo.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

La vida productiva de los yacimientos de petróleo puede ser dividida en varias etapas, dependiendo de la manera y condiciones de recuperación del crudo. En la etapa de extracción primaria la presión del crudo en el yacimiento es suficiente para su extracción a la superficie,
15 por sí solo, o con la ayuda de una bomba adicional. En la etapa de recuperación secundaria, se vuelve a presurizar el yacimiento para empujar la salida del crudo a la superficie, mediante la inyección de agua, gas o de ambos fluidos. La eficiencia de los métodos de extracción primaria y secundaria de crudo está muy limitada por la existencia de fuerzas capilares que retienen el crudo en los poros de las rocas.

20

Existe una tercera etapa que implica la utilización de métodos de recuperación mejorada (EOR por sus siglas en inglés: Enhanced Oil Recovery) para obtener la recuperación final de hidrocarburos. Dichos métodos suelen estar basados en alguno de los siguientes efectos: la reducción de la tensión interfacial entre el crudo y agua, la mejora en la capacidad de desplazamiento del crudo por parte de los fluidos inyectados o, en la utilización de un
25 disolvente.

A este respecto y, con el objetivo de disminuir la tensión interfacial entre el crudo y el agua, los surfactantes (tensioactivos) más empleados son los sulfonatos de petróleo, alquilbencenosulfonatos y carboxilatos. Se trata de surfactantes aniónicos con alta capacidad de disminuir la tensión interfacial agua/crudo pero que, en cambio, tienen el inconveniente de presentar una baja estabilidad en presencia de iones divalentes.
30

Se sabe que el mecanismo más importante de adsorción es la atracción electrostática entre
35 la superficie cargada de la roca y la cabeza cargada del surfactante. Así, en los procesos

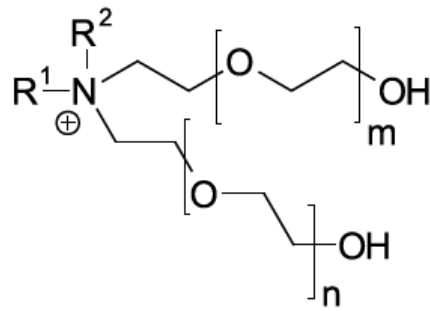
químicos de recuperación mejorada del petróleo (CEOR por sus siglas en inglés: Chemical Enhanced Oil Recovery), es inevitable la adsorción de los surfactantes en la superficie de la roca del yacimiento. Esta adsorción provoca la pérdida de surfactante y la reducción de su eficiencia para movilizar el crudo atrapado, lo que puede hacer que el proceso sea económica y tecnológicamente inviable. Por otro lado, es conocido que los tensioactivos aniónicos, cargados negativamente, tienden a adsorberse en superficies con cargas positivas (rocas carbonatadas). (Bera et al, 2013).

En este sentido, los surfactantes aniónicos tradicionales usados en la extracción de crudo presentan una alta adsorción en rocas carbonatadas, lo que limita su aplicación en este tipo de yacimientos. En particular, muchos yacimientos adecuados para extracción mejorada presentan condiciones adversas para la extracción del crudo, como son la existencia de temperaturas y salinidades elevadas (es decir, con una dureza importante que comprenden una cantidad de sólidos disueltos de alrededor de 200.000 mg/L). Además, la dificultad de extracción del crudo en dichos yacimientos se ve acentuada debido a su baja porosidad y permeabilidad y a que, debido a la mojabilidad de sus rocas por crudo o mixta, hacen que el crudo se adhiera fuertemente a la superficie de la roca dificultando su extracción. Además, para la extracción en dichos yacimientos es necesario desarrollar soluciones que proporcionen una tensión interfacial ultra-baja con el crudo en dichas condiciones adversas, consiguiendo soluciones acuosas de una sola fase a las temperaturas a las que se inyectan.

En resumen, la extracción de crudo de yacimientos carbonatados maduros supone un reto todavía mayor debido a que presentan condiciones adversas adicionales, tales como altas salinidades, altas concentraciones de iones divalentes, baja permeabilidad, etc. Es por ello que sigue necesitándose métodos más eficaces que permitan una recuperación mejorada del petróleo (EOR) y que permitan obtener mayor cantidad de crudo, en particular en yacimientos maduros, e incluso en rocas carbonatadas donde las condiciones de salinidad y permeabilidad son especialmente adversas.

30 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a una composición que comprende:
un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, y
un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I)



(I)

en el que:

R¹ es un grupo seleccionado de entre una mezcla de cadenas alifáticas saturadas o
 5 monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al
 menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de
 carbono;

R² es un grupo C₁-C₃ alquilo; y

en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10.

10

En particular, la presente invención se refiere a una composición, tal como se describe en el
 presente documento, en la que el catión de fórmula (I) es un catión amonio derivado de una
 amina grasa en la que R¹ es un grupo derivado de una mezcla de ácidos grasos R¹COOH
 provenientes, preferentemente, del aceite de coco, pero también de otras procedencias, tal
 15 como de derivados de petróleo, de derivados lignocelulósicos, o de otras mezclas
 hidrocarbonadas. Preferentemente R¹ se selecciona de una mezcla de cadenas alifáticas
 saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de
 manera que al menos 10% del total de dichas cadenas hidrocarbonadas en la mezcla es un
 grupo alquilo de 12 átomos de carbono.

20

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición que comprende entre 30% y 75%
 (m/m) de un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno y entre 25% y 70% (m/m) de un líquido
 iónico que comprende, a su vez, un catión cocosalquilpentaetoximetilamonio.

25

Otro aspecto adicional de la invención se refiere a una composición que comprende entre 55%
 y 65% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y entre 35% y 45% (m/m)
 de dodecilbenceno sulfonato de sodio.

Otro aspecto adicional de la invención se refiere a una formulación que comprende la composición de acuerdo con la presente invención y agua o salmuera.

La presente invención también se refiere al uso de dicha composición, o de dicha formulación, de acuerdo con la presente invención, en un método de recuperación mejorada de petróleo en yacimientos con rocas carbonatadas.

Finalmente, la presente invención se refiere a un método de recuperación mejorada de petróleo que comprende inyectar en un yacimiento de petróleo con rocas carbonatadas una composición o una formulación de acuerdo con la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Parámetros de solubilización ((● V_w/V_s , × V_o/V_s) frente a diferentes % de dodecilsulfonato de sodio (SDBS) a 298,15 K (25 °C). Los parámetros de solubilización (V_o/V_s y V_w/V_s) indican el volumen de hidrocarburo o agua solubilizada en la microemulsión por volumen de surfactante; en donde V_o es el volumen de hidrocarburo, V_s es el volumen del tensioactivo o surfactante, y V_w es el volumen de agua.

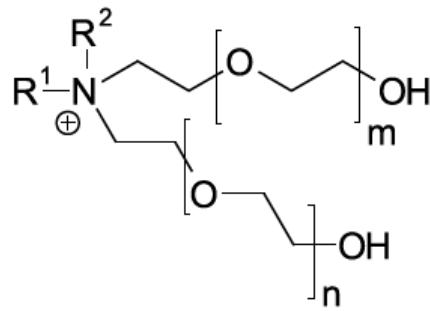
FIG. 2. Parámetros de solubilización frente a diferentes % de SDBS a 323,15 K (**2A**) y 348,15 K (**2B**). (● V_w/V_s , × V_o/V_s)

FIG. 3. Tensión interfacial dinámica (IFT) entre el crudo y la disolución de mezcla de surfactantes a las diferentes proporciones en agua de mar. **3A**: △ 40% m/m SDBS, ● 44.7% m/m SDBS, × 50% m/m SDBS. **3B**: □ 65% m/m SDBS, ▼ 73.7% m/m SDBS, ◇ 78% m/m SDBS

FIG. 4. Adsorción dinámica de la formulación optimizada en roca carbonatada a 298,15 K. × Trazador (yoduro de potasio), △ 40% m/m SDBS + 60% m/m Iolilyte C1EG (metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio), ● 73.7% m/m SDBS + 26.3% m/m Iolilyte C1EG.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención describe una composición que comprende:
 un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, y
 un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I)



(I)

en el que:

R¹ es un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono;

R² es un grupo C₁-C₃ alquilo; y

en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10.

10 Preferentemente dicha composición comprende entre 25% y 70% (m/m) de líquido iónico y entre 30% y 75% (m/m) de sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno. Más preferentemente dicha composición comprende entre 55% y 65% (m/m) de líquido iónico y entre 35% y 45% (m/m) de sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno.

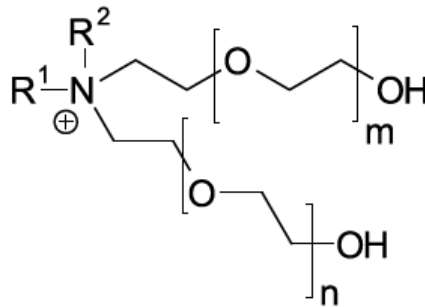
15 Las composiciones descritas en la presente invención son útiles en métodos de recuperación mejorada de petróleo. La recuperación mejorada de petróleo, también denominada recuperación terciaria, se refiere a la extracción de petróleo de un yacimiento (subterráneo) que se lleva a cabo una vez que ya no es posible la recuperación primaria (cuando la presión en el yacimiento es suficiente para hacer aflorar el crudo), ni tampoco es posible la extracción
 20 secundaria que utiliza energía externa (inyección de un fluido, por ejemplo) para incrementar la presión en el yacimiento y hacer que el crudo aflore. Tal como se ha comentado, de manera general, los métodos de recuperación mejorada de petróleo suelen estar basados en alguno de los siguientes efectos: la reducción de la tensión interfacial entre el crudo y agua, la mejora en la capacidad de desplazamiento o arrastre del crudo gracias a los fluidos inyectados o, por
 25 la utilización de un disolvente. De manera habitual, la recuperación mejorada de petróleo (EOR por sus siglas en inglés) hace uso de tensioactivos tradicionales, que son en muchos casos tensioactivos aniónicos que se inyectan mezclados con agua o salmuera en dichos yacimientos, arrastrando el crudo presente en estos.

Así, la presente invención también se refiere a una formulación que comprende:

- una composición de acuerdo con la presente invención, donde dicha composición comprende:

un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, y

- 5 un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I)



(I)

en el que:

- 10 R¹ es un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono;

R² es un grupo C₁-C₃ alquilo; y

en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10; y

- 15 - agua o salmuera.

A efectos de la presente invención el término salmuera se refiere a una disolución acuosa con un contenido total en sales de hasta 250000 ppm, y que, preferentemente, tiene un contenido en sales similar al del agua de mar. Por tanto, de acuerdo con la presente invención, la formulación comprende una composición de acuerdo con la presente invención y agua, en donde dicha agua presenta un contenido de entre 0 ppm a 250000 ppm de sales totales disueltas. Preferentemente, el agua presenta un contenido en sales de 50.000 ppm, de los cuales 17000 ppm son iones divalentes (dureza del agua).

25 Así, a efectos de la presente invención, el término “agua o salmuera” utilizado en las formulaciones, métodos y usos de acuerdo con la presente invención se refiere a agua con un contenido de entre 0 ppm a 250000 ppm de sales totales disueltas, y preferentemente un contenido en sales de 50.000 ppm, de los cuales 17000 ppm son iones divalentes.

Además, la extracción de crudo de yacimientos carbonatados maduros supone un reto todavía mayor debido a las condiciones adversas que presentan (altas salinidades, altas concentraciones de iones divalentes, baja permeabilidad, etc.). A este respecto, la composición de la presente invención permite obtener una buena estabilidad (sin turbidez, ni precipitados) a altas temperaturas y altas salinidades y, permite obtener un alto porcentaje de extracción del crudo retenido en yacimientos carbonatados, en los que la extracción de dicho crudo es compleja debido a su baja permeabilidad y a la mojabilidad de sus rocas por crudo o mixta (es decir, por crudo y agua), dado que su adsorción en rocas carbonatadas es muy baja.

10

A efectos de la presente invención se denominan “yacimientos carbonatados” aquellos que comprenden rocas calizas. De manera general contienen importantes cantidades de dolomita y calcita. Debido a su composición, dichos yacimientos, en contacto con agua o salmuera, inyectada en los métodos de EOR, generan efluyentes de alta dureza (básicos y con alto contenido en sales) que afectan significativamente al comportamiento y eficacia de los tensioactivos inyectados tradicionalmente. Además, dichos yacimientos son muy heterogéneos, y suelen tener porosidades y permeabilidades menores que los areniscos, lo que hace que las presiones capilares generadas durante la extracción del crudo sean altas y, por lo tanto, sea más costoso recuperar el petróleo en ellos. Por otro lado, las rocas de dichos yacimientos tienden a estar mojadas por crudo o bien tener una mojabilidad mixta (por crudo y por agua), que hace que el crudo se adhiera fuertemente a la superficie de la roca dificultando su extracción.

15

20

Por otro lado, un yacimiento denominado “maduro”, a efectos de la presente invención, es aquel que ya ha sufrido procesos de recuperación de crudo primario y secundarios y requiere técnicas de recuperación de crudo terciarias o mejoradas (EOR) para la extracción de dicho crudo.

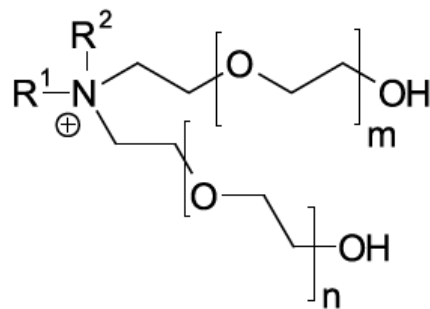
25

A efectos de la presente invención, el término “comprende” indica que incluye un grupo de características, pero no excluye la presencia de otras características, siempre y cuando la presencia de las otras características no haga la invención impracticable. Además, los términos “consta de”, “contiene”, “incluye”, “tiene”, “abarca” y sinónimos de dichos términos, deben ser interpretados de la misma manera que el término “comprende”. Adicionalmente, a efectos de la presente invención, el término “comprende” puede ser reemplazado por cualquiera de los términos “consiste en” o “consisten sustancialmente en”. Así, cuando el

30

35

- término “comprende” se refiere a un grupo de características técnicas A, B y C, debe interpretarse que puede incluir adicionalmente otras características técnicas además de las características técnicas A, B y C, siempre y cuando la presencia de las otras características no haga la invención impracticable, pero también puede interpretarse como que solamente comprende dichas características A, B y C o, sustancialmente dichas características A, B y C y, por tanto, el término “comprende” referido a un grupo que comprende las características A, B y C debe interpretarse que incluye un grupo que consiste en las características A, B y C, o que consiste sustancialmente en las características A, B y C.
- 10 Los líquidos iónicos son sales iónicas que se caracterizan por ser líquidas a temperaturas por debajo de 100 °C. Una de las características estructurales de los líquidos iónicos es que tienen una simetría menor que las sales convencionales y porque la carga de catión y anión se encuentra distribuida en un mayor volumen de la molécula, mediante resonancia, por ejemplo. Como consecuencia, la solidificación de dichas sales ocurre a temperaturas más bajas que
- 15 en el caso de sales iónicas convencionales, en especial en los casos en los que catión o anión incluyen grupos funcionales de alto peso molecular o de cadena hidrocarbonada larga. De manera general, los líquidos iónicos, se puede mencionar que son alternativas más ecológicas (presentan una presión de vapor casi nula) que los surfactantes tradicionales.
- 20 Así, una realización de la invención se refiere al uso de una composición de acuerdo con la presente invención, que comprende un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno y un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I):



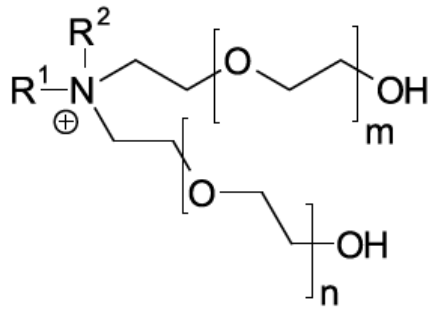
(I)

- 25 en el que:
- R¹ es un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono;
- R² es un grupo C₁-C₃ alquilo; y

en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10; y en un método de recuperación mejorada de petróleo en yacimientos con rocas carbonatadas.

Otra realización de la presente invención se refiere al uso de una formulación que comprende:

- 5 - una composición de acuerdo con la presente invención, donde dicha composición comprende:
 un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, y
 un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I)



10 (I)

en el que:

R¹ es un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono;

15 R² es un grupo C₁-C₃ alquilo; y

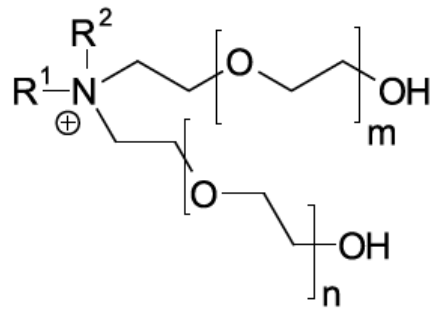
en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10; y

- agua o salmuera;

en un método de recuperación mejorada de petróleo en yacimientos con rocas carbonatadas.

20 Otra realización de la invención se refiere a un método de recuperación mejorada de petróleo que comprende:
 preparar una formulación de acuerdo con la presente invención, que comprende un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, y un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula

25 (I):



(I)

en el que:

R¹ es un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono;

R² es un grupo C₁-C₃ alquilo; y

en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10; y agua o salmuera; e

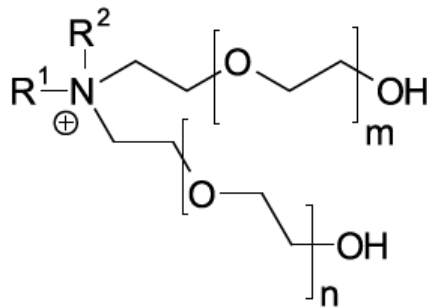
10 inyectar dicha formulación en un yacimiento de petróleo con rocas carbonatadas.

Otra realización de la presente invención se refiere a un método de recuperación mejorada de petróleo comprende inyectar en un yacimiento de petróleo con rocas carbonatadas una formulación que comprende:

15 - una composición de acuerdo con la presente invención, donde dicha composición comprende:

un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, y

un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I)



(I)

20

en el que:

R¹ es un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono;

R^2 es un grupo C_1 - C_3 alquilo; y

en donde m y n son dos números enteros tales que $m+n$ es un número entero entre 5 y 10; y

- agua o salmuera.

5

En particular, dicho método de recuperación mejorada de petróleo comprende preparar una formulación que comprende agua o salmuera y la composición de la presente invención; e inyectar dicha formulación en un yacimiento de petróleo con rocas carbonatadas para la extracción del petróleo.

10

Preferentemente, la formulación de acuerdo con la presente invención comprende la composición de la presente invención a una concentración en el agua, o en la salmuera, de entre 0,25% y 4% en peso. Es decir, preferentemente la concentración de dicha composición en el agua, o en la salmuera, es de entre 0,25% y 4% en peso. Más preferentemente, la

15 concentración de dicha composición en el agua, o en la salmuera, es de entre 0,5% y 2% en peso, y aún más preferentemente es del 1% en peso.

En una realización particular, el catión de fórmula (I) es un catión amonio derivado de una amina grasa en la que R^1 es un grupo derivado de una mezcla de ácidos grasos R^1COOH

20 provenientes del aceite de coco o de otra procedencia, tal como de derivados de petróleo, de derivados lignocelulósicos, o de otras mezclas hidrocarbonadas. Así, mayoritariamente, es un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono. Preferentemente, R^1 un grupo

25 seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10%, más preferentemente al menos 25%, y aún más preferentemente al menos 35%, de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono.

30 A efectos de la presente invención, el término “cadena hidrocarbonada alifática” se refiere a grupos que contienen carbono e hidrógeno y no contienen grupos aromáticos, pudiendo ser saturados, es decir, comprendiendo solamente enlaces sencillos carbono-carbono, o con insaturaciones, es decir, con enlaces dobles o triples, carbono-carbono. Un grupo alquilo, a efectos de la presente invención, es una cadena hidrocarbonada alifática saturada.

En una realización particularmente preferente R¹ es un grupo cocos o un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que comprende: entre 5% y 10% de cadenas alifáticas saturadas de 8 átomos de carbono, entre 5% y 10% de cadenas alifáticas saturadas de 10 átomos de carbono, entre 45% y 50% de cadenas alifáticas saturadas de 12 átomos de carbono, entre 12% y 18% de cadenas alifáticas saturadas de 14 átomos de carbono, entre 7% y 12% de cadenas alifáticas saturadas de 16 átomos de carbono, entre 3% y 8% cadenas alifáticas monoinsaturadas de 18 átomos de carbono y alrededor de 2% a 7% de otras cadenas alifáticas. A efectos de la presente invención, el grupo cocos puede derivar de aceite de coco o de otra procedencia, tal como de derivados de petróleo o de otras mezclas hidrocarbonadas.

Preferentemente, la composición de la presente invención comprende un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I), en el que R¹ un grupo seleccionado de entre una mezcla de cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10%, más preferentemente 25%, y aún más preferentemente al menos 35%, de dicha mezcla de cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono; R² es un grupo metilo y; en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10.

Más preferentemente, la composición de la presente invención comprende un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I), en el que R¹ es un grupo cocos o un grupo seleccionado de entre una mezcla de cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que dicha mezcla comprende: entre 5% y 10% de cadenas alifáticas saturadas de 8 átomos de carbono, entre 5% y 10% de cadenas alifáticas saturadas de 10 átomos de carbono, entre 45% y 50% de cadenas alifáticas saturadas de 12 átomos de carbono, entre 12% y 18% de cadenas alifáticas saturadas de 14 átomos de carbono, entre 7% y 12% de cadenas alifáticas saturadas de 16 átomos de carbono, entre 3% y 8% cadenas alifáticas monoinsaturadas de 18 átomos de carbono y alrededor de 2% a 7% de otras cadenas alifáticas; R² es un grupo metilo y; en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10.

Por otro lado, de manera ventajosa, el líquido iónico de la composición de acuerdo con la presente invención comprende un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en un

C₁-C₁₅-alquilsulfato, C₁-C₁₅-alquilbencenosulfonato, C₁-C₁₅-haloalquilbencenosulfonato, haloalquilcarboxilato, haluro, sulfato y nitrato.

De manera preferente el líquido iónico de la composición de acuerdo con la presente invención
5 comprende un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en: fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro, sulfato, metilsulfato, etilsulfato, dodecilbenceno sulfonato, nitrato, tosilato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, trifluoroacetato y tetracloroaluminato. De manera también preferente, el anión es un sulfonato de C₈-C₁₅-alquilbenceno o un sulfato de C₁-C₆-alquilo. Más preferentemente el anión es metilsulfato etilsulfato o dodecilbenceno sulfonato.

10 Más preferentemente, el líquido iónico de la composición de acuerdo con la presente invención comprende un catión de fórmula (I) que es cocosalquilpentaetoximetilamonio.

Aún más preferentemente, el líquido iónico es metilsulfato de
15 cocosalquilpentaetoximetilamonio y el sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno es dodecilbenceno sulfonato de sodio.

En una realización particularmente preferente de la invención, la composición de la presente
20 invención comprende dodecilbenceno sulfonato de sodio y metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio.

Los métodos de EOR que hacen uso de tensioactivos, como los descritos en la presente
25 invención, se basan principalmente en la reducción de la tensión interfacial entre el crudo (petróleo, hidrocarburo) y el agua o la salmuera que se inyecta en los yacimientos.

A efectos de la presente invención, se denomina tensión interfacial a la existente entre el
30 aceite o crudo (petróleo) y agua/salmuera. Por otro lado, se denominan tensiones interfaciales ultra-bajas, a efectos de la presente invención, a aquellas que son menores a 0,05 mN/m y más preferentemente, menores a 0,01 mN/m, y aún más preferentemente menores a 0,001 mN/m (10⁻³ mN/m).

Las composiciones de la presente invención comprenden un tensioactivo aniónico de tipo
35 sulfonato de alquilarilo, en particular un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, junto con un líquido iónico. Así, la presente invención describe como, de manera sorprendente, el empleo de un líquido iónico surfactante concreto que comprende un catión de fórmula (I), permite

mejorar las propiedades de un surfactante aniónico concreto en la recuperación mejorada de petróleo y permite obtener un mayor porcentaje de crudo extraído, gracias a que proporciona una tensión interfacial ultra-baja con el crudo de petróleo. En particular, las características proporcionadas por el catión de fórmula (I) son resultado de un equilibrio entre las características del grupo R¹ y del grado de étoxilación de dicho catión. Así, las propiedades ventajosas de dicho catión de fórmula (I) son resultado de las características de sus grupos R¹, provenientes de una mezcla de cadenas de ácidos grasos con una longitud de cadena alifática concreta (tanto en relación a la longitud o tamaño de dicha cadena, como en relación a los porcentajes de grupos R¹ de diferente longitud o tamaño en dicha mezcla), comprendiendo una cantidad ventajosa de grupos alquilo con 12 átomos de carbono igual o superior al 10% del total de grupos R¹ comprendido en dicha mezcla, y además, del grado de etoxilación particular ($m+n=5-10$). Así, dichos cationes de fórmula (I) proporcionan líquidos iónicos, que, en combinación con tensioactivos aniónicos del tipo sulfonato de C₈-C₁₅-alquilbenceno, permiten obtener composiciones y formulaciones, de acuerdo con la presente invención, que proporcionan altos porcentajes de recuperación de crudo, tal como se ilustra en los ejemplos de la presente invención.

En particular, tal como se describe en los ejemplos de la presente invención, en los ensayos de fase se pudo identificar que las composiciones de la presente invención presentan un comportamiento Winsor tipo III, que se relaciona con tensiones interfaciales ultra-bajas. Dichas microemulsiones se forman generalmente mezclando aceite y agua, o aceite y salmuera, en presencia de surfactantes. En condiciones de equilibrio, los sistemas con microemulsiones se pueden clasificar como Winsor I, Winsor II o Winsor III. En los sistemas Winsor tipo I, el surfactante forma una microemulsión de aceite en agua (o/w) en la fase inferior en equilibrio con el exceso de aceite en una fase separada. En los sistemas Winsor tipo II, se forma una fase superior que consiste en una microemulsión de agua en aceite (w/o) en equilibrio con un exceso de salmuera o agua. El sistema Winsor III se caracteriza por tener una fase de microemulsión, o fase intermedia, en equilibrio con una fase superior de exceso de aceite y una fase inferior de exceso de agua. Al estar dichas microemulsiones relacionadas con tensiones interfaciales agua/crudo, ultra-bajas, permiten obtener altas recuperaciones de petróleo.

Para obtener altas recuperaciones de petróleo se estudian los parámetros de solubilización V_o/V_s y V_w/V_s , que indican el volumen de hidrocarburo (petróleo), o de agua, solubilizada en la microemulsión por volumen de surfactante. Estos parámetros de solubilización representan

el volumen de hidrocarburo (V_o) y de agua (V_w) dividido por el volumen de surfactante (V_s) en la fase de la microemulsión.

5 Para alcanzar una tensión interfacial ultra-baja, los parámetros de solubilización deben ser iguales y deben tener, además, un valor numérico superior a 10. Es decir, en una formulación óptima para la recuperación de petróleo, la microemulsión solubiliza cantidades iguales de hidrocarburo y agua, lo que significa que V_o/V_s es igual a V_w/V_s . Esta relación óptima se calcula como la intersección entre las líneas de representación de ambos parámetros de solubilización.

10

Tal como se observa en los ejemplos de la presente invención, y en la figura 1, la composición de la presente invención proporciona dos puntos en los que V_o/V_s es igual a V_w/V_s y que corresponden a una relación de mezcla de 44,7% dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) + 55,3 % metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio; y 73,7 % SDBS + 26,3% metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio. Para ambas concentraciones óptimas, el parámetro de solubilización tiene un valor de 15,5 a 298,15 K (es decir, 25 °C).

15

Además, la figura 3 muestra una significativa disminución de la tensión interfacial (IFT) desde $4,4 \cdot 10^{-2}$ mN/m hasta $2,2 \cdot 10^{-3}$ mN/m cuando se reduce la proporción de SDBS desde 44,7 % m/m hasta un 40 % m/m de SDBS, en una composición de acuerdo con la presente invención. Por otro lado, cuando se utiliza una composición de acuerdo con la presente invención con 71,7 % m/m de SDBS, la tensión interfacial aumenta al disminuir la proporción de SDBS en la composición y, prácticamente, no se ve afectada por un incremento de contenido de este surfactante.

20

25

En vista a todo ello, y de manera preferente, la composición de la presente invención comprende entre 25% y 70% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y entre 30% y 75% (m/m) de dodecibenceno sulfonato de sodio. Más preferentemente, la composición de la presente invención comprende entre 55% y 65% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y entre 35% y 45% (m/m) de dodecibenceno sulfonato de sodio. Aún más preferentemente, la composición de la presente invención comprende 60% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y 40% (m/m) de dodecibenceno sulfonato de sodio. A efectos de la presente invención los porcentajes indicados como (m/m) son porcentajes en peso (masa/masa).

30

35

Una realización particularmente preferente de la presente invención se refiere a una composición que comprende 60% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y 40% (m/m) de dodecilbenceno sulfonato de sodio, dado que dicha relación entre líquido iónico y tensioactivo permite obtener una relación óptima de solubilización en la que V_o/V_s es igual a V_w/V_s .

Por otro lado, las formulaciones de la invención tienen ventajosamente una buena inyectabilidad durante los usos y métodos de recuperación mejorada de petróleo descritos. Es decir, las formulaciones de la invención, al ser inyectadas, con agua o salmuera en el yacimiento, se mantienen estables sin precipitación durante un periodo de tiempo adecuado. Así, los ejemplos muestran como para una formulación de acuerdo con la presente invención, que comprende una composición que, a su vez, comprende muy preferentemente entre 40 % m/m de SDBS y 65 % m/m de SDBS (y respectivamente entre 60% y 35% m/m de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio), no se observó precipitación ni turbidez.

Por otro lado, los ejemplos muestran ensayos de solubilización a 323,15 K (50 °C) y 348,15 K (75 °C), tal como se puede ver en las figuras 2A y 2B respectivamente, el parámetro de solubilización a la relación óptima entre líquido iónico y SDBS disminuyó de 15,5 a 5,6 y 5 respectivamente. Por tanto, la capacidad de las composiciones de la invención para disminuir la tensión interfacial agua/crudo es dependiente de la temperatura.

Así, preferentemente, la recuperación de petróleo se lleva a cabo a una temperatura de entre 15 y 80°C. Más preferentemente, se lleva a cabo a una temperatura de entre 15 y 60°C, aún más preferentemente a una temperatura de entre 20 y 30°C.

Además, los ejemplos incluidos en la presente descripción muestran que las formulaciones de acuerdo con la presente invención que comprenden las composiciones descritas en la presente invención con agua o con salmuera, en las concentraciones utilizadas en los usos y métodos de recuperación mejorada de crudo de la presente invención no dan lugar a cristales líquidos a una temperatura de entre 20 y 30°C, evitando una distribución no uniforme en la roca.

Por otro lado, las composiciones de acuerdo con la presente invención son especialmente indicadas para su uso en yacimientos carbonatados debido a su baja adsorción en dicho tipo de rocas, evitando la menor pérdida posible de la composición inyectada al quedar esta

retenida en la roca. Se sabe que el mecanismo más importante de adsorción es la atracción electrostática entre la superficie cargada de la roca y la cabeza cargada del surfactante. Los surfactantes catiónicos, cargados positivamente, tienden a adsorberse en superficies cargadas negativamente (rocas silíceas), mientras que los tensioactivos aniónicos, cargados negativamente, tienden a adsorberse en superficies con cargas positivas (rocas carbonatadas). (Bera et al, 2013). Las pruebas de adsorción dinámica permiten evaluar la retención de surfactantes en las rocas.

En este sentido, los ejemplos de la presente invención muestran los resultados de adsorción de composiciones de acuerdo con la presente invención con 40 %m/m de SDBS y 60% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y, con 73,7%m/m de SDBS y 26,3% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio, en este tipo de rocas. En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos en ensayos de adsorción efectuados con una composición de acuerdo con la presente invención, medidos a 298,15 K (25 °C), en los que se obtuvieron valores muy bajos de $0,37 \text{ mg}_{\text{mezcla}}/\text{g}_{\text{roca}}$ para una composición de acuerdo con la invención con un 40 % m/m de SDBS y 60% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y de, $0,51 \text{ mg}_{\text{mezcla}}/\text{g}_{\text{roca}}$ para una composición de acuerdo con la invención con 73,7 % m/m de SDBS y 26,3% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio.

Finalmente, los ejemplos de la invención también muestran los resultados obtenidos con las composiciones de acuerdo a la presente invención en una simulación de extracción de crudo en una roca carbonatada. Dichos resultados muestran hasta una extracción terciaria o extracción adicional de 18,2% del crudo original de la roca para una composición preferente de acuerdo con la presente invención con 60% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y 40% de SDBS (m/m). Además, los mismos ensayos para una composición de acuerdo con la presente invención que comprende 73,7% m/m de SDBS y 26,3% de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio proporcionaron valores de tensión interfacial dinámica de $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mN/m}$, un valor de adsorción dinámica de $0,51 \text{ mg}_{\text{surft}}/\text{g}_{\text{roca}}$ y una extracción adicional del 14,9% del crudo original de la roca. Esto asegura que, aunque la mezcla de la composición con agua o salmuera dentro del yacimiento sufra variaciones de concentración en el interior del pozo, las condiciones de extracción siguen siendo favorables.

Así, la presente invención permite obtener formulaciones, con una buena estabilidad a altas temperaturas y altas salinidades, que consiguen, además, extraer un alto porcentaje del crudo retenido en rocas carbonatadas, dado que su adsorción en las mismas muy baja.

5 Por otro lado, al inyectar agua en un yacimiento (que es una zona rocosa heterogénea per se), se produce un fenómeno de distribución del agua de manera ramificada y que, además, se mueve más rápidamente que el petróleo (aceite) a través de las rocas, que son sólidos porosos, por lo que al final del proceso quedan zonas amplias del yacimiento que no han sido contactadas por el agua, y en las cuales no se ha producido el arrastre del petróleo.

10

Con el fin de mejorar la eficacia del arrastre del petróleo, en los usos y métodos de la presente invención, durante la inyección con agua o salmuera, la composición de la presente invención o la mezcla de acuerdo con la presente invención, comprenden, además, un polímero. Una realización preferente de la presente invención se refiere a una formulación que comprende

15 agua o salmuera, la composición de la presente invención y un polímero.

También, preferentemente, el método de recuperación mejorada de petróleo de la presente invención comprende preparar una formulación que comprende agua o salmuera, la composición de la presente invención y un polímero; e inyectar dicha formulación en un

20 yacimiento de petróleo con rocas carbonatadas para la extracción del petróleo. En otra realización preferente, el método de recuperación mejorada de petróleo de la presente invención comprende: preparar una formulación que comprende agua o salmuera y la composición de acuerdo con la presente invención; preparar una mezcla de agua o salmuera con un polímero; inyectar dicha formulación en un yacimiento de petróleo con rocas

25 carbonatadas y subsecuentemente inyectar la mezcla de agua o salmuera con un polímero previamente preparada.

En una realización de la invención dicho polímero se selecciona de entre el grupo que consiste en una poliacrilamida, una poliacrilamida parcialmente hidrolizada, poliacrilato, carboximetilcelulosa, polivinilalcohol, sulfonato de poliestireno, polivinilpirrolidona, un

30 copolímero de acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (ABTS), un terpolímero de ABTS, ácido acrílico y acrilamida, un copolímero de estireno y acrilato, copolímeros de acrilamida, ácido acrílico, ABTS y N-vinilpirrolidona, goma de xantana, sizofiran y combinaciones de los mismos. Preferentemente dicho polímero no tiene carga (es decir, es

de carga neutra) y se selecciona de entre el grupo que consiste en una poliacrilamida y polivinilpirrolidona.

Más preferentemente, la concentración de dicho polímero en la mezcla se selecciona de
5 manera que la mezcla resultante tenga una viscosidad que sea igual o mayor y hasta el doble
del valor mayor de entre las viscosidades de, bien el crudo extraído, o de la formulación de
acuerdo con la presente invención inyectada en el yacimiento (medida en ambos casos por el
mismo método y usando el mismo aparato) que la que se obtendría sin la adición de dicho
10 polímero. Aún más preferentemente, el polímero se selecciona de entre el grupo que consiste
en una poliacrilamida y polivinilpirrolidona y la concentración de dicho polímero en la mezcla
es de entre 500 a 2000 ppm.

La composición y formulación de acuerdo con la presente invención, que comprenden un
sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, y un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión
15 de fórmula (I), o cualquiera de sus realizaciones más preferentes descritas en el presente
documento, puede ser utilizada en métodos de extracción mejorada de petróleo, sin la adición
de otros componentes durante la inyección en el yacimiento con agua o salmuera y,
preferentemente con un polímero, tal como se ha descrito anteriormente, sin necesidad de
añadir otros ingredientes, obteniéndose así, elevados porcentajes de extracción de petróleo
20 en yacimientos carbonatados.

Sin embargo, la composición de acuerdo con la presente invención también puede ser
utilizada en formulaciones con salmuera y agua de acuerdo con la presente invención,
mezcladas con, o con la inyección subsecuente de otros componentes adicionales
25 seleccionados de entre disolventes, pasivadores, inhibidores de parafinas e inhibidores de
escamas.

Disolventes adecuados de acuerdo con la presente invención comprenden, pero no se limitan
a, alcoholes, tales como alcoholes de cadena carbonada corta como etanol, isopropil alcohol,
30 n-propil alcohol, n-butil alcohol, sec-butil alcohol, n-hexil alcohol sec-hexil alcohol y similares;
éteres de alcohol, éteres de alcohol de polialquileno, polialquilen glicoles,
poli(oxialquilen)glicoles; éteres de poli(oxialquilen)glicoles u otros disolventes orgánicos, o una
combinación de los mismos.

A efectos de la presente invención, el pasivador es una sal de un metal alcalino tal como un hidróxido, un carbonato o un bicarbonato de un metal alcalino, incluyendo, pero sin limitarse a carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, o similares.

5

De acuerdo con la presente invención, el término inhibidor de parafina se refiere a compuestos que pueden ser añadidos junto con la composición de la presente invención, para inhibir la formación de emulsiones viscosas causadas por aglomeraciones de parafinas en el crudo recuperado. De entre dichos inhibidores de parafina se incluyen, sin limitación, copolímeros de alquil acrilatos, copolímeros de alquil metacrilato, copolímeros de vinilpiridina y alquil acrilato, copolímeros de etileno y vinilacetato, polietilenos ramificados y combinaciones de éstos, entre otros.

10

Los inhibidores de escamas reducen la deposición de materiales (escamas) durante la extracción e incluyen compuestos tales como polímeros de ácido acrílico, polímeros de ácido maleico, fosfonatos, fosfatos inorgánicos, agentes quelantes como ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos policarboxílicos o carbohidratos, entre otros.

15

EJEMPLOS

20

Los ejemplos descritos a continuación tienen carácter ilustrativo y no pretenden limitar el ámbito de la presente invención.

1. Materiales y métodos

25

1.1. Materiales

El surfactante aniónico dodecilmencenosulfonato de sodio (SDBS) se adquirió de Sigma-Aldrich con pureza de grado técnico. El metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio, líquido iónico catiónico comercialmente conocido como Iolilyte C1EG, fue suministrado por Iolitec (pureza>99%). Se simuló agua de mar sintética con la composición indicada en la Tabla 1.

30

Sal	Concentración (g/kg disolución)
Na ₂ SO ₄	4,84
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,89
MgCl ₂ ·6H ₂ O	15,06
NaCl	27,94

Tabla 1. Composición de la salmuera

El cloruro sódico se adquirió de Panreac (pureza > 99% en peso). El sulfato de sodio (pureza > 99% en peso), cloruro de magnesio hexahidratado (pureza > 99% en peso) y cloruro de calcio dihidratado (pureza > 99% en peso) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. El yoduro de potasio (pureza > 99% en peso), utilizado como trazador en las pruebas de adsorción dinámica, también fue adquirido de Sigma-Aldrich.

Repsol (refinería de A Coruña, España) suministró el crudo utilizado para las mediciones de tensión interfacial y las pruebas de extracción de crudo. Sus principales propiedades se resumen en la Tabla 2. El *n*-octano (pureza > 99% en peso), utilizado como hidrocarburo en los ensayos de pipetas, se compró a Sigma-Aldrich.

Densidad a 288,15 K (kg/m ³)	811,1
Presión de vapor reid (kPa)	44,9
Viscosidad a 293,15 K (cSt)	4,861
Residuo de carbono (wt%)	1,2522
Asfaltenos (wt%)	0,4624
API°	42,9

Tabla 2. Propiedades del crudo empleado (proporcionadas por el proveedor)

Piedras carbonatadas de baja permeabilidad, hechas de piedra caliza y dolomita, se adquirieron de Kocurek Industries. La composición de estas piedras es 50-100% de carbonato de calcio, 0-50% de carbonato de magnesio y 0-15% de sílice cristalina (tipo cuarzo).

1.2. Métodos

Se prepararon disoluciones *stock* de cada surfactante (SDBS y lolilyte C1EG) al 8% en peso en agua destilada. Para ello se utilizó una balanza Mettler-Toledo AT261 DeltaRange de precisión 10⁻⁵ g.

1.2.1. Comportamiento de mezclas

El comportamiento de fase de las mezclas de surfactantes se determinó utilizando la metodología de pipeta de vidrio encapsulada (Puerto *et al.*, 2012). Para ello, se introdujo en pipetas de vidrio de borosilicato selladas en la punta, la cantidad necesaria de disoluciones stock para obtener $\sim 0,5 \text{ cm}^3$ de formulación acuosa con la relación SDBS/C1EG requerida. A continuación, se añadieron $\sim 0,5 \text{ cm}^3$ de una disolución con una concentración de sal el doble de la indicada en la Tabla 1. Por lo tanto, la disolución acuosa final contenía aproximadamente un 4% en peso de mezcla de surfactantes en salmuera. Esta concentración es más alta que la que se inyecta habitualmente en los pozos, pero facilita la medición de los volúmenes de cada fase para calcular los parámetros de solubilización. Finalmente, se añadió 1 cm^3 de *n*-octano (hidrocarburo generalmente utilizado para simular el crudo de petróleo) y las pipetas se sellaron en la parte superior, se homogeneizaron en un mezclador rotatorio a temperatura ambiente durante 24 h, y luego se introdujeron en un tubo lleno de aceite de silicona.

Las pipetas de vidrio encapsuladas se dejaron llegar a equilibrio en un baño termostático de bloque seco OVAN modelo BD200-RE a la temperatura deseada hasta que los volúmenes de cada fase permanecieron constantes. Se estudiaron tres temperaturas diferentes: 298,15; 323,15 y 348,15 K. A partir de los volúmenes medidos de forma visual, se determinaron los parámetros de solubilización. Estos parámetros representan el volumen de hidrocarburo (V_o) y agua (V_w) dividido por el volumen de surfactante (V_s) en la fase de la microemulsión. Para alcanzar una tensión interfacial ultra-baja, los parámetros de solubilización deben ser iguales y con un valor numérico superior a 10.

Se analizó la posible existencia de cristales líquidos en las microemulsiones buscando birrefringencia bajo luz polarizada.

1.2.2. Inyectabilidad

Se prepararon disoluciones acuosas de la mezcla de ambos surfactantes (en diferentes proporciones), para asegurar la inyectabilidad de la formulación de acuerdo con la presente invención, para su uso en estudios de tensión interfacial dinámica y en los ensayos de extracción. Para ello se utilizó una balanza A&D FA-2000 con una precisión de 10^{-2} g .

Para la preparación, se añadió primero la disolución *stock* de C1EG al agua y posteriormente a esta mezcla se le añadió la disolución *stock* de SDBS. Finalmente, se añadió la misma masa de una disolución con una concentración de sal el doble de la mostrada en la Tabla 1, para

obtener una formulación acuosa al 1% en peso de mezcla de surfactantes en la proporción deseada en salmuera.

1.2.3. Tensión interfacial dinámica

5 La tensión interfacial dinámica (IFT) entre el crudo y la disolución de mezcla de surfactantes en la proporción deseada se midió usando un tensiómetro de gota giratoria Krüss SITE100 a 298,15 K. Para controlar la temperatura se usó aceite proveniente de un baño termostático Julabo EH-5. Se llenó el capilar con la formulación acuosa y se inyectó, mediante una jeringa Hamilton, una gota de 4 μL de crudo en el medio del tubo capilar mientras giraba a una
10 velocidad de rotación baja (500 rpm). Se aplicaron velocidades de rotación de entre 2000 y 4000 rpm para obtener una longitud de gota al menos 4 veces mayor que su diámetro. La IFT se calculó según la ecuación de Vonnegut:

$$\text{IFT} = \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot D^3 / 32 \quad (1)$$

15 en donde:

$\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre la fase densa y la fase ligera,

ω es la velocidad angular, y

D es el diámetro de la gota de crudo.

Todos los experimentos se repitieron al menos dos veces para asegurar la repetibilidad.

20

1.2.4. Ensayos de adsorción y extracción

Los experimentos de adsorción y extracción se llevaron a cabo en un sistema constituido por un recipiente a presión Hassler H00-021-0 y dos bombas de pistón floXlab BTSP 500-5 (equipadas con sensores de presión), equipos suministrados por Vinci Technologies. Para
25 evitar posible flujo hidráulico lateral, en los ensayos se utilizó una bomba hidráulica manual Enerpac P142 para mantener una presión de confinamiento en un valor de al menos 35 bar por encima de la presión de inundación. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

30 Las rocas utilizadas en los experimentos tenían 3,8 cm de diámetro y 7,6 cm de longitud. Para caracterizarlas, se aplicó vacío durante unas 24 h y se saturaron con salmuera (Tabla 1) a una velocidad de inyección constante de 2 mL/min. Después de 24 h, se determinó el volumen de poro (PV) empleando el peso seco y húmedo de la roca. La permeabilidad absoluta (k_w) se calculó anotando la diferencia de presión entre la entrada y la salida (ΔP) para diferentes

caudales de inyección de salmuera. La permeabilidad absoluta se calculó mediante la Ley de Darcy. Tras la inundación de la roca con salmuera, se procedió a la realización de los ensayos de adsorción o de extracción de crudo.

5 Las pruebas de adsorción dinámica permiten evaluar la retención de surfactantes en las rocas. Para realizar estos ensayos, tras la inundación con salmuera, se inyectó la disolución de trazador (yoduro de potasio) o de formulación acuosa, de la invención, con la mezcla de surfactantes, de forma continua a una velocidad de 2 mL/min, hasta que la concentración en el efluente alcanzó el valor de concentración inicial. Cada 4 mL se recogieron fracciones del
 10 efluente para ser analizadas. Las concentraciones del trazador y mezcla de surfactantes se determinaron mediante absorción UV usando un espectrofotómetro HP Presario SR1000 UV/Vis. La adsorción se calculó midiendo el retraso entre el trazador y la salida de surfactante en el efluente (Ec. 2),

$$\tau = \frac{(PV_{surf,50\%} - PV_{traz,50\%}) \cdot PV \cdot [C]_{surf}}{masa_{roca}} \quad (2)$$

15

en donde:

τ representa la adsorción de surfactante en mg/g de roca,

$PV_{surf,50\%}$ y $PV_{traz,50\%}$ es el volumen de poro para el cual la concentración de surfactante o trazador alcanza el 50% de la concentración inicial,

20 PV es el volumen de poro en mL,

$[C]_{surf}$ es la concentración inicial de surfactante en mg/mL, y

$masa_{roca}$ se introduce en gramos.

En las pruebas de extracción de crudo, después de la saturación con salmuera, la roca se
 25 inundó con petróleo crudo aumentando el caudal de inyección de 1 mL/min a 10 mL/min, con el fin de aumentar la presión de inundación, hasta que no se obtuvo más agua en el efluente. Luego se calculó el crudo inicial de la roca (OOIP) como la diferencia entre el crudo introducido y el crudo extraído.

La saturación de crudo inicial (S_{oi}) y la saturación de agua inicial (S_{wi}) se calcularon usando
 30 las Ecuaciones (3) y (4) respectivamente:

$$S_{oi}(\%) = OOIP \cdot 100/PV \quad (3)$$

$$S_{wi}(\%) = (PV - OOIP) \cdot 100/PV \quad (4)$$

A continuación, como paso de envejecimiento, se dejó reposar la roca durante 5-6 días. Posteriormente, para simular la recuperación secundaria, se realizó una inundación con agua inyectando 3-4 PV de salmuera (composición en Tabla 1), a un caudal constante de 2 mL/min, hasta que dejó de salir crudo en el efluente y la presión diferencial se mantuvo constante. La cantidad de crudo recogida mediante la inundación con agua (*ORWF*) permite calcular la saturación de crudo residual (S_{or}):

$$S_{or}(\%) = (OOIP - ORWF) \cdot 100/PV \quad (5)$$

Posteriormente se llevó a cabo una recuperación mejorada de crudo. Para esta etapa de inundación terciaria, la roca se inundó con la formulación de acuerdo a la presente invención, ejemplificada por la combinación de loLiLyte C1EG y de SDBS, a un caudal constante de 2 mL/min hasta que dejó de obtenerse crudo en el efluente. El petróleo recuperado después de la inundación terciaria (*ORTF*) permitió el cálculo de la recuperación de petróleo adicional (*AOR*) en función del OOIP:

$$AOR(\%OOIP) = ORTF \cdot 100/(OOIP - ORWF) \quad (6)$$

2. Resultados y discusión

2.1. Comportamiento de mezclas

Las microemulsiones se forman generalmente mezclando aceite y agua o aceite y salmuera en presencia de surfactantes. En condiciones de equilibrio, los sistemas con microemulsiones se pueden clasificar como Winsor I, Winsor II o Winsor III. En los sistemas Winsor tipo I, el surfactante forma una microemulsión de aceite en agua (o/w) en la fase inferior en equilibrio con el exceso de aceite en una fase separada. En los sistemas Winsor tipo II, hay una fase superior que consiste en una microemulsión de agua en aceite (w/o) en equilibrio con un exceso de salmuera o agua. El sistema Winsor III se caracteriza por tener una fase de microemulsión intermedia en equilibrio con una fase superior de exceso de aceite y una inferior de exceso de agua. Este tipo de microemulsiones (sistemas Winsor III) están relacionados

con tensiones interfaciales agua/crudo ultra-bajas (10^{-3} mN/m), por lo tanto, pueden conseguir altas recuperaciones de petróleo.

5 Se utilizó la metodología de pipeta de vidrio encapsulada para determinar la relación óptima SDBS/lolilyte C1EG, y se analizó mediante escaneo a 298,15 K el comportamiento de fase para diferentes proporciones SDBS/lolilyte C1EG en la formulación de la presente invención. En esta prueba, la relación agua-hidrocarburo (WOR) fue 1:1 y la concentración de surfactantes total fue aproximadamente del 2% en peso (4% en la fase acuosa).

10 Se observó una transición de un sistema Winsor I a Winsor III y a Winsor II al aumentar la proporción de SDBS del 0% al 50% en la mezcla. Al aumentar del 50% al 100% de SDBS se observa una segunda transición de un sistema Winsor II a Winsor III y a Winsor I. Los parámetros de solubilización a 298,15 K en función de la proporción de SDBS en la formulación se muestran en la Figura 1.

15 Los parámetros de solubilización (V_o/V_s y V_w/V_s) indican el volumen de hidrocarburo o agua solubilizada en la microemulsión por volumen de surfactante. En una formulación óptima, la microemulsión solubiliza cantidades iguales de hidrocarburo y agua, lo que significa que V_o/V_s es igual a V_w/V_s . Esta relación óptima se calcula como la intersección entre las líneas de representación de ambos parámetros de solubilización. Los dos puntos de intersección corresponden a una relación de 44,7% SDBS + 55,3 % lolilyte C1EG y 73,7 % SDBS + 26,3% lolilyte C1EG. Para ambas formulaciones óptimas, el parámetro de solubilización tiene un valor de 15,5.

20 Cuando se repitió el escaneo a 323,15 K y 348,15 K, el parámetro de solubilización a la relación óptima de formulación disminuyó de 15,5 a 5,6 y 5 respectivamente, como se puede ver en la Figura 2. Por tanto, la capacidad de las formulaciones de la presente invención para disminuir la tensión interfacial agua/crudo disminuye cuando se aumenta la temperatura. La temperatura de 298,15 K se selecciona como óptima.

30 Se estudió la posible existencia de cristales líquidos a la temperatura óptima buscando birrefringencia bajo luz polarizada. Los cristales líquidos en la microemulsión pueden dar lugar a una distribución no uniforme en la roca debido al atrapamiento de fases, por lo que deben evitarse. Las muestras no mostraron birrefringencia bajo luz polarizada hasta una proporción

de 80% SDBS + 20% Iolilyte C1EG. Por tanto, no hay cristales líquidos a las proporciones óptimas de la formulación de la presente invención.

2.2. Inyectabilidad

5 Se estudió la inyectabilidad de las dos formulaciones óptimas, de acuerdo con la presente invención, en agua de mar sintética con una concentración de surfactantes del 1% en peso. También se probaron otras dos proporciones de Iolilyte C1EG y SDBS ligeramente por encima y por debajo de cada óptimo. Las seis disoluciones acuosas así preparadas se mantuvieron en condiciones ambientales durante varias semanas. Para las proporciones entre
10 40 % m/m de SDBS y 65 % m/m de SDBS, no se observó precipitación ni turbidez.

En la Figura 3 se muestra una significativa disminución de la IFT dinámica desde $4,4 \cdot 10^{-2}$ mN/m hasta $2,2 \cdot 10^{-3}$ mN/m cuando se reduce la proporción de SDBS desde 44,7 % m/m (óptimo encontrado en el estudio del comportamiento de mezclas) hasta un 40 % m/m de
15 SDBS. En el caso del segundo óptimo (71,7 % m/m de SDBS), la tensión interfacial aumenta al disminuir la proporción de SDBS en la mezcla, y prácticamente no se ve afectada por un incremento de contenido de este surfactante. Los valores de IFT de equilibrio obtenidos fueron de $3,6 \times 10^{-2}$ mN/m y $3,0 \times 10^{-2}$ mN/m para el 73,7 % m/m y el 78 % m/m de SDBS, respectivamente. Para los ensayos de extracción se seleccionaron las formulaciones de
20 acuerdo con la presente invención, con 40 % m/m y 73,7 % m/m de SDBS, por conducir a valores de IFT muy bajos.

2.4. Adsorción

La formulación propuesta comprende una mezcla de un surfactante aniónico y un líquido
25 iónico catiónico, y se propone para su uso en yacimientos carbonatados. Por ello, se estudió la adsorción de ambas formulaciones óptimas (40 %m/m de SDBS y 73,7% m/m de SDBS) en este tipo de rocas. La concentración inicial de trazador (yoduro de potasio) y surfactante se estableció en el 1% m/m.

30 En la Figura 4 se representan los valores de adsorción medidos a 298,15 K. La concentración de trazador en el efluente alcanzó el 50% de su valor inicial ($C/C_0 = 0.5$) tras inyectar 1,2 PV de disolución de trazador. Para SDBS al 40 % m/m y SDBS al 73,7 % m/m, fue necesario inyectar 1,8 PV y 2,0 PV de formulación, respectivamente, para alcanzar el valor de $C/C_0 = 0.5$. La adsorción se calculó usando la Ec. 2 obteniendo un valor de $0,37 \text{ mg}_{\text{mezcla}}/\text{g}_{\text{roca}}$ para la
35 formulación con un 40 % m/m de SDBS y $0,51 \text{ mg}_{\text{mezcla}}/\text{g}_{\text{roca}}$ para 73,7 % m/m de SDBS.

2.5. Ensayos de extracción de crudo

Se realizaron dos experimentos de extracción de crudo en rocas carbonatadas cuya caracterización se presenta en la Tabla 3.

- 5 El primer ensayo se realizó para estudiar el rendimiento de la formulación optimizada que comprende un 40 %m/m de SDBS y un 60 % m/m lolilyte C1EG. En este ensayo, después de una inundación secundaria con 6.1 PV de salmuera (Tabla 1), sólo se recuperó el 63.43% del OOIP. En el siguiente paso, se inyectaron 5,5 PV de la formulación de surfactante al 1 % m/m hasta que no se extrajo más crudo en el efluente. La cantidad total de crudo recuperado durante el proceso EOR con dicha formulación fue del 18,29% del OOIP.

- 15 El segundo ensayo se inició con una extracción secundaria utilizando agua de mar sintética, se requirieron 5,6 PV hasta alcanzar la saturación de crudo residual (S_{or}). En este paso se recuperó el 65,80% del OOIP. Consecutivamente, para la extracción terciaria, se inyectaron 3,7 PV de la formulación de surfactantes en disolución (73,7 % m/m de SDBS + 26,3 % m/m de lolilyte C1EG) al 1% m/m, hasta que dejó de obtenerse crudo en el efluente. Se obtuvo una recuperación adicional de crudo del 14,94% del OOIP (Tabla 3).

	Ensayo 1	Ensayo 2
Porosidad de la roca (%)	14.33	15.12
Permeabilidad (mD)	8.87	20.70
Volumen de poro (mL)	12.17	13.22
OOIP (mL)	8.75	8.70
Saturación de crudo inicial, S_{oi} (%)	71.87	65.80
Saturación de agua inicial, S_{wi} (%)	28.13	34.20
Crudo recuperado tras inundación con agua (%OOIP)	63.43	67.82
Saturación de crudo residual, S_{or} (%)	26.28	21.18
Disolución de surfactante inyectada	5.5 PV de formulación al 1% m/m (40% m/m SDBS + 60% m/m lolilyte C1EG)	3.7 PV de formulación al 1% m/m (73.7% m/m SDBS + 26.3% m/m lolilyte C1EG)
Recuperación adicional de crudo con surfactante (%OOIP)	18.29	14.94

Tabla 3. Resumen de los ensayos de extracción de crudo.

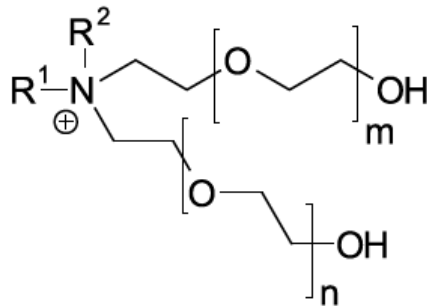
REFERENCIAS

Bera, A., Kumar, T., Ojha, K., Mandal, A., 2013. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. Applied Surface Science 284, 87-99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.029>

Puerto, M., Hirasaki, G.J., Miller, C.A., Barnes, J.R., 2012. Surfactant Systems for EOR in High- Temperature, High-Salinity Environments. SPE journal. 17, 11-19. <https://doi.org/10.2118/129675-PA>

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición o de una formulación que comprende dicha composición y agua o salmuera, en un método de recuperación mejorada de petróleo en yacimientos con rocas carbonatadas, en el que dicha composición comprende:
- 5 un sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno, y
un líquido iónico que comprende, a su vez, un catión de fórmula (I)



(I)

- 10 en el que:
R¹ es un grupo seleccionado de entre cadenas alifáticas saturadas o monoinsaturadas con un número par de entre 8 y 18 átomos de carbono, de manera que al menos 10% de dichas cadenas hidrocarbonadas es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono;
R² es un grupo C₁-C₃ alquilo; y
- 15 en donde **m** y **n** son dos números enteros tales que **m+n** es un número entero entre 5 y 10;
en el que el catión de fórmula (I) es cocosalquilpentaetoximetilamonio; y
en el que el sulfonato de un C₈-C₁₅-alquilbenceno es dodecibenceno sulfonato de sodio.
- 20 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el líquido iónico comprende un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en: fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, metilsulfato, etilsulfato, dodecibenceno sulfonato, nitrato, tosilato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, trifluoroacetato y tetracloroaluminato.
- 25 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la composición comprende metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la composición comprende entre 25% y 70% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y entre 30% y 75% (m/m) de dodecibenceno sulfonato de sodio.
- 30

5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la composición comprende entre 55% y 65% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y entre 35% y 45% (m/m) de dodecilbenceno sulfonato de sodio.
- 5
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que la composición comprende 60% (m/m) de metilsulfato de cocosalquilpentaetoximetilamonio y 40% (m/m) de dodecilbenceno sulfonato de sodio.
- 10
7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición comprende, además, un polímero seleccionado de entre el grupo que consiste en: una poliacrilamida y polivinilpirrolidona.
- 15
8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la concentración de dicha composición en agua o salmuera es de entre 0,25% y 4% en peso.
- 20
9. Método de recuperación mejorada de petróleo que comprende inyectar en un yacimiento de petróleo con rocas carbonatadas una formulación que comprende la composición definida en la reivindicación 1 y agua o salmuera.
- 25
10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la formulación comprende la composición a una concentración en agua o salmuera de entre 0,25% y 4% en peso.
11. Método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que dicho método comprende, además, inyectar también un polímero seleccionado de entre el grupo que consiste en: una poliacrilamida y polivinilpirrolidona, mezclado con agua o salmuera.
12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la concentración de dicho polímero es de entre 500 a 2000 ppm.

FIGURA 1

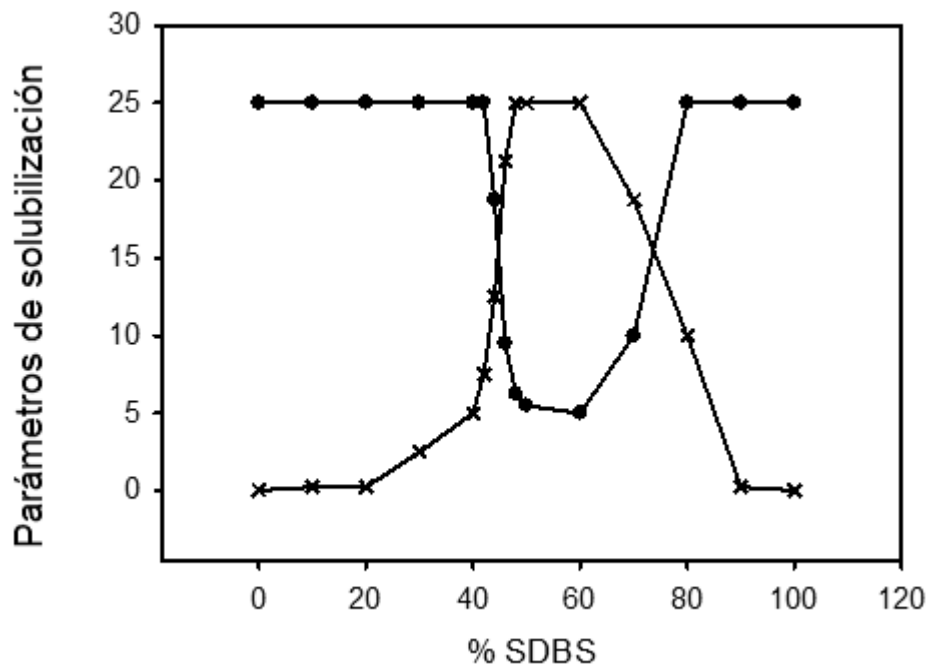
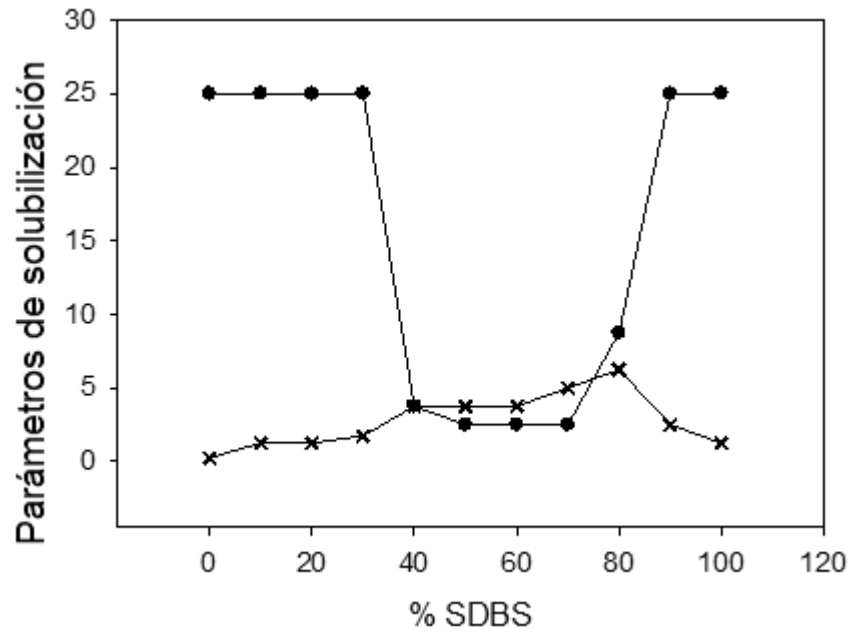


FIGURA 2

A



B

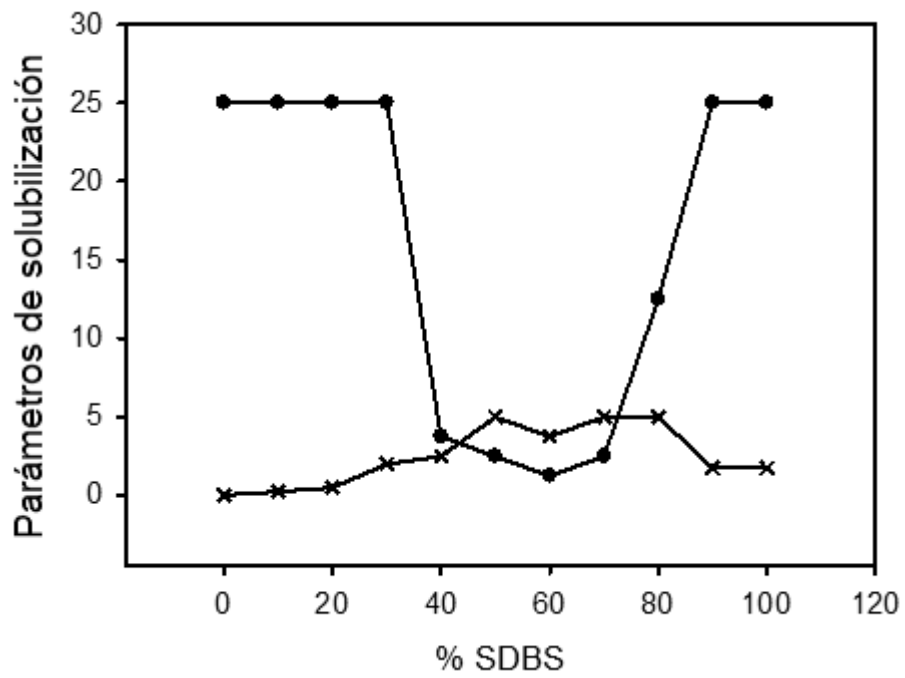
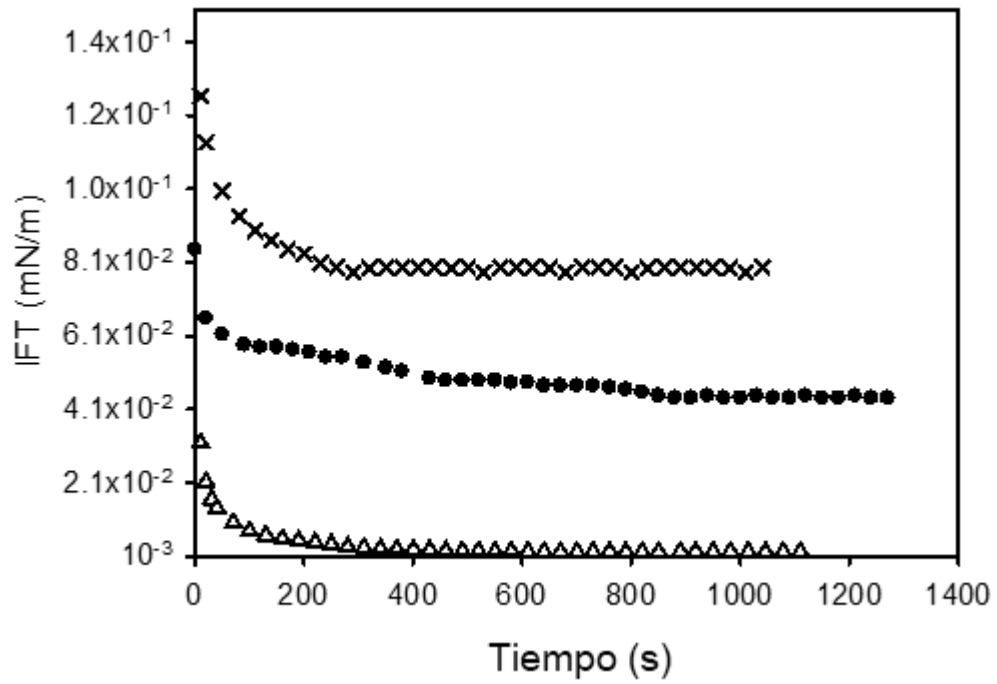


FIGURA 3

A



B

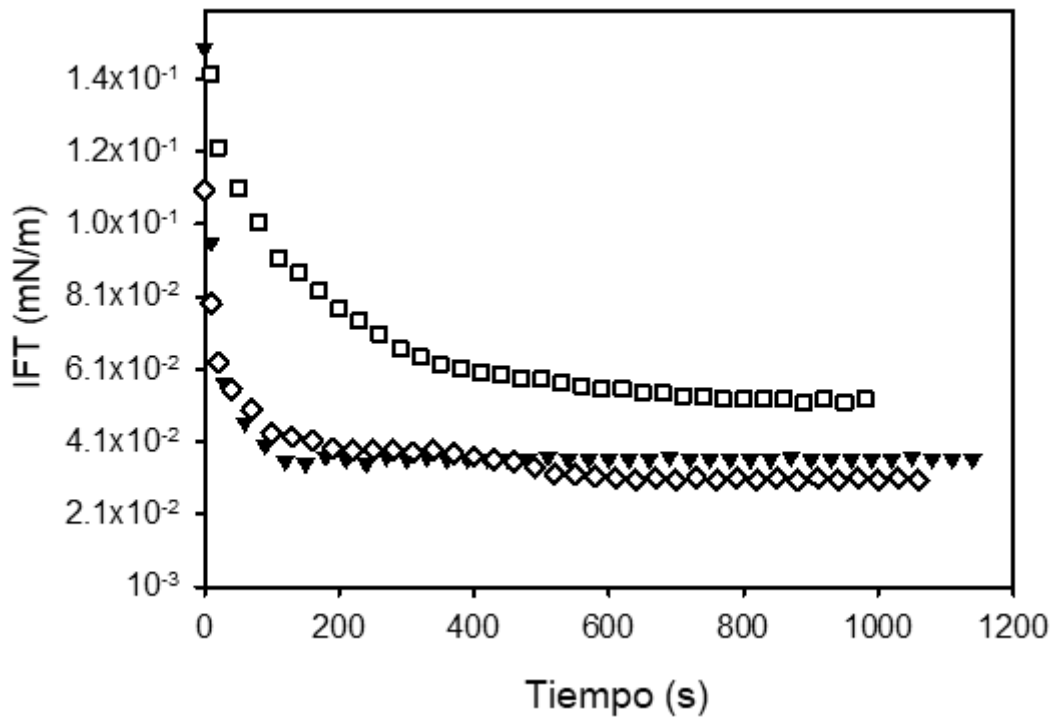


FIGURA 4

