

COMPOSICIONES POLIMÉRICAS TÉRMICAMENTE ESTABLES INHIBIDORAS
DE INCRUSTACIONES

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a composiciones
poliméricas térmicamente estables inhibidoras de
incrustaciones, y usos de las mismas. Las composiciones
poliméricas inhibidoras de la presente invención son
particularmente adecuadas para aplicaciones de alta
10 presión/alta temperatura.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los polímeros que inhiben incrustaciones son a
menudo usados en el tratamiento de agua y aplicaciones de
yacimientos petroleros para minimizar y/o prevenir la
15 deposición de incrustaciones. La deposición de incrustaciones
puede ocurrir en el transporte de mezclas acuosas y en las
formaciones de roca subterráneas debido a la presencia de
cationes de metal alcalinotérreo portadores de agua tales
como calcio, bario, estroncio y similares, así como también
20 la presencia de aniones tales como fosfatos, sulfatos,
carbonatos, silicatos y similares. Cuando estos iones están
en concentraciones suficientes, un precipitado puede formarse
que se acumula en las superficies interiores de los conductos
usados para transporte o en las formaciones de rocas
25 subterráneas, los cuales restringen el flujo del medio de

interés, por ejemplo, agua o aceite.

En aplicaciones de yacimientos petroleros, las incrustaciones que son comúnmente formadas incluyen incrustaciones de sulfato de calcio, sulfato de bario, y/o
5 carbonato de calcio que son en general formadas en las aguas dulces o salmueras usadas en la estimulación de pozos como un resultado de las concentraciones incrementadas de estos iones particulares, el pH del agua, presiones, y temperaturas. En adición, el fosfato de calcio puede formarse en la presencia
10 de fosfatos comúnmente usados para tratar pozos y tuberías para la corrosión. La acumulación de estos precipitados minerales puede reducir o bloquear el flujo en los conductos y formaciones de rocas, así como también causar otros problemas. En muchos casos, la primera advertencia de la
15 existencia de un depósito de incrustaciones significativo puede ser una declinación en el desempeño del pozo. En estos casos, las técnicas de remoción de incrustación pueden llegar a ser necesarias. Como un resultado, se requiere un costo potencialmente sustancial que incluye falta de tiempo para
20 afectar la reparación como un resultado de incrustaciones.

Los materiales inhibidores de incrustación son comúnmente aplicados a las formaciones de roca por medio de un tratamiento de compresión previo a la producción. En estas aplicaciones, se agrega una forma relativamente concentrada
25 del inhibidor de incrustación. Usando el método, el inhibidor

de incrustación es bombeado en una zona productora de agua y se une a la formación por adsorción química o por precipitación activada por temperatura. Cuando el pozo se vuelve a poner en producción, el inhibidor de incrustación es
5 lixiviado de la roca de formación para proporcionar inhibición de incrustación.

La inyección capilar es otro método para suministrar materiales inhibidores de incrustación. En la inyección capilar, una forma relativamente concentrada de la
10 composición inhibidora de incrustación es continuamente bombeada en el pozo durante la producción.

Debido a los patrones de cambio de empleo y disponibilidad de energía, la exploración y producción está ocurriendo a profundidades incrementadas. Como un resultado,
15 los químicos usados para mejorar la producción de petróleo y gas son sometidos a incrementos de temperatura (es decir, 150°C a 230°C) y presiones (es decir, 25,000 hasta 30,000 psi), los cuales son en general conocidos por incrementarse ambos como una función de la profundidad del pozo. Muchas de
20 las composiciones comúnmente usadas como inhibidores de incrustación tienen un pH ácido y son inestables bajo condiciones de alta temperatura y presión. Bajo tales condiciones, estas composiciones se degradan y no realizan su función deseada como un inhibidor de incrustación.

25 Existe una necesidad de una composición inhibidora

de incrustaciones que tenga buena estabilidad térmica útil para aplicaciones de alta presión/alta temperatura.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención es un método para tratamiento
5 de inhibición de incrustaciones de una formación subterránea o de pozos de producción de petróleo y gas que comprende introducir una composición acuosa inhibidora de incrustación en la formación subterránea o de pozos de producción de petróleo y gas en donde la composición acuosa inhibidora de
10 incrustaciones comprende: i) un (co)polímero de ácido policarboxílico que no contiene un grupo de ácido sulfúrico y/o grupo sulfonato, preferiblemente el (co)polímero de ácido policarboxílico es un homopolímero de ácido maleico, un homopolímero de ácido acrílico, un homopolímero de ácido
15 metacrílico, un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico, un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, un copolímero de ácido maleico y ácido metacrílico, un copolímero de ácido maleico y acetato de vinilo, un copolímero de ácido acrílico y acetato de vinilo, un
20 copolímero de ácido acrílico y N-terciariabutilacrilamida, un copolímero de ácido metacrílico y acetato de vinilo, un copolímero de N-terciariabutilacrilamida y ácido metacrílico, o mezclas de los mismos, tal (co)polímero de ácido policarboxílico que tiene un peso molecular promedio
25 ponderado desde 900 hasta 1,000 daltons y ii) una o más bases

de manera que el pH de la composición acuosa inhibidora de incrustaciones es igual a, o mayor de 5 y es igual a, o menor de 10, preferiblemente la base selecciona a partir de una base inorgánica, una amina, un compuesto de amonio, un alcohol de aminoéter secundario estéricamente obstaculizado, un compuesto de fosfato, o un compuesto de borato, preferiblemente una piperazina o derivado de la misma, piperidina o derivado de la misma, imidazol o derivado del mismo, o un borato o derivado del mismo, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, o hidróxido de sodio.

En una modalidad del presente método descrito en la presente anteriormente, la composición acuosa inhibidora de incrustaciones se introduce por un tratamiento de compresión.

En otra modalidad del presente método descrito en la presente anteriormente, la composición acuosa inhibidora de incrustaciones es introducida por un tratamiento de inyección capilar.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La composición inhibidora de incrustación de conformidad con la presente invención comprende una solución acuosa de homopolímero de ácido policarboxílico, copolímero, o mezclas de los mismos. Los (co)polímeros de ácido policarboxílico y métodos para polimerizarlos son bien conocidos; véase USP 5,294,686 y USP 6,001,940, ambos de los cuales son incorporados por referencia en su totalidad.

Cualquier método de polimerización adecuado puede ser usado para preparar los (co)polímeros de ácidos policarboxílicos de la presente invención, tales como método de polimerización de radical libre, polimerización de dispersión/volumen acuoso, 5 polimerización de solución, o polimerización de emulsión.

La (co)polimerización de los (co)monómeros puede ser realizada en la presencia de iniciadores de polimerización que incluyen, sin limitación, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, 10 iniciadores de azo, azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxidos orgánicos o inorgánicos, nitrato de amonio y cerio, percloratos, y similares. Los iniciadores de polimerización son en general en una cantidad de aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso con base en el peso 15 total de los monómeros como se aprecia por aquellos expertos en la técnica.

Como se usa en la presente después, el término "(co)polímero" o "(co)polimerización" significa un homopolímero y/o un copolímero. En algunos casos, un 20 copolímero tiene solamente dos comonómeros, en otros casos un copolímero puede tener dos o más comonómeros. Los (co)polímeros de ácido policarboxílico adecuados resultan de la (co)polimerización de uno o más monómeros en donde al menos 20 por ciento en peso de uno o más monómeros son ácidos 25 y/o anhídridos monoetilénicamente insaturados. Los ácidos

monoetilénicamente insaturados pueden ser mono-ácidos, di-ácidos o poliácidos y los ácidos pueden ser ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos, sales o combinaciones de los mismos. Los ácidos monoetilénicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido y las sales de amonio y metal álcali de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados adecuados y los anhídridos de los ácidos cis-dicarboxílicos son, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, 3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico anhídrido, anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, anhídrido biciclo[2.2.2]-5-octeno-2,3-dicarboxílico, anhídrido 3-metil-1,2,6-tetrahidronaftálico, anhídrido 2-metil-1,3,6-tetrahidroftálico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido citracónico y las sales de amonio y metal álcali de los mismos. Otros ácidos monoetilénicamente insaturados adecuados incluyen ácido alilfosfónico, ácido isopropenilfosfónico, ácido vinilfosfónico, y sales de amonio y metal álcali de los mismos. Muy preferiblemente, uno o más ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados son ácido acrílico y ácido metacrílico. Muy preferiblemente, el ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado es ácido maleico. Un polímero de ácido policarboxílico preferido es un homopolímero de

ácido maleico.

Homopolímeros preferidos incluyen homopolímeros de ácido maleico, homopolímeros de ácido acrílico, y homopolímeros de ácido metacrílico. Copolímeros preferidos
5 incluyen copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de ácido maleico y ácido metacrílico, en donde los copolímeros de la presente anteriormente pueden consistir de solamente los dos monómeros descritos o comprender los dos
10 monómeros descritos y uno o más monómeros adicionales.

Los copolímeros de ácido policarboxílico adecuados pueden comprender uno o más monómeros de ácido monoetilénicamente insaturado copolimerizados con uno o más monómeros de ácido libre monoetilénicamente insaturados en la
15 medida en que el comonómero libre de ácido no contiene un grupo sulfonato o un grupo de ácido sulfónico. El (co)polímero de ácido policarboxílico de la presente invención no contiene un grupo sulfonato o un grupo de ácido sulfónico.

20 Los monómeros libres de ácidos monoetilénicamente insaturados adecuados incluyen ésteres de alquilo C_1 a C_4 de ácidos acrílico o metacrílico tales como metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato e isobutil metacrilato;
25 hidroxialquil ésteres de ácidos acrílico o metacrílico tales

como hidroxietil acrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxietil metacrilato, e hidroxipropil metacrilato. Otros monómeros libres de ácido monoetilénicamente insaturado son acrilamidas y acrilamidas alquilo sustituidas que incluyen
5 acrilamida, metacrilamida, N-terciariabutilacrilamida, N-metilacrilamida, y N,N-dimetilacrilamida. Otros ejemplos de monómeros libres de ácido monetilénicamente insaturados incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alcohol alílico, fosfoetil metacrilato, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-
10 vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilimidazol, acetato de vinilo, y estireno.

Los copolímeros preferidos son un copolímero de ácido maleico y acetato de vinilo, un copolímero de ácido acrílico y acetato de vinilo, un copolímero de ácido acrílico
15 y N-terciariabutilacrilamida, un copolímero de ácido metacrílico y acetato de vinilo, un copolímero de ácido metacrílico y N-terciariabutilacrilamida, en donde los copolímeros de la presente anteriores pueden consistir de solamente los dos monómeros descritos o comprender los dos
20 monómeros descritos y uno o más monómeros adicionales.

La solución acuosa de la presente invención comprende desde 1 por ciento en peso hasta 50 por ciento en peso de (co)polímero de policarboxilato con base en el peso total de la solución acuosa. Preferiblemente, el (co)polímero
25 de ácido policarboxílico está presente en la solución acuosa

de la presente invención en una cantidad igual a o mayor de 1 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o mayor de 5 por ciento en peso, y aún más preferiblemente igual a o mayor de 10 por ciento en peso con base en el peso total de la solución acuosa. Preferiblemente, el (co)polímero de ácido policarboxílico está presente en la solución acuosa de la presente invención en una cantidad igual a, o menor de 60 por ciento en peso, más preferiblemente igual a, o menor de 50 por ciento en peso, y aún más preferiblemente es igual a, o menor de 20 por ciento en peso con base en el peso total de la solución acuosa.

Preferiblemente el (co)polímero de ácido policarboxílico es un polímero de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio ponderado igual a, o menor de 50,000. Preferiblemente, el peso molecular promedio ponderado del (co)polímero de ácido policarboxílico es igual a, o mayor de 500 daltons, más preferiblemente igual a o mayor de 800 daltons, y aún más preferiblemente igual a o mayor de 1000 daltons. Preferiblemente, el peso molecular promedio ponderado del (co)polímero de ácido policarboxílico es igual a, o menor de 50,000 daltons en por ciento en peso, más preferiblemente es igual a, o menor de 20,00 daltons, y aún más preferiblemente es igual a, o menor de 10,000 daltons.

La composición inhibidora de incrustación de la

presente invención además comprende una cantidad adecuada de base para neutralizar la solución acuosa que comprende el (co)polímero de ácido policarboxílico a un pH desde 5 hasta 10. El pH de la composición inhibidora de incrustación de la presente invención es igual a, o mayor de 5, más preferiblemente igual a o mayor de 6. El pH de la composición inhibidora de incrustación de la presente invención es igual a, o menor de 10, más preferiblemente es igual a, o menor de 9, más preferiblemente es igual a, o menor de 8, aún más preferiblemente es igual a, o menor de 7.

Un experto en la técnica puede determinar fácilmente la cantidad de la base específica seleccionada para neutralizar el (co)polímero de ácido policarboxílico específico a un pH deseado. La elección de base y/o cantidad puede ser limitada si el polímero comienza a precipitar conforme la base está siendo agregada.

Cualquier base que neutralizará el polímero de ácido policarboxílico es adecuada para uso en las presentes composiciones acuosas inhibidoras de incrustaciones. Por ejemplo, tales bases incluyen, pero no se limitan a, que incluyen bases inorgánicas, amines, que incluyen compuestos de amonio y alcoholes de aminoéter secundarios estéricamente obstaculizados, compuestos de fosfato, compuestos de borato, y similares.

Ejemplos de bases inorgánicas incluyen hidróxido de

potasio, hidróxido de sodio, o hidróxido de litio.

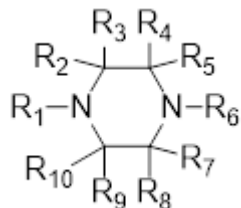
Compuestos de amonio útiles son hidróxido de amonio e hidróxidos de tetraalquil amonio tales como hidróxido de tetrametil amonio e hidróxido de tetrabutil amonio.

5 Los alcoholes de aminoéter secundarios estéricamente obstaculizados secundarios son descritos en USP 4,758,367, el cual se incorpora en la presente por referencia en su totalidad. Los alcoholes de aminoéter secundarios estéricamente obstaculizados pueden tener ya sea porciones
10 acíclicas o cíclicas unidas al(los) átomo(s) de nitrógeno de los alcoholes de aminoéter. Por el término "estéricamente obstaculizado" significa que el átomo de nitrógeno de la porción amino está unido a uno o más agrupamientos de carbono de volumen. Ejemplos de alcoholes de aminoetilo secundarios
15 estéricamente obstaculizados útiles para uso en las composiciones acuosas inhibidoras de incrustaciones de la presente invención incluyen: 2-metil-2-aminopropan-1,3-diol (AMPD), 2-etil-2-aminopropan-1,3-diol (AEPD), 2-metil-2-aminopropanol (AMP), 2-hidroximetil-2-amino-1,3-diol (Tris-
20 amino), 2-metil-2-N,N-dimetilaminopropanol (DMAP).

Cualquier amina primaria, secundaria, o terciaria capaz de neutralizar el polímero de ácido policarboxílico de la presente invención es adecuado. Las aminas particularmente adecuadas son imidazol, morfolina, piperazina y piperazinas
25 sustituidas, o piperidina y N-piperidinas sustituidas.

Los derivados de piperazina adecuados son representados por la siguiente fórmula:

5



en donde R_1 y R_6 son independientemente H, alquilo, hidroxialquilo, o aminoalquilo

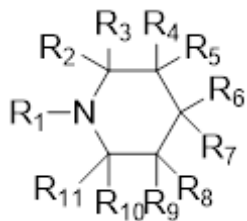
y

10

$R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9$ y R_{10} son independientemente H, alquilo que incluyen C_1 a C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente metilo, etilo, propilo, o isopropilo, hidroxialquilo, o aminoalquilo.

Derivados de piperidina adecuados son representados por la siguiente fórmula:

15



20

en donde R_1 es H, alquilo, hidroxialquilo, o aminoalquilo

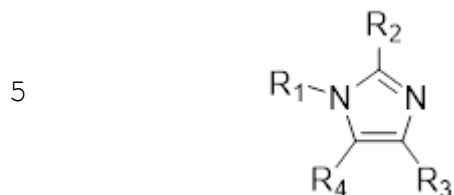
y

$R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ y R_{11} son independientemente H, alquilo que incluyen C_1 a C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente metilo, etilo, propilo, o

25

isopropilo, hidroxialquilo o aminoalquilo.

Derivados de imidazol adecuados son representados por la siguiente fórmula:

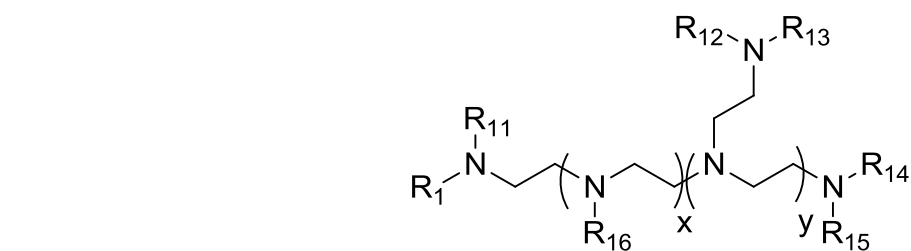


en donde R_1 es H, alquilo, hidroxialquilo, o aminoalquilo

y

10 R_2 , R_3 , y R_4 , son independientemente H, alquilo que incluyen C_1 a C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente metilo, etilo, propilo, o isopropilo, hidroxialquilo o aminoalquilo.

Una polietilenimina particularmente adecuada es representada por la siguiente fórmula:

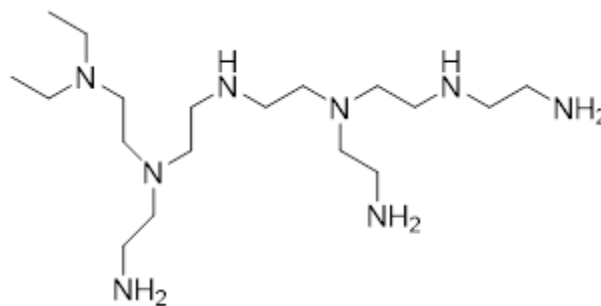


en donde R_1 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , y R_{16} son independientemente H, alquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alquilo que incluyen C_1 a C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente metilo, etilo, propilo, o isopropilo, 25 hidroxialquilo o aminoalquilo

y x y y pueden ser independientemente igual a o mayor de 1 y son igual a, o menor de 4.

Una polietilenimina preferida es representada por la siguiente fórmula:

5



10

Los compuestos de borato tales como tetraborato de sodio, tetraborato de potasio, mezclas de tetraborato de sodio y bases inorgánicas tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, mezclas de tetraborato de potasio y bases inorgánicas tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio son bases particularmente útiles debido a su buena estabilidad térmica, véase USP 4,758,367 la cual se incorpora por referencia en la presente en su totalidad.

15

Los compuestos de fosfato útiles como bases para la presente invención incluyen fosfato de potasio, fosfato trisódico (o sal de potasio), y fosfato disódico (o sal de potasio).

20

En una modalidad de la presente invención, la base puede ser formada *in situ*, para una descripción véase USP 2,384,553, la cual se incorpora por referencia en su totalidad. Por ejemplo: el componente base formado *in situ*

25

por la adición de ácido bórico e hidróxido de potasio o la base formada por la adición de ácido fosfórico e hidróxido de potasio.

Una modalidad preferida de la presente invención es
5 una composición de inhibición de incrustación que comprende uno o más compuestos de borato como parte o toda la base que neutralizará el polímero de ácido policarboxílico. Las composiciones de inhibición de incrustación que comprenden un compuesto de borato se esperan presenten, además de la
10 estabilidad térmica superior, protección contra la corrosión.

De conformidad con las modalidades, las composiciones poliméricas inhibidoras de incrustación de la presente invención pueden ser usadas para tratar incrustación en cualquier sistema de aguas en los cuales las
15 incrustaciones pueden ser probable que se formen. Sistemas de agua ejemplares, incluyen, sin limitación, sistemas de aguas de torres de enfriamiento (que incluyen sistemas de recirculación abierta, cerrada y de una sola vez); pozos de petróleo, formaciones de fondo de pozo, pozos geotérmicos y
20 otras aplicaciones de yacimientos petroleros; calentadores y sistemas de agua de calentadores; aguas de procesos minerales que incluyen lavado, flotación y beneficio de minerales; digestores de molinos de papel, lavadoras, plantas de blanqueado y sistemas de aguas blancas; evaporadores de licor
25 negro en la industria de la pulpa; depuradores de gas y

lavadores de aire; procesos de colado continuo en la industria metalúrgica; sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire; agua de procesos de petróleo e industriales; agua de calentamiento y enfriamiento de
5 contacto directo, tal como agua de pasteurización; sistemas de reclamación y purificación de agua; sistemas de agua de filtración de membrana; corrientes de procesamiento de alimentos (carne, vegetales, remolacha azucarera, caña de azúcar, grano, aves, frutos y soya); y sistemas de
10 tratamiento de residuos así como también en clarificadores, aplicaciones de líquido-sólido, tratamiento de residuos municipales y sistemas de aguas industriales o municipales.

Una modalidad preferida de la presente invención es un método para tratamiento de inhibición de incrustaciones de
15 una formación subterránea y/o pozo de producción de petróleo o gas. La composición de inhibición de incrustación de la presente invención puede ser introducida por inyección capilar y/o por un tratamiento de compresión.

La inyección capilar del inhibidor de incrustación
20 puede llevarse a cabo en la parte superior o en el fondo del pozo mediante líneas de inyección química. La inyección capilar en la boca del pozo o en el fondo del pozo puede ser necesaria en los pozos inyectoros, especialmente para reinyección de agua producida, o en corrientes de pozos de
25 producción. La inyección capilar en los pozos inyectoros

también se ha llevado a cabo para prevenir la incrustación en pozos de producción. La inyección capilar en aguas producidas usualmente se lleva a cabo en la parte superior en la boca del pozo, donde otros químicos de producción, tales como

5 inhibidores de producción, pueden ser inyectados. En efecto, muchos inhibidores de incrustación no son compatibles con ciertos inhibidores de corrosión. Los inhibidores de incrustación también pueden ser inyectados en el fondo del pozo si una cadena capilar está disponible o mediante el

10 sistema de inyección de elevación de gas. En la inyección de elevación de gas, es importante agregar un solvente a baja presión de vapor (depresión de presión de vapor, VPD) tal como un glicol a la solución acuosa inhibidora de incrustación para evitar la excesiva evaporación del solvente

15 y "acelerador" del inhibidor de incrustación. En adición, el glicol o algún otro inhibidor de hidrato puede ser necesario para suprimir la formación de hidrato de gas. Un disolvedor de incrustación mezclado con un inhibidor de incrustación también se ha empleado en un sistema de elevación de gas.

20 Para aplicaciones de inyección capilar, la concentración de (co)polímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de incrustación de la presente invención es igual a, o mayor de 1 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor de 5 por ciento en peso, más

25 preferiblemente igual a o mayor de 10 por ciento en peso, más

preferiblemente igual a o mayor de 15 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o mayor de 20 por ciento en peso, y más preferiblemente igual a o mayor de 25 por ciento en peso con base en el peso total de la composición acuosa inhibidora de incrustación. Para aplicaciones de inyección capilar, la concentración de (co)polímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de incrustación de la presente invención es igual a, o menor de 90 por ciento en peso, preferiblemente es igual a, o menor de 80 por ciento en peso, más preferiblemente es igual a, o menor de 70 por ciento en peso, más preferiblemente es igual a, o menor de 60 por ciento en peso, más preferiblemente es igual a, o menor de 50 por ciento en peso, más preferiblemente es igual a, o menor de 40 por ciento en peso, más preferiblemente es igual a, o menor de 35 por ciento en peso, y más preferiblemente es igual a, o menor de 30 por ciento en peso con base en el peso total de la composición acuosa inhibidora de incrustación.

La inyección en el fondo del pozo de algunos inhibidores de incrustación puede conducir a velocidades de corrosión del fondo del pozo incrementadas.

La idea básica en un tratamiento de compresión de inhibidor de incrustación es proteger el fondo del pozo de la deposición de incrustación y formación de daño. El inhibidor, por su puesto, continuará funcionando arriba de la boca del pozo, protegiendo la tubería de la incrustación, pero una

dosis adicional de un inhibidor de incrustación puede ser necesaria en la parte superior. En un tratamiento de compresión, una solución del inhibidor de incrustación se inyecta en el pozo arriba de la presión de formación de este modo la solución inhibidora será empujada en los poros de roca de la formación cercana al pozo. El pozo es entonces usualmente cerrado por un periodo de horas para permitir al inhibidor ser retenido, por varios mecanismos, en la matriz de la roca. Cuando el pozo es vuelto a poner nuevamente en corriente, el agua producida pasará los poros donde el químico ha sido retenido, disolviendo algo de este. De esta forma, el agua producida debe contener bastante inhibidor de incrustación para prevenir la deposición de incrustación. Cuando la concentración del inhibidor cae por debajo de la MIC (concentración inhibidora mínima que previene la deposición de incrustación), el pozo debe ser recomprimido. Naturalmente, los tiempos de vida de compresión largos mantendrán los costos de tratamiento de incrustación del fondo del pozo totales a un mínimo.

En una modalidad, la composición de polímero que inhibe la incrustación usada en una aplicación de compresión puede ser diluida en un solvente portador (usualmente salmuera) y propagada a una distancia radial optimizada en la formación que produce petróleo, donde se retiene y después libera lentamente nuevamente en la fase acuosa durante la

producción normal del pozo. En una modalidad, el proceso de compresión en general incluye aplicar una solución diluta del polímero inhibidor de incrustación con tensoactivo (0.1 por ciento en peso) para limpiar y enfriar la perforación del pozo cercana. Una vez limpiado, se introduce una solución de alta concentración del polímero inhibidor de incrustación entre 5 y 20 por ciento en peso, seguido por una solución de baja concentración del polímero de inhibición de incrustación. Las soluciones se dejan en contacto con el reservorio por un periodo de tiempo efectivo para permitir el equilibrio de absorción, después de lo cual el pozo se regresa a producción. La adhesión a la formación permite al polímero inhibir la incrustación para permanecer dentro del área cercana a la perforación del pozo sin ser bombeada en la emulsión de aceite/agua.

Aunque la aplicación de compresión del químico es uno de los métodos más comunes para tratar incrustación del fondo del pozo, el producto también puede ser aplicado por otras técnicas comúnmente usadas a cierta distancia, las cuales incluyen inyección de elevación de gas, inyección del anillo del fondo del pozo, técnicas de matriz soluble o encapsulación, inyección de la boca del pozo submarino vía umbilical o no obstante, tratamientos en la parte superior secundarios para mejorar el desempeño del inhibidor conforme las condiciones del proceso varían la tendencia de

incrustación.

En una modalidad preferida, la composición inhibidora de incrustación de la presente invención es usada en el tratamiento de incrustación bajo condiciones de alta temperatura y/o alta presión, por ejemplo, en pozos de producción de petróleo o gas. Las composiciones inhibidoras de incrustación pueden ser usadas para tratar incrustación en condiciones en donde la temperatura es al menos aproximadamente 100°C o en el intervalo de aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 230°C. Las composiciones inhibidoras de incrustación también pueden ser usadas para tratar incrustación en condiciones en donde la presión es al menos aproximadamente 5,000 psi o en el intervalo de aproximadamente 5,000 psi hasta aproximadamente 35,000 psi.

En una modalidad particular, el tratamiento de inhibición de incrustación es a una temperatura de aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 230°C y una presión de aproximadamente 5,000 hasta 35,000 psi.

El polímero y/o composición inhibidora de incrustación puede ser usado en una cantidad efectiva para producir cualquier efecto necesario o deseado. En una modalidad, una cantidad efectiva de la composición inhibidora de incrustación de las modalidades puede ser dependiente de una o más condiciones presentes en el sistema particular que será tratado y porciones de inhibición de incrustación en el

polímero de inhibición de incrustación, como podría entenderse por un experto en la técnica. La cantidad efectiva puede ser influenciada, por ejemplo, por factores tales como el área objetivo para deposición, temperatura, cantidad de
5 agua, y la concentración respectiva en el agua de las especies potenciales que forman depósitos e incrustación.

Para aplicaciones de compresión, la concentración del (co)polímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de incrustación de la presente invención es
10 igual a, o mayor de 1 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor de 5 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o mayor de 10 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o mayor de 20 por ciento en peso, y más preferiblemente igual a o mayor de 30 por ciento en peso con
15 base en el peso total de la composición acuosa inhibidora de incrustación. Para aplicaciones de compresión, la concentración de (co)polímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de incrustación de la presente invención es igual a, o menor de 60 por ciento en peso,
20 preferiblemente es igual a, o menor de 50 por ciento en peso, y más preferiblemente es igual a, o menor de 40 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición acuosa inhibidora de incrustación.

En una modalidad de la presente invención, las
25 composiciones acuosas inhibidoras de incrustación de la

presente invención comprenden 10 por ciento en peso, más
 preferiblemente 15, más preferiblemente 16, más
 preferiblemente 17, más preferiblemente 18, más
 preferiblemente 19, más preferiblemente 20, más
 5 preferiblemente 21, más preferiblemente 22, más
 preferiblemente 23, más preferiblemente 24, más
 preferiblemente 25, más preferiblemente 26, más
 preferiblemente 27, más preferiblemente 28, más
 preferiblemente 29, más preferiblemente 30, más
 10 preferiblemente 31, más preferiblemente 32, más
 preferiblemente 33, más preferiblemente 34 o más
 preferiblemente 35 por ciento en peso del polímero en peso de
 la composición acuosa inhibidora de incrustación total.

De conformidad con varias modalidades, la
 15 composición de tratamiento de conformidad con la presente
 descripción será efectiva cuando el polímero inhibidor de
 incrustación se usa a niveles iguales a, o menores de 500
 partes por millón (ppm). En algunas modalidades, la
 composición es efectiva a concentraciones de al menos 1 ppm,
 20 preferiblemente desde 1 ppm hasta 100 ppm; y en todavía otras
 modalidades; la concentración efectiva es 1 hasta
 aproximadamente 50 ppm. En ciertas modalidades, la
 concentración efectiva del polímero es igual a, o menor de 10
 ppm, preferiblemente es igual a, o menor de 20 ppm, más
 25 preferiblemente es igual a, o menor de 30 ppm, más

preferiblemente es igual a, o menor de 40 ppm o aún más preferiblemente es igual a, o menor de 50 ppm. En varias modalidades, la composición de tratamiento puede ser agregada directamente en el sistema acuoso deseado que será tratado en una cantidad fija siempre que el pH sea subsecuentemente ajustado para neutralizar el polímero como se indica anteriormente o puede ser proporcionado como una solución acuosa y agregado continuamente o intermitentemente al sistema acuoso como puede ser deseado para algunas aplicaciones.

EJEMPLOS

Las soluciones acuosas del inhibidor de incrustación que comprenden una base (Ejemplo 1) y sin base (Ejemplo Comparativo A) se evaluaron en una solución de salmuera de prueba para inhibición efectiva. La evaluación se realiza por muestras preparadas bajo condiciones ambientales y por muestras que han sido envejecidas bajo presión en un reactor Parr por cinco días a 120°C y 160°C. Para cada Ejemplo Comparativo A y Ejemplo 1, se evaluaron cinco diferentes muestras que comprenden concentraciones variadas del inhibidor de incrustaciones: 2, 4, 6, 10 y 20 partes por millón (ppm) del inhibidor de incrustaciones. El inhibidor de incrustaciones evaluado en el Ejemplo Comparativo A y Ejemplo 1 es un homopolímero de ácido polimérico (PMA) de peso molecular bajo que tiene un peso promedio Mw de

aproximadamente 1,000 daltons disponible como ACCENT™ 1107T de The Dow Chemical Company.

Preparación de la solución de salmuera de prueba.

La composición de la solución de salmuera de prueba para evaluar la efectividad de inhibición de incrustaciones para el Ejemplo Comparativo A y Ejemplo 1 se hace de conformidad con el método NACE TM0374 y es una combinación de una solución de salmuera que contiene calcio y una solución de salmuera que contiene bicarbonato. Se preparó 1000 mL de una solución de salmuera que contiene agregando 12.15 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3.68 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y 33 g de NaCl y disolviendo 1000 ml con agua desionizada. Se preparó 1000 ml de salmuera que contiene bicarbonato agregando 7.36 g de NaHCO_3 y 33 g de NaCl y disolviendo a 1000 ml con agua desionizada. Antes de la evaluación de la efectividad de inhibición de incrustaciones por el Ejemplo Comparativo A y Ejemplo 1, la solución de salmuera de prueba se preparó combinándola en una proporción 1:1 de salmuera que contiene calcio y las soluciones base de salmuera que contienen bicarbonato. Inmediatamente antes de combinar las soluciones de salmuera, cada solución de salmuera independientemente es saturada a temperatura ambiente con gas CO_2 burbujeando el gas CO_2 a través de un tubo de dispersión de vidrio de fritada a una relación de 250 ml por 30 minutos.

Preparación de soluciones acuosas del inhibidor de
incrustación no envejecidas.

Tanto para el Ejemplo Comparativo A como para el
Ejemplo 1, se hizo una solución base acuosa a 1000 ppm de un
5 inhibidor de incrustaciones en una botella de plástico de 250
ml usando agua desionizada. El pH para el Ejemplo Comparativo
A es 1.1. Para el Ejemplo 1, se agregó hidróxido de potasio
(KOH) hasta que el pH es 5.

Preparación de soluciones acuosas del inhibidor de
10 incrustación envejecidas.

Para el Ejemplo Comparativo A, en una botella
agitada de 500 ml, se usó una composición de agua de mar
libre de sulfato para hacer una solución a 20 por ciento en
peso del inhibidor de incrustaciones, la composición del agua
15 de mar libre de sulfato se describe en la Tabla 1. El pH del
Ejemplo Comparativo A en el agua de mar libre de sulfato es
1.1.

Para el Ejemplo 1, a una botella agitada de 500 ml,
se preparó una solución al 20 por ciento en peso del
20 inhibidor de incrustaciones agregando el inhibidor de
incrustaciones, colocando la botella en un baño de hielo,
agregando KOH hasta que el pH de la solución es 5, agregando
agua de mar libre de sulfato para obtener una solución al 20
por ciento en peso del inhibidor de incrustaciones, tapando
25 la botella y sacudiéndola.

Las muestras del Ejemplo Comparativo A y Ejemplo 1 se colocaron en un recipiente Parr equipado con un revestimiento PTFE. Antes de sellar los recipientes, se burbujeó gas nitrógeno a través de la solución por 30 minutos y después la solución se desgasificó bajo vacío. Una vez desgasificados, los recipientes se sellaron y calentaron a 120°C y 160°C por cinco días. Después de cinco días, los recipientes se removieron del reactor Parr y se dejó enfriar a temperatura ambiente por 24 horas.

10 Tabla 1

Ion	Ion en solución (ppm)	Sal	Masa de la sal (g) en 1 L de agua desionizada
Na	10890.00	NaCl	27.682
K	460.00	KCl	0.877
Mg	1368.00	MgCl ₂ ·6H ₂ O	11.443
Ca	428.00	CaCl ₂ ·2H ₂ O	1.570
Ba	0.00	BaCl ₂ ·2H ₂ O	0.000
Sr	0.00	SrCl ₂ ·6H ₂ O	0.000
SO ₄	0.00	Na ₂ SO ₄	0.000
Cl	21957.00		
		Masa Total	41.572

Preparación de la muestra del inhibidor de
incrustaciones para evaluación de inhibición de
incrustaciones

En una botella de vidrio de 125 ml se agregó 50 ml
5 de cada una de las soluciones base que contienen calcio
saturada con CO₂; salmuera y la que contiene bicarbonato. A
100 ml de la solución de salmuera de prueba se agregó la
cantidad apropiada de las soluciones base a 1000 ppm no
envejecidas o las soluciones a 20 por ciento a 120°C o las
10 soluciones a 20 por ciento a 160°C del Ejemplo Comparativo A
y Ejemplo 1 para proporcionar soluciones de salmuera no
envejecidas, envejecidas a 120°C y envejecidas a 160°C que
comprenden inhibidor de incrustaciones a 2, 4, 6, 10 y 20
ppm. Después de la adición del inhibidor de incrustaciones,
15 las botellas se sellaron con tapas de septo e inmediatamente
se agitaron para mezclar los contenidos. Se prepararon las
soluciones de prueba por duplicado para cada muestra. También
se preparó una solución de blanco de salmuera (50 ml de cada
solución de salmuera saturada de CO₂) sin inhibidor de
20 incrustaciones, se selló y se agitó. Las botellas de prueba
se colocaron en un horno a aproximadamente 71°C por 24 horas.
Después de removerla y enfriarla la temperatura ambiente por
un tiempo que no excede dos horas.

Prueba de Plasma Inductivamente Acoplada (ICP).

25 Se determinó la inhibición de incrustaciones por

IPC usando un JY 2ICP ULTIMA™ 2 de Horiba. Se siguió el siguiente procedimiento para preparar las muestras para análisis ICP:

5 - agregar aproximadamente 1 g de la solución de inhibidor mediante una jeringa filtrada en un vial ICP de 50 ml,

 - diluir la muestra a aproximadamente 40 g con una solución de HCl 0.25 N,

10 - agregar aproximadamente 0.5 g de la solución base de salmuera que contiene calcio (no calentada, sin burbujear CO₂) a 40 g con HCl 0.25N para uso como muestras de referencia en blanco,

 - tapar cada vial de ICP y mezclar bien los contenidos,

15 - registrar los pesos de cada muestra,

 y

 - determinar la concentración de ion de calcio.

 Se preparó la curva de calibración de muestras de control con concentraciones conocidas de calcio y otros iones presentes en las salmueras. Se prepararon los estándares seleccionando las sales inorgánicas, pesando exactamente las cantidades deseadas y disolviéndolos con agua desionizada. Cada estándar se filtró antes del uso empleando papel filtro Whatman. Las composiciones de los estándares se muestran en
25 la Tabla 2.

Tabla 2

Sal	Ion	Estándar #1, ppm	Estándar #2, ppm	Estándar #3, ppm	Estándar #4, ppm	Estándar #5, ppm
CaCl ₂ ·2H ₂ O	Calcio	400	800	1200	1600	2000
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Magnesio	220	220	220	220	220
NaCl	Sodio	14000	14000	14000	14000	14000

Se determinó la concentración de ion de calcio por ICP. De conformidad con el método NACE TM0374, los valores de la concentración de ion de calcio para muestras por duplicado a menudo difieren en 2 por ciento o más. Se consideró inaceptable una diferencia del 5 por ciento en la concentración de ion de calcio y este resultado se eliminó y se repitió la prueba.

Se calculó el porcentaje de inhibición de conformidad con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de inhibición} = \frac{[\text{Muestra de Ca}] - [\text{Ca "0 ppm"}]}{[\text{Blanco de Ca}]/2 - [\text{Ca "0 ppm"}]}$$

en donde:

[Muestra de Ca] = concentración de ion de calcio en la muestra que comprende inhibidor de incrustaciones después de la precipitación,

["0 ppm" de Ca] = concentración de ion de calcio en el blanco sin inhibidor de incrustaciones después de la

precipitación,

y

[Blanco de Ca] = concentración de ion de calcio en el blanco sin inhibidor de incrustaciones antes de la precipitación.

Los resultados de inhibición de incrustaciones (% de inhibición) para el Ejemplo Comparativo A y Ejemplo 1 envejecido y no envejecidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

10		% de Inhibición				
	Inhibidor de incrustaciones	2 ppm	4ppm	6ppm	10ppm	20ppm
15	Ej Comp A					
	No envejecido	78	85	92	90	89
	envejecido 120°C	27	46	59	80	88
	envejecido 160°C	3	10	17	25	34
20	Ej 1					
	No envejecido	90	95	95	94	92
	envejecido 120°C	67	89	88	95	88
	envejecido 160°C	7	16	25	40	64

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes.

5 1. Un método para tratamiento de inhibición de
incrustación de una formación subterránea o de pozos de
producción de petróleo y gas, caracterizado porque comprende
introducir una composición acuosa inhibidora de incrustación
en la formación subterránea o de pozos de producción de
10 petróleo y gas en donde la composición acuosa inhibidora de
incrustaciones comprende:

 i) un (co)polímero de ácido policarboxílico que
no contiene un grupo de ácido sulfúrico y/o a grupo sulfonato
y

15 ii) una o más bases de manera que el pH de la
composición acuosa inhibidora de incrustaciones es igual a, o
mayor de 5 y es igual a, o menor de 10.

 2. El método de conformidad con la Reivindicación
1, caracterizado porque el (co)polímero de ácido
20 policarboxílico es un homopolímero de ácido maleico, un
homopolímero de ácido acrílico, un homopolímero de ácido
metacrílico, un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico,
un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, un
copolímero de ácido maleico y ácido metacrílico, un
25 copolímero de ácido maleico y acetato de vinilo, un

copolímero de ácido acrílico y acetato de vinilo, un
copolímero de ácido acrílico y N-terciariabutilacrilamida, un
copolímero de ácido metacrílico y acetato de vinilo, un
copolímero de ácido metacrílico y N-terciariabutilacrilamida,
5 o mezclas de los mismos.

3. El método de conformidad con la Reivindicación
1, caracterizado porque el (co)polímero de ácido
policarboxílico es un homopolímero de ácido maleico que tiene
un peso molecular promedio ponderado desde 900 hasta 1,000
10 daltons.

4. El método de conformidad con la Reivindicación
1, caracterizado porque una o más bases se seleccionan a
partir de una base inorgánica, una amina, un compuesto de
amonio, un alcohol de aminoéter secundario estéricamente
15 obstaculizado, un compuesto de fosfato, o un compuesto de
borato.

5. El método de conformidad con la Reivindicación
1, caracterizado porque la base es piperazina o derivado de
la misma, piperidina o derivado de la misma, imidazol o
20 derivado del mismo, o un borato o derivado del mismo.

6. Los métodos de conformidad con las
Reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque la base es
hidróxido de potasio, hidróxido de litio, o hidróxido de
sodio.

25 7. El método de conformidad con la Reivindicación

1, caracterizado porque la composición acuosa inhibidora de incrustaciones es introducida por un tratamiento de compresión.

8. El método de conformidad con la Reivindicación
5 1, caracterizado porque la composición acuosa inhibidora de incrustaciones es introducida por un tratamiento de inyección capilar.

10

15

20

25

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas térmicamente estables inhibidoras de incrustaciones que tienen un pH desde 5 hasta 10, y usos de las mismas. Preferiblemente, el inhibidor polimérico de incrustación es un (co)polímero de ácido policarboxílico que no contiene un grupo de ácido sulfúrico y/o grupo sulfonato. Las composiciones poliméricas inhibidoras de la presente invención son particularmente adecuadas para tratamiento de inhibición de incrustación a alta presión/alta temperatura de formaciones subterráneas y/o pozos de producción de petróleo y gas.