

**MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION**

Título: **UNA COMPOSICION PARA DISOLVER CARBONATOS DE CALCIO Y
MAGNESIO, SULFATO DE CALCIO, OXIDOS DE HIERRO, SULFUROS METALICOS,
COMPUESTOS SILÍCEOS Y ENSUCIAMIENTO RELACIONADO, EN OPERACIONES DE
ACIDIFICACION DE POZOS INYECTORES DE AGUA Y OTROS EN RECUPERACION
SECUNDARIA DE PETROLEO**

Titular: **BOLLAND Y CIA. S.A.**

Domicilio: **J. D. Perón 925
Ciudad A de Buenos Aires – ARGENTINA**

Por el término de 20 años

Título de la Invención

UNA COMPOSICION PARA DISOLVER CARBONATOS DE CALCIO Y MAGNESIO, SULFATO DE CALCIO, OXIDOS DE HIERRO, SULFUROS METALICOS, COMPUESTOS SILÍCEOS Y ENSUCIAMIENTO RELACIONADO, EN OPERACIONES DE ACIDIFICACION DE POZOS INYECTORES DE AGUA Y OTROS EN RECUPERACION SECUNDARIA DE PETROLEO

Ámbito de la Invención

La presente invención, por la que se solicita Patente de Invención, tiene por objeto principal: UNA COMPOSICION PARA DISOLVER CARBONATOS DE CALCIO Y MAGNESIO, SULFATO DE CALCIO, OXIDOS DE HIERRO, SULFUROS METALICOS, COMPUESTOS SILÍCEOS Y ENSUCIAMIENTO RELACIONADO, EN OPERACIONES DE ACIDIFICACION DE POZOS INYECTORES DE AGUA Y OTROS EN RECUPERACION SECUNDARIA DE PETROLEO, que utiliza los aductos de urea con los ácidos inorgánicos y orgánicos combinados con los productos de reacción de ácidos fosfónicos, animados o no, con urea o derivados.

Más concretamente, la presente invención se refiere a la utilización de fluoruro hidrógeno de amonio (CAS # 1341-49-7) y/o fosfonoderivados de la urea, como disolvente de compuestos silíceos y retardadores de la corrosión ácida, para evitar la redeposición de sales de calcio, magnesio, estroncio y bario, cuando por dilución o consumo del ácido, se eleve el pH, en conjunto con aductos de urea, ácidos inorgánicos, y orgánicos, tales como

hidrocloruro de urea, sulfato de mono y di urea, fluoruro, fosfatos, nitratos, formiatos, acetatos y propionatos.

Puede decirse que la presente invención se refiere a una composición que es apta para disolver carbonatos de calcio y magnesio, sulfato de calcio, óxidos de hierro, sulfuros metálicos de hierro, compuestos silíceos y otros, y ensuciamiento relacionado, en operaciones de acidificación de pozos inyectoros de agua y otros, en recuperación secundaria de petróleo, y tratamiento de interfases en deshidratación de petróleo.

El uso de estos aductos confiere a las operaciones de disolución de depósitos calcáreos y demás, un importante grado de seguridad, tanto personal como ambiental, en desobstrucción de tuberías industriales, intercambiadores de calor, calderas y generadores de vapor, así como también en operaciones de estimulación ácida de pozos inyectoros de agua y en operaciones relacionadas con la recuperación secundaria de petróleo.

Si bien la utilización de aductos urea-ácido, registra aplicaciones previas, la novedad consiste en el empleo de aductos urea - fluoruro hidrógeno de amonio, sólo o en conjunto con los compuestos urea-fosfonato, con una doble acción, a saber, protección de la superficie metálica e inhibidor de la incrustación, y disolución de compuestos silíceos tales como óxidos de silicio y silicoaluminatos.

Los fosfonatos, que en muchos casos se hidrolizan en medio ácido, resultan estables frente a los aductos urea-ácido, manteniendo un equilibrio adecuado cuando entran en combinación para formar fosfonoamidatos. Estos complejos son adsorbidos por el hierro y

aleaciones formando una capa mono molecular de estructura cerrada, que actúa como una barrera a los protones. Otra parte del fosfonato combinado se revierte al elevarse el pH, actuando como inhibidor de incrustaciones.

Las combinaciones obtenidas por la reacción de urea con ácidos inorgánicos, orgánicos y ácidos fosfónicos, ya sea aminados, o no, resultan de gran utilidad para las operaciones de limpieza ácida, operaciones de acidificación de pozos inyectores de agua y otros, en recuperación secundaria de petróleo, dado que cubren los cuatro puntos críticos:

- proveen la acidez necesaria para la disolución sales insolubles de calcio, magnesio, estroncio y bario;
- provee la protección anticorrosiva del ácido sobre los metales, y
- evita la re precipitación de los metales alcalinotérreos antes mencionados.
- En combinación con fluorohidrógeno de amonio, disuelven compuestos silíceos.

Arte Previo

El Arte Previo se sustenta en la siguiente documentación bibliográfica:

- Adsorption of Phosphoramidates on iron, 1966 – J.E. Berger and E. Wittmar, *The Journal of Physical Chemistry, Volume 70, number 4*, April 1968 pp 1025, 1030
“Urylene diphosphonates”.
- A general method for the synthesis of α -ureidophosphonates and related structures”
G.H. Birem. *J. Org. Chem.* 39 (1974), 209.

- “Inhibitory effects of cyclic ureido compounds and phosphonates on cathodic reactions on the surface of steels in saturated Ca (OH) 2 solutions”, Nakayama Norio, Journal Nippon Kagakkai Koen Yokoshu, Vol 75 Th; pp 187 (1998).
- “Iron III-phosphonate complexes” B.C. Barja, J. Herszage, M. dos Santos Alfonso. *Polyhedron* 20 (2001), 1821.
- “Coordination abilities of substituted β -aminophosphonates towards Cu⁺⁺ and Zn⁺⁺ ions”. E. Gumienna-Kontecka *et al Inorganic Chimica Acta* 357 (2004), 1632.
- “Synthesis of homo and hetero metal-phosphonate frameworks from bi-functional aminomethyl phosphonic acid” C.R. Samanuma, E.N. Zamora, J.L. Montchamp, A.F. Richards, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008), 1462
- US 4402852 titulada *Non corrosive urea-sulfuric acid compositions* (Composición no corrosivas de ácido ureo-sulfúrico);
- US 4466893 titulada *Composition and method of acidizing or fracturing a subterranean formation* (Composición y método de acidificación o fracturado de una formación subterránea) ;
- US 4589925 titulada *Methods for hydrolyzing polysaccharides and compositions useful therein* (Métodos y Composiciones usadas para hidrolizar polisacáridos).
- US 4673522 titulada *Composition for removing cementitious material from a surface and associated methods* (Composición y métodos asociados para remover material cementicio de una superficie).
- US 5616151 titulada *Method for adjusting pH in textile processing solutions with urea hydrochloride salt* (Método para ajustar el pH en soluciones con sal ureo clorhídrica en procesamientos textiles;

- US 5672279 titulada *Method for using urea hydrochloride* (Método para usar urea hidrociorhídrica);
- US 6340660 titulada *Urea hydrochloride stabilized solvent for cleaning stainless steel and aluminum* (Solvente estabilizado ureo clorhídrico para limpiar acero inoxidable y aluminio);
- US 7022648 titulada *Plant seeds treated with N,N¹-substituted ureas* (preparan derivados sustituidos de urea y aductos)
- US 7029553 titulada *Urea sulfate and urea hydrochloride in paper and pulp processing* (Sulfato de urea y urea hidrociorídrica en el proceso de papel y pulpa)
- US 7938912 titulada *Composition for removing cementitious material from a surface and associated methods* (Composición y métodos asociados para remover material cementicio de una superficie);
- US 8163102 titulada *Composition for removing cementitious material from a surface and associated methods* (Composición y métodos asociados para remover material cementicio de una superficie).

La desincrustación ácida de superficies metálicas acarrea múltiples inconvenientes, tanto desde el punto de vista metalúrgico como desde la seguridad, tanto personal como ambiental. Pero cuando se trata de operaciones relacionadas con intervenciones de acidificación de pozos Inyectores de agua en operaciones relacionadas con la recuperación secundaria de petróleo, se agrega un problema, que es el de la reprecipitación de sales de calcio, magnesio, bario y estroncio, provenientes de las salmueras del medio.

El problema de la utilización de ácidos, su corrosividad e inconvenientes acarreados por la emanación de vapores, salpicaduras, ha sido resuelto mayoritariamente por la introducción de aductos de urea ya sea en forma de cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos o de ácidos orgánicos, como fórmico, acético, propiónico, etc.

Se ha realizado una revisión de las patentes existentes en uso de los aductos para distintas operaciones, que demuestra un modo generalizado de limpiezas calcáreas, pero que en ningún modo incluyen la novedad propuesta por la presente invención.

En 1983, Young registra la patente US 4402852, en la que utiliza una combinación de urea- ácido Sulfúrico, acompañada de alquiltiureas, como inhibidores de corrosión, para tratamiento de aceros al carbono.

En 1984, Walter R. Dill, registra la patente US 4466893, donde combina ácidos tales como clorhídrico, fluorhídrico y fórmico con urea, además de gomas espesantes para aumentar la adhesividad en las paredes, para ser utilizados en la fracturación y acidificación de formaciones subterráneas.

En 1986, Donald C, Young, en la patente US 4589923, vuelve a utilizar las composiciones de sulfato de urea, acompañadas de tensioactivos y solventes no polares para eliminar materiales hidrolizables en operaciones de estimulación de pozos.

Posteriormente en 1987, registra la patente US 4673522, donde amplía la patente US 4589923, seleccionando solventes y tensioactivos para mejorar el rendimiento del producto.

En 1990, M. Delitzky, en la patente US 4894169, desarrolla un método para inhibir la precipitación de hierro en soluciones acuosas de urea, a partir del agregado de aductos del tipo nitrato, sulfato o fosfato y algunos inhibidores tales como ácidos policarboxílicos y fosfonatos.

RR Sargent, en 1993, registra en la patente US 5234466, donde utiliza el aducto urea sulfúrico para regular pH en procesos textiles. Posteriormente en 1997, el mismo inventor registra la patente US 5616151, donde repite el ajuste del pH en procesos textiles, utilizando el aducto de HCl – urea.

En 2002, Charles Gastgaber, obtiene la patente US 6340660, donde se utiliza el aducto HCl- urea, para la limpieza de aluminio y aceros inoxidable, formulando en conjunto con tensioactivos anfóteros y no iónicos, y derivados del butinodiol como inhibidores de corrosión.

Como complemento al uso de inhibidores de ácido, Duane S. Treybig, en el año 2003, obtiene su patente US 6540943, donde menciona para limpiezas químicas industriales, sales de amonio cuaternario, del tipo cloruro de alquipiridin benzil amonio, compuestos azufrados como el 2-mercaptoetanol, estos productos son utilizados en mezclas de ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico, clorhídrico y fosfónicos.

HA Ketelson, registra en 2006 la patente US 7018975 el uso de urea fosfatos para limpieza de superficies, acompañado de tensioactivos.

En el año 2006, MS Williams, obtiene la patente US 7029553, donde se divulga la utilización de los aductos de urea con HCl y sulfúrico, en el proceso de fabricación de papel.

En 2006 Frank William Dean, presenta el método para obtener derivados sustituidos de urea y aductos del ácido fórmico y acético.

Asimismo JJ Netherton, en el año 2009 registra la patente US 7534754 y posteriormente, en el año 2010, la patente US 7658805, donde se divulga una preparación a base de urea-HCl, surfactantes y éteres de glicol, destinada fundamentalmente a limpiar concreto.

Asimismo John Mac Donald, en el año 2011, registra la patente US 7938912, donde utiliza el aducto de urea y ácido clorhídrico, acompañado de un cloruro de ceto amina, un alcohol etoxilado y una cetona. El mencionado producto es utilizado para remoción de materiales cementicios calcáreos.

El mismo autor, en 2012, registra la patente US 8163102 de composición similar, destinada fundamentalmente a la fracturación de pozos petroleros o gasíferos y otras operaciones vinculadas.

Lo único que presentan las patentes en común es la utilización de los aductos de ácido inorgánicos, orgánicos y urea, mejorando el rendimiento con tensioactivos, y el perfil con inhibidores de corrosión en medio ácido. Pero en ningún caso utilizan derivados del ácido fosfónico para lograr un efecto dual de inhibidores de la corrosión en medio ácido y la

precipitación de metales alcalinotérreos. Debido a que los fosfonatos son inestables a largo plazo, en soluciones extremadamente ácidas, se atenúa la hidrólisis de los mismos, cuando se encuentra urea y derivados, presentes.

Como parte del Arte Previo se cita la solicitud de patente de invención de Argentina P20130101915 del mismo titular de la presente solicitud. Allí se describe una invención que también se refiere a UNA COMPOSICION PARA DISOLVER CARBONATOS DE CALCIO Y MAGNESIO, SULFATO DE CALCIO, OXIDOS DE HIERRO, SULFUROS METALICOS Y ENSUCIAMIENTO RELACIONADO, EN OPERACIONES DE ACIDIFICACION DE POZOS INYECTORES DE AGUA Y OTROS EN RECUPERACION SECUNDARIA DE PETROLEO, especialmente apta para ser aplicada en operaciones de disolución de depósitos calcáreos y también en la desobstrucción de tuberías industriales, intercambiadores de calor, calderas y generadores de vapor, así como en operaciones de estimulación ácida de pozos inyectores de agua, y en operaciones relacionadas con la recuperación secundaria de petróleo, siendo su función la de disolver depósitos de sales insolubles de calcio, magnesio, estroncio y bario, brindando protección anticorrosiva a los metales expuestos y evitando la re precipitación de las sales disueltas, ante una variación del pH, o sobresaturación, por la contaminación con salmueras.

En esta invención anterior se reivindica la condición de que se utiliza fosfonoderivados de urea, (como retardadores de la corrosión ácida), para evitar la redeposición de sales de calcio, magnesio, estroncio y bario, (cuando por dilución o consumo del ácido, se eleve el pH), en conjunto con aductos de urea y ácidos inorgánicos, tales como hidrocloreuro de urea, sulfato de mono y di urea, fosfatos, y nitratos.

Posteriormente, los mismos inventores solicitan una nueva patente en Argentina, solicitud P2015010 que es recibida como solicitud P20150103180 que también se refiere a UNA COMPOSICION PARA DISOLVER CARBONATOS DE CALCIO Y MAGNESIO, SULFATO DE CALCIO, OXIDOS DE HIERRO, SULFUROS METALICOS Y ENSUCIAMIENTO RELACIONADO, EN OPERACIONES DE ACIDIFICACION DE POZOS INYECTORES DE AGUA Y OTROS EN RECUPERACION SECUNDARIA DE PETROLEO, especialmente apta para ser aplicada en operaciones de disolución de depósitos calcáreos y también en la desobstrucción de tuberías industriales, intercambiadores de calor, calderas y generadores de vapor, así como en operaciones de estimulación ácida de pozos inyectores de agua, y en operaciones relacionadas con la recuperación secundaria de petróleo, siendo su función la de disolver depósitos de sales insolubles de calcio, magnesio, estroncio y bario, brindando protección anticorrosiva a los metales expuestos y evitando la re precipitación de las sales disueltas, ante una variación del pH, o sobresaturación, por la contaminación con salmueras.

En este caso la novedad radica en que entre los aductos de urea y ácidos inorgánicos y orgánicos, se incluyen formiatos, acetatos y propionatos de urea.

En este caso, ninguna de las reivindicaciones de las solicitudes mencionadas son aptas para tratar deposiciones silíceas, que se resuelve eficazmente con la incorporación de fluoruro hidrógeno de amonio y/o fosfonoderivados de la urea, como disolvente de los compuestos mencionados.

Se destaca entonces que ninguno de los antecedentes mencionados, enseñan o incluyen el uso del fluoruro hidrógeno de amonio.

Descripción de la invención

El presente invento propone la formulación de aductos de ácidos con urea, tales como hidrocloruros, sulfatos de mono y diurea, fosfatos, fluoruros, nitratos, formiatos, acetatos y propionatos, en conjunto con derivados uréicos de **fosfonatos**, tales como ATMP (ácido amino trimetilen fosfónico), HEDP (ácido hidroxietilen difosfónico), DTPMP (ácido dietilentriamino pentametilen fosfónico), HEMPA (ácido hexametilendiamino tertametilen fosfónico), PBTC (ácido fósforo butano tri carboxílico), HDTMP (ácido hexametilendiamina tetrametilen fosfónico), EDTMP (ácido etilendiamino tetrametilen fosfónico), para obtener una composición destinada a disolver depósitos de sales insolubles de calcio, magnesio, estroncio y bario, brindando protección anticorrosiva a los metales expuestos y evitando la reprecipitación de las sales disueltas, ante una variación del pH, o sobresaturación, por la contaminación con salmueras. El agregado de fluoruro hidrógeno de amonio al derivado ureico de fosfonatos permite la disolución de compuestos silíceos tales como óxido de silicio y silicoaluminatos tipo montmorillonita.

Está demostrado que los derivados uréicos de los fosfonatos, son activos frente a los metales, formando complejos estables en medio ácido.

En 1965, Berger y Wittner, demuestran que los derivados, denominados fosfonoamidatos, son adsorbidos por la superficie del hierro y aleaciones.

Birem GH en 1974, aporta información sobre las reacciones de formación de complejos ureidofosfonatos. Barja BC en 2001 y Gumienna-Kontecka et al, en 2004, contribuyeron a determinar la acción de los derivados uréicos de fosfonatos en la formación de complejos metálicos.

Samaruna CR en 2008, aporta información en el mismo sentido determinando la estructura de los distintos complejos.

Los antecedentes científicos de la interacción de compuestos derivados de urea y ácidos fosfónicos nos ha llevado a incluirlos en las formulaciones conjuntas con los aductos urea-ácidos y probar los beneficios que reporta para solucionar los inconvenientes en las operaciones de limpieza química y acidificaciones antes mencionadas.

Todas las patentes revisadas, constituyen un antecedente exclusivo del uso y obtención de los aductos urea-ácido, aportando un beneficio operacional y ambiental, pero salvo alguna mención indirecta, ninguna incluye los compuestos de urea-ácidos fosfónicos, con la función dual, de inhibidor de corrosión de ácidos y antiprecipitante de sales de calcio, magnesio, estroncio y bario.

Los ensayos de laboratorio, nos han demostrado que frente a concentraciones similares de aductos urea-ácido, el agregado de los fosfonatos, que han reaccionado previamente con urea, cuya concentración oscila entre un 2.5 y un 15.0%, los cupones ASTM, sometidos a ensayo, han presentado una protección de la corrosión hasta un 98.2 %

Con respecto a la inhibición de incrustaciones, los ensayos de laboratorio demuestran en la MIC (mínima concentración de Inhibidor), eficiencia a partir de soluciones al 0.5%.

Por otra parte, se verifica que el uso de los aductos con fluoruro hidrógeno de amonio, disuelven más del 70 % de muestras de óxido de silicio y mas del 80% un sílicoaluminato del tipo motmorillonita de fórmula general $(\underline{\text{Na}}, \underline{\text{Ca}})_{0,3}(\underline{\text{Al}}, \underline{\text{Mg}})_2 \underline{\text{Si}}_4 \underline{\text{O}}_{10}(\underline{\text{OH}})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

En este caso también se aprecia una clara mejora en cuanto a la acción que provee el uso del fluoruro hidrógeno de amonio junto al ácido clorhídrico respecto al ácido clorhídrico solamente.

Objeto Principal

Se destaca entonces que es objeto principal de la presente invención, una composición que consiste en la mezcla de un aducto urea-ácido, líquido, con un fosfonato, previamente combinado con urea, para formar un fosfonoureido, y la combinación de urea, fosfonato y fluorurohidrógeno de amonio , que confieren una protección anticorrosiva de los metales presentes en el sistema y antiprecipitante de sales insoluble de calcio, magnesio, estroncio y bario.

En el caso de la combinación de urea, fosfonato y fluorohidrógeno de amonio, se agrega el poder disolvente de compuestos silíceos.

Comprende la presente invención la mezcla de los componentes obtenidos dentro del siguiente esquema:

Urea técnica, que reacciona cuando se disuelve y reacciona en

Ácido clorhídrico (35%) o

Acido fluorhídrico (65%) o

Acido sulfúrico (98%) o

Acido fosfórico (85%) o

Acido nítrico (65%) o

Acido Fòrmico (98%) o

Acido acético (98%) o

Acido propiònico (98%)

En una relación molar urea-ácido que oscila de 1:1 a 5:1

Urea técnica, que reacciona cuando se disuelve en

ATMP. Ácido amino tris metilen fosfónico (50%) o

HEDP, Acido hidroxietan difosfónico (60%) o

EDTMP, Acido etilendiamino tetrametilen fosfónico (50%) o

DTPMP, Acido dietilentriamino penta metilen fosfónico (55%) o

HDTMP, Acido hexametilendiamino tetra metilen fosfónico (60%) o

HEMPA, Acido hidroxietilamina bis metilen fosfónico (60%) o

PBTC, Acido fósforo butano tricarboxílico (50%)

Se define una composición que comprende:

Urea combinada con un ácido inorgánico u orgánico formador del aducto y un ácido fosfónico que le confiere protección anticorrosiva e inhibición de la precipitación de metales alcalinotérreos.

(1) Urea combinada con ácido clorhídrico, en una relación molar 0.5: 1.0 a 5.0:1.0, para formar el aducto;

- La combinación anterior (1) con el agregado de ATMP en una relación molar de 1,0 : 1.0 a 50.0:0.1;

- La combinación anterior (1) con el agregado de HEDP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1.
- La combinación anterior (1) con el agregado de ETDMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.00.1;
- La combinación anterior (1) con el agregado de DTPMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (1) con el agregado de HDTMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0: 0.1;
- La combinación anterior (1) con el agregado de HEMPA en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (1) con el agregado de PBTC en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1; y de fluoruro hidrogeno de amonio en relación 0.1 a 4 Molar respecto a la solución final.
- La combinación anterior (1) con el agregado de ATMP en una relación molar de 1,0:1.0 a 50.0:0.1; y de fluoruro hidrogeno de amonio en relación 0.1 a 4 Molar respecto a la solución final.
- La combinación anterior (1) con el agregado de HEDP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1. y de fluoruro hidrogeno de amonio en relación 0.1 a 4 Molar respecto a la solución final.
- La combinación anterior (1) con el agregado de ETDMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.00.1; y de fluoruro hidrogeno de amonio en relación 0.1 a 4 Molar respecto a la solución final.

- La combinación anterior (1) con el agregado de DTPMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1; y de fluoruro hidrogeno de amonio en relación 0.1 a 4 Molar respecto a la solución final.
- La combinación anterior (1) con el agregado de HDTMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0: 0.1; y de fluoruro hidrogeno de amonio en relación 0.1 a 4 Molar respecto a la solución final.
- La combinación anterior (1) con el agregado de HEMPA en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1; y de fluoruro hidrogeno de amonio en relación 0.1 a 4 Molar respecto a la solución final.
- La combinación anterior (1) con el agregado de PBTC relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1; y de fluoruro hidrogeno de amonio en relación 0.1 a 4 Molar respecto a la solución final.

(2) Urea combinada con ácido fosfórico, en la relación molar 1.0:1.0 a 5.0:1.0, para formar el aducto.

- La combinación anterior (2) con el agregado de ATMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de HEDP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de ETDMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de DTPMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;

- La combinación anterior (2) con el agregado de HDTMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de PBTC en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;

(3) Urea combinada con ácido sulfúrico en la relación molar de 0.5:1.0 a 5.0:1.0, para formar el aducto.

- La combinación anterior (3) con el agregado de ATMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (3) con el agregado de HEDP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (3) con el agregado de ETDMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (3) con el agregado de DTPMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (3) con el agregado de HDTMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (3) con el agregado de HEMPA en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (3) con el agregado de PBTC en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1

(4) Urea combinada con ácido nítrico en una relación molar de 0.5:1.0 a 5.0:1.0 para formar el aducto.

- La combinación anterior (4) con el agregado de ATMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1.
- La combinación anterior (4) con el agregado de HEDP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1.
- La combinación anterior (4) con el agregado de ETDMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1.
- La combinación anterior (4) con el agregado de DTPMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1.
- La combinación anterior (4) con el agregado de HDTMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1.
- La combinación anterior (4) con el agregado de HEMPA en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1.
- La combinación anterior (4) con el agregado de PBTC en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1

(5) Urea combinada con ácido fórmico, en la relación molar 1.0:1.0 a 5.0:1.0, para formar el aducto.

- La combinación anterior (2) con el agregado de ATMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de HEDP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de ETDMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;

- La combinación anterior (2) con el agregado de DTPMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de HDTMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de PBTC en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;

(6) Urea combinada con ácido acético, en la relación molar 1.0:1.0 a 5.0:1.0, para formar el aducto.

- La combinación anterior (2) con el agregado de ATMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de HEDP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de ETDMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de DTPMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de HDTMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de PBTC en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;

(7) Urea combinada con ácido propiónico, en la relación molar 1.0:1.0 a 5.0:1.0, para formar el aducto.

- La combinación anterior (2) con el agregado de ATMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de HEDP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de ETDMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de DTPMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de HDTMP en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;
- La combinación anterior (2) con el agregado de PBTC en una relación molar de 1.0:1.0 a 50.0:0.1;

Ejemplo de Realización

Para concretar las ventajas someramente mencionadas en la descripción de esta invención, se citan a continuación un Ejemplo de realización, el cual no debe ser tomado como limitativo del alcance de protección de la presente invención.

1) Preparación de un aducto urea-ácido inorgánico, un aducto urea-ácido orgánico y un fosfonoderivado

- a) - En un vaso de precipitado de 1500 ml, se agregan sobre 608 gramos de solución de ácido clorhídrico, 30 % p/p (5 moles), 300 gramos de urea técnica (5 moles), en forma lenta, a razón de 2.0 gramos/minuto, ayudado por un agitador magnético a

60-100 rpm.

La emisión de vapores de la solución ácida, debe detenerse, cuando se agregue un 30 % de la urea. La temperatura no deberá superar los 40°C. cuando se disuelve totalmente la urea, se ajusta con agua destilada a 1000 gramos.

Esta solución será denominada ADUCTO HCl-UREA, con una concentración estimada del 48.0 % p/p.

b) En un vaso de precipitado de 1500 ml se agrega 220 gramos de urea técnica sobre 440 gs. de ácido acético al 98%. La relación molar es 2:1. El agregado es lento a razón de 5 gr./minuto, ayudado por un agitador magnético a 60-100 ppm.

La temperatura no debe superar los 40 °C. Una vez disuelto se completa a 1000 gramos con agua destilada.

Esta solución será denominada ADUCTO ACIDO ACETICO-UREA con una concentración estimada de 50%.

c) - En un vaso de precipitado de 1500 ml, sobre 540 gramos de una solución de ácido 2-fosfonobutano- 1, 2, 3 tricarboxílico, 50% (1 mol), agregar lentamente 300 gramos de urea técnica (5 moles), manteniendo las condiciones de la preparación anterior.

Una vez estabilizada la solución, se ajusta a 1000 gramos con agua destilada.

Esta solución será denominada FOSFONODERIVADO PBTC-UREA, con una concentración final estimada en 64.5 % p/p.

2) Ensayo de inhibición de corrosión en medio ácido

El ensayo consiste en tratar unos cilindros de acero 1010 de 12 mm de diámetro y 30 mm de altura, con 500 ml de la solución a ensayar en dos opciones: 24 hs a 20 °C y 24 hs a 50 °C, determinando pérdida de peso (%) y velocidad de corrosión (mpy).

El objeto del ensayo es verificar el efecto inhibitorio de la corrosión en medio ácido del aducto con el fosfonoderivado de urea.

2) a) Las soluciones a ensayar contienen 830 grs. del ADUCTO HCl-UREA, con cantidades crecientes del FOSFONODERIVADO PBTC-UREA, 10, 25, 50, 75, 100 y 150 grs., completando la diferencia con agua, conteniendo la solución final una concentración de ácido del 18% expresada como ácido clorhídrico.

Resultados obtenidos

PRODUCTOS	% PÉRDIDA DE PESO (24hs - 20 °C)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (24hs - 20 °C)	% PÉRDIDA DE PESO (24hs - 50 °C)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (24hs - 50 °C)
HCl 18%	2.10%	2.75	16.35%	21.35
ADUCTO S/ADITIVOS	0.75%	0.98	7.05%	9.16
ADUCTO PBTC- UREA 1.0%	0.68%	0.88	6.75%	8.77
ADUCTO PBTC- UREA 2,5%	0.65%	0.84	6.02%	7.82
ADUCTO PBTC- UREA 5.0%	0.40%	0.52	4.30%	5.59
ADUCTO PBTC-	0.32%	0.41	3.30%	4.29

UREA 7.5%				
ADUCTO PBTC- UREA 10.0%	0.15%	0.19	3.15%	4.09
ADUCTO PBTC- UREA 15.0%	0.08%	0.10	1.80%	2.34

2) b) Las soluciones a ensayar contienen 500 grs. De ADUCTO ACIDO ACÉTICO-UREA, con cantidades crecientes de FOSFONODERIVADO PBTC-UREA, 10, 25, 50, 75, 100, 150 grs., completando la diferencia con agua destilada, conteniendo la solución final una concentración de ácido de 25% expresada como ácido acético.

Resultados obtenidos

PRODUCTOS	% PÉRDIDA DE PESO (24hs - 20 °C)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (24hs - 20 °C)	% PÉRDIDA DE PESO (24hs - 50 °C)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (24hs - 50 °C)

3) Preparación de un aducto ácido sulfúrico-urea

En un vaso de precipitado de 1500 ml, provisto de un agitador magnético que gira entre 60 y 100 rpm, se agregan sobre 502.90 gramos (4 moles) de ácido sulfúrico 78.0 %, a 40-45 °C, 480.0 gr de urea (8 moles), a razón 10 gramos/minuto.

Cuando se completa la disolución, se deja enfriar a 20 °C y se verifica que no se haya precipitado ni cristalizado y se ajusta el peso con agua destilada hasta 1000 gramos. El obtenido se denominará ADUCTO $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-UREA}$.

4) Ensayo de inhibición de precipitación de sulfato de calcio en una salmuera de formación.

El ensayo se realiza utilizando una salmuera artificial, formada por partes iguales de solución aniónica y solución catiónica, cuya composición es la siguiente:

Solución Aniónica

Bicarbonato de sodio	1.98g/l
Sulfato de sodio	13.42g/l
Cloruro de sodio	10.28 g/l

Solución Catiónica

Cloruro de calcio	11.28g/l
Cloruro de magnesio hexahidrato	9.81g/l
Cloruro de sodio	10.28 g/l

Objetivo del ensayo: determinar Calcio remanente por titulación complejo métrica (EDTA, Indicador murexida) en salmuera artificial (*), con el agregado de distintas proporciones de aducto con y sin fosfonoderivados.

Las muestras analizadas son las siguientes:

a- blanco (salmuera sin agregados)

b- salmuera con el agregado del aducto del ejemplo 3), b1 10%, b2 25%, b3 40%

c-salmuera con el agregado del aducto del ejemplo 3), que a su vez contiene 10% del fosfonoderivado del ejemplo 2b. c1 10%, c2 25%, c3 40%. La técnica utilizada consistió en mezclar las soluciones con el aducto en probetas de 250 cm³, a una temperatura de 20 °C, dejando estacionado durante 12 hs. Transcurrido ese tiempo se toma una muestra del sobrenadante y se titula.

Los resultados se expresan como miligramos de Calcio (Ca⁺⁺)/l de solución. Los resultados se interpretan como porcentaje de calcio retenido. Los valores similares a los originales demuestran eficiencia en la inhibición de la precipitación.

MUESTRA	Blanco	b1	b2	b3	c1	c2	c3
mg Ca⁺⁺/lt	2050	1510	1015	510	1878	1890	1985
% de retención	—	73.66	49.52	24.88	91.61	92.12	96.83
% de precipitación	—	26.34	50.48	75.12	8.39	7.88	3.17

(*) La salmuera artificial simula la salmuera presente en las aguas de formación, de los distintos perfiles de roca, en la explotación petrolera.

5) Preparación de un aducto urea-ácido inorgánico, y un fosfonoderivado neutralizado combinado con fluoruro hidrogeno de amonio.

5 a) - En un vaso de precipitado de 1500 ml, se agregan sobre 473 gramos de solución de ácido clorhídrico, 30 % p/p (3,9 moles), 234 gramos de urea técnica (3.9 moles), en forma lenta, a razón de 2.0 gramos/minuto, ayudado por un agitador magnético a 60-100 rpm.

La emisión de vapores de la solución ácida, debe detenerse, cuando se agregue un 30 % de la urea. La temperatura no deberá superar los 40°C. cuando se disuelve totalmente la urea, se ajusta con agua destilada a 1000 gramos. Esta solución será denominada ADUCTO HCl-UREA, con una concentración estimada del 33.0 % p/p.

5 b) - En un vaso de precipitado de 1500 ml, sobre 500 gramos de una solución de Acido 2-fosfonobutano- 1, 2, 3 tricarboxílico, 50% (0.92 mol), agregar lentamente 300 gramos de urea técnica (5 moles), ajustar a pH 7,0 y agregar 200 gramos de fluorohidrógeno de amonio (3.5 moles) manteniendo las condiciones de la preparación anterior. Esta solución será denominada FOSFONODERIVADO PBTC-UREA – FLUOROHIDROGENO DE AMONIO, con una concentración final estimada en 75.0 % p/p.

5 c) Ensayo de inhibición de corrosión en medio ácido

El ensayo consiste en tratar unos cilindros de acero 1010 de 12 mm de diámetro y 30 mm de altura, con 500 ml de la solución a ensayar en dos opciones: 24 hs a 20 °C y 24 hs a 50 °C, determinando pérdida de peso (%) y velocidad de corrosión (mpy).. El objeto del ensayo es verificar el efecto inhibitorio de la corrosión en medio ácido del aducto con el fosfonoderivado de urea / fluorohidrogeno de amonio.

2) a) Las soluciones a ensayar contienen 850 grs. del ADUCTO HCl-UREA, con cantidades crecientes del FOSFONODERIVADO PBTC -UREA – FLUOROHIDROGENO DE AMONIO

10, 25, 50, 75, 100 y 150 grs., completando la diferencia con agua, conteniendo la solución final una concentración de ácido del 12 % expresada como ácido clorhídrico.

Resultados obtenidos (*)

PRODUCTOS	% PÉRDIDA DE PESO (24hs - 20°C)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN mpy (24hs - 20 °C)	% PÉRDIDA DE PESO (24hs - 50°C)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN mpy (24hs - 50 °C)
HCl 12% + Hidrogeno fluoruro de amonio 3%	0.567	211	5.093	1894
ADUCTO / FOSFONODERIVADO PBTC -UREA – FLUOROHIDROGENO DE AMONIO 15.0%	0.002	1	0.018	7
HCl 12% + Hidrogeno fluoruro de amonio 2%	0.484	180	4	1625
ADUCTO / FOSFONODERIVADO PBTC -UREA – FLUOROHIDROGENO DE AMONIO 10.0%	0.0023	0.85	0.016	6.0
HCl 12% + Hidrogeno fluoruro de amonio 1.5 %	0.364	137	3.239	1202
ADUCTO / FOSFONODERIVADO PBTC -UREA – FLUOROHIDROGENO DE AMONIO 7.5%	0.0019	0.72	0.014	5.1
HCl 12% + Hidrogeno fluoruro de amonio 1.0 %	0.341	127	2.996	1114
ADUCTO / FOSFONODERIVADO PBTC -UREA – FLUOROHIDROGENO DE AMONIO 5.0 %	0.0017	0.62	0.012	4.4
HCl 12% + Hidrogeno fluoruro de amonio 0.5 %	0.306	114	2.635	980
ADUCTO / FOSFONODERIVADO PBTC -UREA –	0.0014	0.52	0.009	3.5

FLUOROHIDROGENO DE AMONIO 2,5%				
HCl 12% + Hidrogeno fluoruro de amonio 0.2 %	0.301	112	2.561	952
ADUCTO / FOSFONODERIVADO PBTC -UREA – FLUOROHIDROGENO DE AMONIO 1.0%	0.008	0.30	0.006	2.3

() Las concentraciones ensayadas son usualmente utilizadas en el tratamiento de incrustaciones que incluyen compuestos silíceos, en la industria petrolera.*

En los ejemplos presentados, se describe la técnica de preparación de los dos aductos ácido-urea utilizables normalmente, por su precio bajo, apto para operaciones de gran volumen.

También se describe la obtención del fosfonoderivado, y los efectos de la incorporación del mismo, en las formulaciones de los aductos ácido-urea en la protección de la corrosión y la inhibición de precipitación de sales insolubles de metales alcalinotérreos. Adicionalmente, se describe la obtención del fosfonoderivado neutralizado con el agregado de fluorohidrogeno de amonio y los efectos de la incorporación del mismo en las formulaciones de los aductos ácido-urea en la protección de la corrosión.

Si bien los ejemplos, presentan pruebas realizadas en laboratorio, son perfectamente ampliables a la producción industrial y a las aplicaciones en operaciones petroleras.