

**COMPOSICIONES TERMALMENTE ESTABLES E INHIBIDORAS DE
RESIDUOS**

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones
5 poliméricas termalmente estables e inhibidoras de residuos y
a su uso. Las composiciones poliméricas e inhibidoras de
residuos de la presente invención son particularmente
adecuadas para aplicaciones de alta presión o alta
temperatura.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los polímeros inhibidores de residuos son frecuentes en
el uso de aplicaciones para el tratamiento del agua y campos
de petróleo para minimizar y/o prevenir la sedimentación de
15 residuos. La sedimentación de residuos puede ocurrir en el
transporte de mezclas acuosas y en formaciones rocosas
subterráneas debido a la presencia de cationes de metal
alcalinotérreo que contienen agua, tales como el calcio, el
bario, el estroncio y similares, así como la presencia de
20 aniones como el fosfato, sulfatos, carbonatos, silicatos y
similares. Cuando estos iones están en concentraciones
suficientes, puede formarse un precipitado que se acumula en
las superficies interiores de los conductos utilizados para
el transporte o en las formaciones rocosas subterráneas, que
25 restringen el flujo de los medios en cuestión, por ejemplo,
de agua o aceite.

En las aplicaciones de campos petrolíferos, los residuos que se forman comúnmente incluyen sulfatos de calcio, sulfato de bario y/o residuos de carbonato de calcio que generalmente se forman en las aguas dulces o salmueras utilizadas en la estimulación de pozos como resultado de las concentraciones incrementadas de estos iones particulares, presiones y temperaturas. Además, el fosfato de calcio puede formarse en presencia de fosfatos comúnmente utilizados 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 rocosas, así como causar otros problemas. En muchos casos, la primera advertencia de la existencia de sedimentación de residuos significativa puede provocar una disminución en el rendimiento del pozo. En estos casos, las técnicas de remoción de los residuos pueden ser necesarias y como resultado, se requiere un costo potencialmente sustancial, incluyendo el tiempo de inactividad, para la reparación como resultado de la acumulación de residuos.

Los materiales que inhiben los residuos comúnmente se aplican a las formaciones de roca por medio de un tratamiento de compresión antes de la producción. En estas aplicaciones, se añade una forma relativamente concentrada del inhibidor de residuos. Utilizando el método, el inhibidor de residuos se bombea hacia una zona productora de agua y se une a la formación por medio de la adsorción química o la precipitación activada con la temperatura. Cuando el pozo se

vuelve a poner en producción, el inhibidor de residuos sale de la roca de formación para proporcionar la inhibición de residuos.

La inyección capilar es otro método para suministrar
5 materiales inhibidores de residuos. En la inyección capilar, una forma relativamente concentrada de la composición inhibidora de residuos se bombea continuamente en el pozo durante la producción.

Debido a los cambios en los patrones de uso y
10 disponibilidad de energía, la exploración y producción se producen a profundidades cada vez mayores y como resultado, los productos químicos utilizados para mejorar la producción de petróleo y gas se someten a temperaturas crecientes (es decir, de 150°C a 230°C) y a presiones (es decir, de 25,000 a
15 30,000 psi), que se conocen generalmente como una función de la profundidad del pozo. Muchas de las composiciones comúnmente usadas como inhibidores de residuos tienen un pH ácido y son inestables bajo condiciones de alta temperatura y presión. Bajo tales condiciones, estas composiciones se
20 degradan y no realizan su función deseada como inhibidor de residuos.

Las publicaciones estadounidenses 2012/0118575 y
2005/0096233 se refieren a un procedimiento para evitar la
acumulación de residuos en un sistema acuoso mediante la
25 introducción de un polímero soluble en agua que comprende un monómero insaturado no ionizable, un ácido vinilsulfónico y

un ácido de estireno sulfónico. Mientras que los polímeros inhibidores de residuos solubles en agua que en su cadena principal comprenden un ácido sulfónico alifático (es decir, sulfonato de vinilo) demuestran una buena inhibición para la
5 formación de calcita y para el envejecimiento térmico con temperaturas moderadas a altas, dichos inhibidores demuestran una reducción dramática en su eficacia.

Existe la necesidad de una composición inhibidora de residuos que tenga una buena estabilidad térmica y que sea
10 útil para las aplicaciones de alta presión o alta temperatura.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

Un método para el tratamiento de la inhibición de
15 residuos en una operación que comprende un sistema de agua que a su vez comprende la etapa de introducir una composición acuosa inhibidora de residuos en el sistema de agua en el que la composición acuosa inhbidora de residuos comprende o consiste esencialmente en un copolímero de ácido
20 policarboxílico que comprende o consiste esencialmente en uno de los siguientes monómeros i) una o más ácidos monoetilenicamente insaturados y/o anhídridos y/o una de sus sales, preferiblemente, ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos y ii) un ácido de estireno sulfónico
25 y/o una de sus sales, preferiblemente ácido 4-estireno sulfónico.

En una modalidad del presente método descrito anteriormente, i) uno o más ácidos y/o anhídridos monoetilénicamente insaturados y/o una de sus sales están presentes en una cantidad de 50 a 98 por ciento en peso de los monómeros polimerizados y ii) estireno sulfónico y/o una de sus sales está presente en una cantidad de 2 a 50 por ciento en peso, en donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de los monómeros polimerizados.

En una modalidad del presente método descrito anteriormente, el copolímero de ácido policarboxílico es un copolímero que consiste en ácido acrílico y ácido 4-estirenosulfónico que tiene un peso molecular medio en peso de 1,000 a 50,000 Daltons.

En una modalidad del presente método descrito anteriormente, la composición acuosa inhibidora de acumulación de residuos se introduce mediante un tratamiento de compresión.

En otra modalidad del presente método descrito anteriormente, la composición acuosa inhibidora de acumulación de residuos se introduce mediante un tratamiento de inyección capilar.

La operación que comprende un sistema de agua es una caldera, un pozo de producción de petróleo y gas o un pozo geotérmico, preferiblemente la operación que comprende un sistema de agua es el drenaje por gravedad asistido por vapor (SAGD) o la acumulación de vapor.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, la composición inhibidora de acumulación de residuos comprende un copolímero de ácido policarboxílico que comprende o consta esencialmente en un producto de reacción de los siguientes monómeros: i) uno o más ácidos y/o anhídridos y/o sus sales etilénicamente insaturadas y ii) un ácido de estireno sulfónico y/o una de sus sales. Los polímeros de ácido policarboxílico y los métodos para polimerizarlos son bien conocidos; ver USP 5,294,686 y USP 6,001,940, ambos documentos incorporados por referencia en su totalidad. Se puede utilizar cualquier método de polimerización adecuado para fabricar los copolímeros de ácido policarboxílico de la presente invención, tales como el método de polimerización con radicales libres, polimerización en masa o dispersión acuosa, polimerización en solución o polimerización en emulsión.

La copolimerización de los comonómeros se puede llevar a cabo en presencia de iniciadores de polimerización, incluyendo y sin limitación, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, iniciadores azo, azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxidos orgánicos o inorgánicos, nitrato de amonio cerio, percloratos y similares. Los iniciadores de polimerización están generalmente en una cantidad de aproximadamente 0.01 a

aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros como lo aprecian los expertos en la técnica.

En algunas modalidades, el copolímero de ácido policarboxílico de la presente invención sólo tiene dos comonómeros (es decir, un ácido monoetilénicamente insaturado y ácido estirenosulfónico), en otras modalidades un copolímero puede tener, además de un ácido monoetilénicamente insaturado y ácido estirenosulfónico, uno o más comonómeros adicionales.

Los ácidos monoetilénicamente insaturados adecuados pueden ser monoácidos, diácidos 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, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido y las sales de metal alcalino y amonio de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados adecuados y los anhídridos de los ácidos cis-dicarboxílicos son, por ejemplo, el ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, 3,6-epoxi-1,2,3,6-anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, biciclo [2.2.2]-5-octeno-2,3-dicarboxílico, anhídrido 3-metil-1,2,6-tetrahidroftálico, anhídrido 2-metil-, 1,3,6-tetrahidroftálico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido citracónico y sus sales de metal alcalino y amonio. Otros ácidos monoetilénicamente insaturados adecuados incluyen ácido alilfosfónico, ácido

isopropenilfosfónico, ácido vinilfosfónico y sus sales de metal alcalino y amonio. Lo más preferible es uno o más ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados que son el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

5 Los copolímeros de ácido policarboxílico adecuados pueden comprender uno o más monómeros con ácidos monoetilénicamente insaturados y copolimerizados con uno o más monómeros sin ácido monoetilénicamente insaturados.

Los monómeros libres con ácidos monoetilénicamente
10 insaturados adecuados incluyen ésteres alquílicos C₁ a C₄ de ácidos acrílicos o metacrílicos tales como el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobutilo; ésteres hidroxialquílicos de ácidos
15 acrílicos o metacrílicos tales como el acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. Otros monómeros libres de ácidos monoetilénicamente insaturados son las acrilamidas y las acrilamidas sustituidas con alquilo,
20 incluyendo la acrilamida, metacrilamida, N-terciariabutilacrilamida, N-metilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida. Otros ejemplos de monómeros libres de ácidos monoetilénicamente insaturados incluyen el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alcohol alílico, metacrilato
25 de fosfoetilo, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilimidazol, acetato de vinilo y estireno.

Los comonómeros preferidos son un ácido maleico y acetato de vinilo, ácido acrílico y acetato de vinilo, ácido acrílico y N-butilacrilamida terciaria, ácido metacrílico y acetato de vinilo, ácido metacrílico y N-butilacrilamida terciaria, más preferiblemente ácido acrílico y ácido metacrílico de sólo los dos monómeros descritos anteriormente en el presente documento o comprenden los dos monómeros descritos y uno o más monómeros adicionales.

El ácido monoetilénicamente insaturado está presente en el copolímero en una cantidad igual o mayor a 50 por ciento en peso, preferiblemente igual o mayor a 60 por ciento en peso y más preferiblemente igual o mayor a 70 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros polimerizados. El ácido monoetilénicamente insaturado está presente en el copolímero en una cantidad igual o menor a 98 por ciento en peso, preferiblemente igual o menor a 90 por ciento en peso, y más preferiblemente igual o menor a 80 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros polimerizados.

Uno o más ácidos monoetilénicamente insaturados se polimeriza con un ácido de estireno sulfónico o su sal. Entre los ácidos de estireno sulfónicos (y sus sales), se utiliza preferiblemente el ácido 4-estireno sulfónico.

El ácido de estireno sulfónico está presente en el copolímero de ácido policarboxílico en una cantidad igual o mayor a 2 por ciento en peso, preferiblemente igual o mayor a 10 por ciento en peso y más preferiblemente igual o mayor a

20 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros polimerizados. El ácido de estireno sulfónico está presente en el copolímero de ácido policarboxílico en una cantidad igual o menor a 50 por ciento en peso, 5 preferiblemente igual o menor a 40 por ciento en peso y más preferiblemente igual o menor a 30 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros polimerizados.

Cuando el copolímero de ácido policarboxílico comprende unidades derivadas de ácidos policarboxílicos insaturados 10 (y/o sus sales) y/o ácido de estireno sulfónico (y/o sus sales), se utilizan preferiblemente las sales de sodio, potasio o amonio de dichos ácidos. Cuando está presente una o más sales, preferiblemente son iguales o menores a 30 por ciento en peso, más preferiblemente iguales o menores a 20 15 por ciento en peso, más preferiblemente iguales o menores a 15 por ciento en peso, más preferiblemente iguales o menores a 10 por ciento en peso, más preferiblemente iguales o menores a 5 por ciento en peso, más preferiblemente iguales o menores a 1 por ciento en peso basado en el peso total de los 20 monómeros polimerizados.

La solución acuosa de la presente invención comprende de 1 por ciento en peso a 50 por ciento en peso de copolímero de policarboxilato basado en el peso total de la solución acuosa. Preferentemente, el copolímero de ácido 25 policarboxílico está presente en la solución acuosa de la presente invención en una cantidad igual o mayor a 1 por ciento en peso, más preferiblemente igual o mayor a 5 por

ciento en peso e incluso más preferiblemente igual o mayor a 10 por ciento en peso basado en el peso total de la solución acuosa. Preferiblemente, el copolímero de ácido policarboxílico está presente en la solución acuosa de la presente invención en una cantidad igual o menor al 60 por ciento en peso, más preferiblemente igual o menor al 50 por ciento en peso e incluso más preferiblemente igual o menor a 20 por ciento en peso basado en el peso total de la solución acuosa.

Preferiblemente, el copolímero de ácido policarboxílico es un polímero de bajo peso molecular que tiene un peso molecular medio en peso igual o menor a 50,000. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del copolímero de ácido policarboxílico es igual o mayor a 1,000 Daltons, más preferiblemente igual o mayor a 1,000 Daltons, e incluso más preferiblemente igual o mayor a 5,000 Daltons. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del copolímero de ácido policarboxílico es igual o menor a 50,000 daltons en porcentaje en peso, más preferiblemente igual o menor a 40,000 Daltons e incluso más preferiblemente igual o menor a 30,000 Daltons.

Los experimentos se pueden llevar a cabo en un laboratorio para determinar una concentración inhibidora mínima y efectiva (MIC) que simplemente inhibe la formación de residuos orgánicos bajo condiciones de producción simulada. La capacidad del operador para determinar de forma rápida y precisa la cantidad de inhibidor de residuos en los

fluidos producidos y compararlo con los valores de CMI generados le permite decidir cuándo es necesario o deseable retirar el depósito o aumentar el nivel de adición de la parte superior para asegurar que no se produzcan daños en su
 5 depósito o equipo debido a la sedimentación de residuos orgánicos.

La CIM efectiva para un inhibidor de residuos sin desgaste térmico de la presente invención es igual o menor a 30 ppm, más preferiblemente igual o menor a 25 ppm y lo más
 10 preferiblemente igual o menor a 10 ppm. La concentración inhibidora mínima efectiva (MIC) para un inhibidor de con desgaste térmico a 200°C de la presente invención es igual o menor a 20 ppm, más preferiblemente igual o menor a 15 ppm y lo más preferiblemente igual o menor a 10 ppm.
 15 Preferiblemente, el inhibidor de residuos de la presente invención tiene un % de diferencia en MIC (MIC_Δ) entre y MIC_{aged} y MIC_{aged} @ 200°C igual o menor a 50%, preferiblemente igual o menor a 25%, preferiblemente igual o menor a 20% y, lo más preferiblemente, igual o menor al 15%, cuando

$$20 \quad \text{MIC}_{\Delta} = \frac{\text{MIC}_{\text{aged @ 200}^{\circ}\text{C}} - \text{MIC}_{\text{non-aged}}}{\text{MIC}_{\text{non-aged}}} \times 100$$

en donde MIC_Δ puede tener un número negativo, por ejemplo, el valor de MIC_Δ = -20% denota un MIC_Δ con un valor
 25 menor a cero.

De acuerdo con algunas modalidades, las composiciones poliméricas inhibidoras de residuos de la presente invención

pueden utilizarse para tratar la acumulación de residuos en un sistema de agua de una operación que comprende un sistema de agua en el que es probable que se forme un residuo. Las operaciones ejemplares que comprenden sistemas de agua

5 incluyen, sin limitación, sistemas de agua de torre de enfriamiento (incluyendo sistemas recirculantes abiertos, cerrados y de paso único); instalaciones de recuperación de petróleo y gas para pozos petrolíferos, pozos de gas, formaciones de pozos y arenas petrolíferas, incluidas las

10 operaciones de recuperación térmica, por ejemplo el drenaje por gravedad asistido con vapor (SAGD), inundación por vapor, estimulación cíclica de vapor y combustión in situ; pozos geotérmicos; calderas y sistemas de agua de calderas; aguas minerales de proceso, incluyendo lavado de minerales,

15 flotación y beneficencia; digestores de molinos de papel, lavadoras, plantas de blanqueo y sistemas de agua blanca; evaporadores de licor negro en la industria de la pulpa; depuradores de gases y purificadores de aire; procesos de colada continua en la industria metalúrgica; sistemas de aire

20 acondicionado y refrigeración; industrial y de petróleo; refrigeración de contacto indirecto y agua para calefacción, tales como agua para pasteurización; sistemas de recuperación y purificación de agua; sistemas de filtración de membrana de agua; corrientes para procesamiento de alimentos (carne,

25 vegetales, remolacha azucarera, caña de azúcar, granos, aves, fruta y soya); y sistemas de tratamiento de residuos, así como en los clarificadores, aplicaciones líquido-sólidas,

tratamiento de aguas residuales municipales y sistemas de agua industriales o municipales.

Una modalidad preferida de la presente invención es un método para el tratamiento de la inhibición de residuos de un pozo de producción de petróleo o gas y/o una formación subterránea. La composición de inhibición de la acumulación de residuos de la presente invención puede introducirse en el sistema de agua mediante una inyección capilar y/o mediante un tratamiento de compresión.

La inyección capilar del inhibidor de residuos puede llevarse a cabo en la parte superior o en el fondo del pozo a través de líneas de inyección química. La inyección capilar en la cabeza del pozo o en el pozo puede ser necesaria en los pozos inyectoros, especialmente para la reinyección del agua producida o en la producción de corrientes de pozos. La inyección capilar en los pozos inyectoros también se ha llevado a cabo para evitar la acumulación de residuos en la producción de pozos. La inyección capilar en aguas producidas suele llevarse a cabo en la parte superior de la cabeza del pozo, donde pueden inyectarse otros productos químicos de producción, tales como inhibidores de la corrosión. De hecho, muchos inhibidores de residuos no son compatibles con ciertos inhibidores de corrosión. Los inhibidores de los residuos también se pueden inyectar en el fondo de pozo si está disponible un cordón capilar o mediante el sistema de inyección de gas de elevación. En la inyección de gas de elevación, es importante añadir un disolvente a baja presión

de vapor (depresión de la presión de vapor, VPD) por ejemplo un glicol, a la solución inhibidora de incrustación acuosa para evitar la evaporación excesiva del disolvente y el "gunking" del inhibidor de residuos. Además, puede ser necesario usar glicol o algún otro inhibidor de hidrato para suprimir la formación de hidrato de gas. También se ha desplegado un disolvente de escala mezclado con un inhibidor de residuos en un sistema de elevación de gas.

Para las aplicaciones de inyección capilar, la concentración de copolímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de residuos de la presente invención es igual o mayor a 1 por ciento en peso, preferiblemente igual o mayor a 5 por ciento en peso, más preferiblemente igual o mayor a 10 por ciento en peso, más preferiblemente igual o mayor a 15 por ciento en peso, más preferiblemente igual o mayor a 20 por ciento en peso, y más preferiblemente igual o mayor a 25 por ciento en peso basado en el peso total de la composición acuosa inhibidora de residuos. Para aplicaciones de inyección capilar, la concentración de copolímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de residuos de la presente invención es igual o menor a 90 por ciento en peso, preferiblemente igual o menor a 80 por ciento en peso, más preferiblemente igual o menor a 70 en peso, más preferiblemente igual o menor a 60 por ciento en peso, más preferiblemente igual o menor a 50 por ciento en peso, más preferiblemente igual o menor a 40 por ciento en peso, más

preferiblemente igual o menor a 35 por ciento en peso, y más preferiblemente igual a o menos del 30 por ciento en peso basado en el peso total de la composición acuosa inhibidora de residuos.

- 5 La inyección en el fondo de algunos inhibidores de residuos puede conducir a mayores niveles de corrosión en el fondo de pozo.

La idea básica en un tratamiento de compresión de la inhibición de los residuos es proteger el pozo de la sedimentación de residuos y el daño de la formación. El
10 inhibidor, por supuesto, continuará trabajando por encima de la cabeza del pozo, protegiendo la tubería de la acumulación de residuos, pero puede ser necesaria una dosis adicional de un inhibidor de residuos. En un tratamiento de compresión, se
15 inyecta una solución inhibidora de residuos en el pozo por encima de la presión de formación, con lo que la solución inhibidora se empujará dentro de los poros rocosos de formación de pozo próximo. Entonces el pozo se cierra normal durante un período de horas para permitir que el inhibidor
20 sea retenido por diversos mecanismos en la matriz rocosa. Cuando el pozo se vuelve a poner en marcha, el agua producida pasará por los poros donde se ha retenido el producto químico, disolviendo parte del mismo. De esta manera, el agua producida debe contener suficiente inhibidor de residuos para
25 evitar la sedimentación de residuos. Cuando la concentración del inhibidor cae por debajo de la CMI (concentración mínima del inhibidor que evita la sedimentación de residuos), el

pozo debe ser resecarse. Naturalmente, la duración de la compresión mantendrá los costos totales del tratamiento de los residuos del pozo a un mínimo.

En una modalidad, la composición polimérica inhibidora de residuos utilizada en una aplicación de compresión puede diluirse en un disolvente portador (normalmente salmuera) y propagarse a una distancia radial optimizada en la formación productora de aceite, donde se retiene y después se libera lentamente de nuevo en la fase acuosa durante la producción normal del pozo. En una modalidad, el proceso de compresión generalmente incluye la aplicación de una solución diluida del polímero inhibidor de residuos con tensioactivo (0.1 por ciento en peso) para limpiar y enfriar el pozo cercano. Una vez limpio, se introduce una solución de alta concentración del polímero inhibidor de acumulación de residuos entre 5 y 20 por ciento en peso, seguido por una solución de baja concentración del polímero inhibidor de acumulación de residuos. Las soluciones se dejan en contacto con el depósito durante un período de tiempo efectivo para permitir el equilibrado de la adsorción, después de lo cual el pozo se devuelve a la producción. La adhesión a la formación permite que el polímero inhibidor de la acumulación de residuos permanezca dentro del área del pozo próximo sin salirse durante la emulsión aceite o agua

Aunque la aplicación por compresión del producto químico es uno de los métodos más comunes para tratar los residuos en el fondo del pozo, el producto también podría aplicarse

mediante otras técnicas comúnmente utilizadas en alta mar, que incluyen inyección de gas de elevación, inyección de anillo en fondo de pozo, inyección de cabeza de pozo de mar a través de tratamientos con umbilicales o secundarios para
5 mejorar el rendimiento del inhibidor a medida que las condiciones de proceso varían la tendencia de escalamiento.

En una modalidad preferida, la composición inhibidora de residuos de la presente invención se utiliza en el tratamiento de los residuos en condiciones de alta
10 temperatura y/o alta presión, por ejemplo en pozos de producción de petróleo o gas. Las composiciones inhibidoras de residuos pueden usarse para tratar residuos en condiciones en las que la temperatura es de al menos aproximadamente 100°C o dentro del intervalo de aproximadamente 120°C a
15 aproximadamente 230°C. Las composiciones inhibidoras de residuos también pueden usarse para tratar residuos en condiciones en las que la presión es de al menos aproximadamente 5,000 psi o dentro del intervalo de aproximadamente 5,000 psi a aproximadamente 35,000 psi. En
20 una modalidad particular, el tratamiento de inhibición de residuos está a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 230°C y una presión de aproximadamente 5,000 a 35,000 psi.

El polímero y/o composición inhibidor de residuos pueden
25 usarse en una cantidad eficaz para producir cualquier efecto necesario o deseado. En una modalidad, una cantidad eficaz de la composición inhibidora de residuos de las modalidades

puede depender de una o más condiciones presentes en el sistema particular a tratar y de los restos inhibidores de residuos en el polímero inhibidor, como lo entenderá un experto en la técnica. La cantidad eficaz puede estar
5 influida, por ejemplo, por factores tales como el área sometida a deposición, temperatura, cantidad de agua y la concentración respectiva en el agua con grandes posibilidades de formar especies en los residuos.

Para las aplicaciones de compresión, la concentración de
10 copolímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de residuos de la presente invención es igual o mayor a 1 por ciento en peso, preferiblemente igual o mayor a 5 por ciento en peso, más preferiblemente igual o mayor a 10 por ciento en peso, más preferiblemente igual o mayor a 20
15 por ciento en peso, y más preferiblemente igual o mayor a 30 por ciento en peso basado en el peso total de la composición acuosa inhibidora de residuos. Para las aplicaciones de compresión, la concentración de copolímero de ácido policarboxílico en la composición inhibidora de incrustación
20 acuosa de la presente invención es igual o menor a 60 por ciento en peso, preferiblemente igual o menor a 50 por ciento en peso y más preferiblemente igual o menor a 40 peso en peso, basado en el peso total de la composición acuosa inhibidora de residuos.

25 En una modalidad de la presente invención, las composiciones inhibidoras de residuos acuosas 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
preferiblemente 21, más preferiblemente 22, más
5 preferiblemente 23, más preferiblemente 24, más
preferiblemente 25, más preferiblemente 26, más
preferiblemente 27, más preferiblemente 28, más
preferiblemente 29, más preferiblemente 30, más
preferiblemente 31, más preferiblemente 32, más
10 preferiblemente 33, más preferiblemente 34 o más
preferiblemente 35 por ciento en peso del polímero en peso de
la composición acuosa inhibidora de residuos totales.

De acuerdo con las diversas modalidades, la composición
de tratamiento de acuerdo con la presente descripción será
15 eficaz cuando el polímero inhibidor de residuos se utilice a
niveles iguales o menores de 500 partes por millón (ppm). En
algunas modalidades, la composición es eficaz a
concentraciones de al menos 1 ppm, preferiblemente de 1 ppm a
100 ppm; y en otras modalidades; la concentración efectiva es
20 de 1 a aproximadamente 50 ppm. En ciertas modalidades, la
concentración eficaz del polímero es igual o menor a 10 ppm,
preferiblemente igual o menor a 20 ppm, más preferiblemente
igual o menor a 30 ppm, más preferiblemente igual o menor a
40 ppm o incluso más preferiblemente igual o menor a 50 ppm.
25 En diversas modalidades, la composición de tratamiento puede
añadirse directamente al sistema acuoso deseado para tratar
en una cantidad fija, siempre que el pH se ajuste

posteriormente para neutralizar el polímero como se ha indicado anteriormente o se puede proporcionar como una solución acuosa y se añade de forma continua o intermitente al sistema acuoso como se puede desear para algunas
5 aplicaciones.

EJEMPLOS

Las soluciones acuosas inhibidoras de residuos que comprenden un copolímero de ácido policarboxílico de la presente invención (Ejemplo 1) y un copolímero de ácido
10 policarboxílico que no es de la presente invención (Ejemplo Comparativo A) se evalúan en una solución de salmuera de ensayo para comprobar la eficacia de inhibición. Las evaluaciones se realizan para muestras preparadas en condiciones ambientales y para muestras que se han envejecido
15 bajo presión en un reactor Parr durante cinco días a 200°C. Para cada Ejemplo Comparativo A y Ejemplo 1, se evalúan cinco muestras diferentes que comprenden concentraciones variables del inhibidor de residuos: 2, 4, 6, 10 y 20 partes por millón (ppm) del inhibidor de residuos.

20 El inhibidor de residuos evaluado en el Ejemplo 1 es un copolímero de ácido poliacrílico de bajo peso molecular que comprende 75 por ciento en peso de ácido acrílico y 25 por ciento en peso de ácido de estireno sulfónico) que tiene un promedio en peso de Mw de aproximadamente 27,000 Daltons.

25 El inhibidor de residuos evaluado en el Ejemplo Comparativo A es un copolímero de ácido poliacrílico de bajo

peso molecular que comprende 77 por ciento en peso de ácido acrílico y 23 por ciento en peso de ácido 2-acriloamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) con un promedio en peso de Mw de aproximadamente 7,600 Daltons disponible como ACCENT™ 1120 de
 5 The Dow Chemical Company.

El envejecimiento térmico de los inhibidores de residuos se lleva a cabo principalmente bajo condiciones con el tipo de aplicación por compresión. Los inhibidores de residuos se ensayan como soluciones al 20% en peso en agua de mar sin
 10 sulfato en una bomba de digestión con ácido Parr revestida con Teflón colocada en un horno ventilado.

Preparación de las soluciones acuosas inhibidoras de acumulación de residuos

El inhibidor de residuos se disuelve en agua de mar sin
 15 sulfato sintético. La composición del agua de mar libre de sulfato se describe en la Tabla 1. La cantidad apropiada de inhibidor de residuos se añade a una solución de 6 onzas y se diluye con la cantidad apropiada de agua de mar libre de sulfato para preparar una solución activa al 20% en peso. A
 20 continuación, la botella se tapa y se sacude manualmente para mezclar perfectamente.

Tabla 1

Ion	Ion en la 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 las soluciones acuosas inhibidoras de residuos no envejecidas.

Para el Ejemplo Comparativo A y el Ejemplo 1, se prepara
 5 una solución acuosa de 1,000 ppm del inhibidor de residuos en una botella de plástico de 250 ml usando agua desionizada.

Preparación de las soluciones acuosas inhibidoras de residuos envejecidas.

Los recubrimientos de PTFE del vaso de Parr se pesan y
 10 luego se llenan con la solución inhibidora (Nota: la cantidad de solución inhibidora añadida es igual o menor al 60% de la capacidad de la vaso de PTFE). Los revestimientos y soluciones de PTFE se pesan y se registran los pesos. Dichas muestras del Ejemplo Comparativo A y del Ejemplo 1 se colocan
 15 en un recipiente Parr equipado con un revestimiento de PTFE.

Antes de sellar los recipientes, se burbujea gas nitrógeno a través de la solución durante 30 minutos y después la disolución se desgasifica bajo vacío. Una vez que ya no tienen gas, los recipientes se sellan y se calientan a 200°C durante cinco días. Después de cinco días, se retiran los recipientes del reactor Parr y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de envejecer, visualmente, el Ejemplo Comparativo A se vuelve negro con el precipitado y el Ejemplo 1 tiene un ligero cambio de color sin precipitado.

Preparación de la solución salina de ensayo.

La composición de la solución de salmuera de ensayo para evaluar la eficacia de la inhibición de residuos para el Ejemplo Comparativo A y el Ejemplo 1 se prepara de acuerdo 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 prepara una solución de 1,000 ml de salmuera que contiene calcio añadiendo 12.15 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3.68 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 33 g de NaCl y disolviéndose a 1,000 ml con agua desionizada. Se prepara una salmuera que contiene 1000 ml de bicarbonato añadiendo 7,36 g de NaHCO_3 y 33 g de NaCl y disolviéndose a 1,000 ml con agua desionizada. Antes de evaluar la eficacia de inhibición de la acumulación de residuos para el Ejemplo Comparativo A y el Ejemplo 1, la solución de salmuera de ensayo se prepara combinando en una relación 1:1 la salmuera que contiene calcio y las soluciones madre de salmuera que contienen bicarbonato. Inmediatamente antes de combinar las soluciones de salmuera, cada solución

de salmuera se satura de forma independiente a temperatura ambiente con gas CO_2 burbujeando gas CO_2 a través de un tubo de dispersión de vidrio fritado a una velocidad de 250 ml durante 30 minutos.

- 5 Preparación de la muestra para la inhibición de los residuos.

En una botella de vidrio de 125 ml se añaden 50 ml de cada uno de los contenedores de calcio saturados con CO_2 ; la salmuera y las soluciones de reserva de salmuera que
10 contienen bicarbonato. A la solución de salmuera de ensayo de 100 ml se añade la cantidad apropiada de las soluciones de 1,000 ppm sin envejecer o de las soluciones de 20 por ciento envejecidas a 200°C del Ejemplo Comparativo A y el Ejemplo 1 para proporcionar soluciones de salmuera envejecidas y no
15 envejecidas a 200°C , que comprenden el inhibidor de residuos a 2, 4, 6, 10 y 20 ppm. Después de la adición del inhibidor de residuos, las botellas se sellan con tapones septos y se agitan inmediatamente para mezclar el contenido. Se preparan soluciones de ensayo duplicadas para cada muestra. También se
20 prepara, se sella y se agita una solución en blanco de salmuera (50 ml de cada solución de salmuera saturada con CO_2) sin inhibidor de residuos. Las botellas de ensayo se colocan en un horno a aproximadamente 71°C durante 24 horas. A continuación se retira y se enfría a temperatura ambiente
25 durante un tiempo que no exceda dos horas.

Prueba de plasma acoplado inductivamente (ICP).

La inhibición de los residuos se determina mediante la ICP usando un JY 2 ICP ULTIMA™ 2 de Horiba. Se sigue el siguiente procedimiento para preparar las muestras para el análisis de ICP:

- 5 - añadir aproximadamente 1 g de solución inhibidora a través de una jeringa filtrada en un vial ICP de 50 ml,
- diluir la muestra a aproximadamente 40 g con una solución de 0.25 de N HCl,
- añadir aproximadamente 0.5 g de la solución madre de
10 salmuera que contiene calcio (sin calentar y sin burbujeo de CO₂) a 40 g con 0.25 de N HCl para usar como muestras de referencia en blanco,
- tapar cada frasco de ICP y mezclar bien el contenido,
- registrar los pesos de cada muestra,
- 15 y
- determinar la concentración de iones calcio.

Se prepara una curva de calibración de concentración de iones de calcio a partir de las muestras de control con concentraciones conocidas de calcio y otros iones presentes
20 en las salmueras. Las normas se preparan seleccionando las sales inorgánicas, pesando con precisión las cantidades deseadas, y disolviéndolas con agua desionizada. Cada patrón se filtra antes de usar el papel de filtro Whatman. Las composiciones de las normas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Sal	Ion	#1, ppm estándar	#2, ppm estándar	#3, ppm estándar	#4, ppm estándar	#5, ppm estándar
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calcio	400	800	1200	1600	2000
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Magnesio	220	220	220	220	220
NaCl	Sodio	14000	14000	14000	14000	14000

La concentración de iones de calcio para cada muestra se determina por medio de la ICP. Según el método NACE TM0374, los valores de concentración de iones de calcio para muestras duplicadas a menudo difieren en un 2 por ciento o más. Una diferencia de 5 por ciento en la concentración de iones de calcio se considera inaceptable y este resultado se descarta y la prueba se repite.

El porcentaje de inhibición se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Inhibición} = \frac{[\text{muestra de Ca}] - [\text{Ca "0 ppm"}]}{[\text{Ca blanco}]/2 - [\text{Ca "0 ppm"}]}$$

donde:

[muestra de Ca] = concentración de iones de calcio en la muestra que comprende el inhibidor de residuos después de la precipitación,

[Ca "0 ppm"] = concentración de iones de calcio en el blanco sin inhibidor de residuos después de la precipitación,

y

[Ca blanco] = concentración de iones calcio en el blanco sin inhibidor de residuos antes de la precipitación.

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

Tabla 3

	% Inhibición				
Inhibidor de residuos	2 ppm	4ppm	6ppm	10ppm	20ppm
Ej. Comp. A					
No envejecidos, %	90	92	92	95	94
envejecidos 200°C, %	57	90	91	97	97
Ej. 1					
No envejecidos, %	71	94	93	95	97
envejecidos 200°C, %	68	92	93	92	96

Pruebas dinámicas de rendimiento para el "bloqueo de
 10 tubos" del carbonato de calcio

La prueba dinámica de "bloqueo de tubos" se lleva a cabo usando una plataforma PSL Systemtechnik Automated Scale Rig,

número de modelo 4025. La salmuera de ensayo se prepara mezclando la salmuera 1 y la salmuera 2, las composiciones de salmuera se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4

Ion	Salmuera de prueba, mg/l	Salmuera 1, mg/l	Salmuera 2, mg/l
Na	68000	47600	88400
Ca	18960	37920	0
Mg	680	1360	0
K	4960	9920	0
Ba	2340	4680	0
Sr	1625	3250	0
SO ₄	0	0	0
Fe	0	0	0
HCO ₃	560	0	1120

5

Las pruebas dinámicas se llevan a cabo bajo las siguientes condiciones:

- Salmuera = 100% de salmuera para ensayo (Tabla 4)
- Temperatura del sistema = 100°C
- Presión del sistema = 250 psi
- Bobina: 1/16 "OD SS316, L = 1.000 mm
- Caudal = 10 ml/min total (5 ml de cada bomba)
- pH: 6.2
- Tiempo de escala en blanco = 5 a 6 min.

10

- Criterio de paso => 1 psi de aumento en 30 min.

Preparación de la salmuera = la salmuera 1 y la salmuera 2 se preparan por separado para mantener separados los cationes de escama (salmuera 1) y los aniones de escalado (salmuera 2), de manera que al mezclar la salmuera 1 y la salmuera 2 en una proporción de 50:50 resultaría en la composición requerida de la salmuera de prueba. La salmuera 1 y la salmuera 2 se filtran antes de su uso con un filtro de 0.45 μ m. El pH de una mezcla 50:50 de Salmuera 1 y Salmuera 2 se dirige a un pH de 6.2.

Ensayos = la salmuera 1 y la salmuera 2 se inyectan por separado en la plataforma. Una vez a temperatura y presión se mezclan a través de una bobina de escala de microbore. La presión diferencial se registra a través de la bobina para establecer el grado de escalado registrado en función del tiempo.

Prueba en blanco = montar una bobina SS316 de 1 m, arrancar las bombas para que el agua destilada fluya a través de la bobina en el modo de prueba y ajustar la presión del sistema a los 250 psi requeridos. A continuación, cebar las bombas en modo de salida de prueba con las salmueras requeridas y volver a poner el sistema en modo de prueba. Calentar el horno a 100°C. A continuación, iniciar la prueba en blanco con la bomba 1 inyectando la salmuera 1 y la bomba 2 inyectando la salmuera 2. Anotar el aumento de la línea de base en la presión diferencial a medida que la salmuera fluye

a través de la bobina. Medir el tiempo necesario para escalar hasta 1 psi de aumento de la presión diferencial sobre la línea base de salmuera previamente determinada a través de la bobina. Deje escalar completamente (10 psi es el umbral de presión diferencial) la diferencia en la presión diferencial y luego registrar la presión diferencial y el tiempo.

Limpieza de la bobina = enjuagar la bobina con ácido cítrico al 10% de 2 a 3 horas a 2 ml/min. Enjuague la bobina con agua destilada de 2 a 3 horas a 2 ml/min a 5 ml/min. Compruebe la presión diferencial para asegurarse de que vuelve al valor original y de que la bobina esté limpia para iniciar el siguiente experimento.

Experimento de MIC (Concentración Mínima del Inhibidor) = se prepara una solución inhibidora de residuos para ensayar en la Salmuera 2. Ceban la bomba 3 con el inhibidor en solución madre de Salmuera 2 a 5 ml/min. Bombee las bombas 1 y 2 con las salmueras requeridas. Inicie el perfil de prueba de MIC de producto químico apropiado. Un ejemplo de un perfil de prueba de CIM de un inhibidor de residuos es de 40 ppm (inhibidor de residuos en salmuera 2) durante 30 minutos, después de 30 ppm durante 30 minutos, después de 25 ppm durante 30 minutos, 20 ppm siguientes durante 30 minutos y 15 ppm siguientes durante 30 minutos, a continuación 10 ppm durante 30 minutos. Deje escalar completamente y registre la presión diferencial, la concentración final del inhibidor de la acumulación de residuos y el tiempo del experimento. Los

resultados para el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo A antes y después del envejecimiento se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

	MIC antes del envejecimiento, ppm	MIC después del envejecimiento @ 200°C, ppm
Ejemplo comparativo A	14 a 15	>50
Ejemplo 1	20	20

REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de la inhibición de residuos de una operación caracterizado porque comprende un sistema de agua que comprende la etapa de introducir una
5 composición acuosa inhibidora de residuos en el sistema de agua en donde la composición acuosa inhibidora de residuos comprende un copolímero de ácido policarboxílico que comprende los siguientes monómeros:

i) uno o más ácidos y/o anhídridos monoetilénicamente
10 insaturados y/o una de sus sales

y

ii) ácido de estireno sulfónico y/o una de sus sales.

2. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque:

15 i) uno o más ácidos y/o anhídridos monoetilénicamente insaturados y/o una de sus sales son ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

y

ii) el ácido de estireno sulfónico y/o una de sus sales
20 es ácido 4-estirenosulfónico.

3. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque:

i) uno o más ácidos y/o anhídridos monoetilénicamente insaturados y/o una de sus sales está presente en una cantidad de 50 a 98 por ciento en peso

y

5 ii) ácido de estireno sulfónico y/o una de sus sales está presente en una cantidad de 2 a 50 por ciento en peso,

en donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de los monómeros polimerizados.

4. El método de conformidad con la reivindicación 1,
10 caracterizado porque el copolímero de ácido policarboxílico es un copolímero que consiste en ácido acrílico y ácido 4-estirenosulfónico que tiene un peso en peso medio ponderal de 1,000 a 50,000 Daltons.

5. El método de conformidad con la reivindicación 1,
15 caracterizado porque la composición acuosa inhibidora de acumulación de residuos se introduce mediante un tratamiento de compresión.

6. El método de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizado porque la composición acuosa inhibidora de
20 acumulación de residuos se introduce mediante un tratamiento de inyección capilar.

7. El método de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizado porque la operación que comprende un sistema de agua es una caldera, un pozo de producción de petróleo y gas
25 o un pozo geotérmico.

8. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la operación que comprende un sistema de agua es drenaje por gravedad asistido con vapor (SAGD) o inundación de vapor.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a las composiciones poliméricas termalmente estables e inhibidoras de residuos y uso de las mismas. Preferiblemente, el inhibidor polimérico de residuos es un copolímero de ácido policarboxílico que comprende un grupo de ácido de estireno sulfónico. Las composiciones poliméricas e inhibidoras de residuos de la presente invención son particularmente adecuadas para el tratamiento de inhibición de residuos a alta presión o alta temperatura de pozos de producción de petróleo y gas y/o formaciones subterráneas.