

COMPOSICIONES TÉRMICAMENTE ESTABLES INHIBIDORAS DE INCRUSTACIONES

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas térmicamente estables inhibidoras de incrustaciones, y a su utilización. Específicamente, dicha composición comprende un ácido policarboxílico que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido estirensulfónico. Las composiciones poliméricas inhibidoras de incrustaciones de la presente invención son particularmente adecuadas para aplicaciones a elevada presión y/o elevada temperatura y para usar en salmuera con altas concentraciones de calcio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Frecuentemente se utilizan polímeros inhibidores de las incrustaciones en el tratamiento de las aguas y en aplicaciones en el campo petrolífero, a efectos de minimizar y/o prevenir la deposición de incrustaciones. La deposición de incrustaciones puede tener lugar durante el transporte de mezclas acuosas y en formaciones geológicas subterráneas rocosas debido a la presencia de agua portadora de cationes de metales alcalinotérreos, tales como calcio, bario, estroncio y similares, como también debido a la presencia de aniones tales como fosfato, sulfatos, carbonatos, silicatos y similares. Cuando estos iones se hallan presentes en concentraciones suficientes, puede formarse un precipitado que se acumula sobre la superficie interior de los conductos utilizados para el transporte o en las formaciones geológicas subterráneas, lo que restringe el flujo del medio de interés, por ejemplo, agua o petróleo.

En aplicaciones petrolíferas, las incrustaciones que generalmente se forman incluyen incrustaciones de sulfato de calcio, sulfato de bario, y/o carbonato de calcio que por lo general se forman en aguas frescas o en las salmueras utilizadas en la estimulación de los pozos como resultado de las concentraciones crecientes de estos iones en particular, el pH del agua, las presiones y las temperaturas. Además, puede formarse fosfato de calcio en la presencia de fosfatos de uso común en el tratamiento contra la corrosión de pozos y tuberías. La acumulación de estos precipitados minerales puede reducir o bloquear el flujo en los conductos y en las formaciones geológicas rocosas, como también ocasionar otros problemas. En muchos casos, la

primera advertencia de la existencia de un depósito de incrustaciones significativo puede ser la declinación en el rendimiento del pozo. En estos casos, puede ser necesario recurrir a técnicas para remover las incrustaciones. Como resultado, se requiere un costo potencialmente sustancial, incluso tiempo de frenado, para llevar a cabo reparaciones resultantes de la formación de incrustaciones.

Comúnmente se aplican materiales inhibidores de las incrustaciones a las formaciones geológicas rocosas mediante un tratamiento de inyección forzada previo a la producción. En estas aplicaciones, se añade una forma relativamente concentrada del inhibidor de las incrustaciones. Mediante este método, el inhibidor de las incrustaciones es introducido por bombeo en una zona productora de agua y se fija a la formación geológica por adsorción química o precipitación activada por temperatura. Cuando se pone nuevamente el pozo en producción, se filtra el inhibidor de incrustaciones de la formación geológica de manera de facilitar la inhibición de las incrustaciones.

La inyección capilar es otro método para conseguir materiales inhibidores de las incrustaciones. En la inyección capilar, durante la producción se bombea de manera continua una forma relativamente concentrada de las composiciones inhibidoras de las incrustaciones en el pozo.

Debido a los patrones cambiantes de uso de energía y de disponibilidad, la exploración y la producción se efectúan a profundidades cada vez mayores. Como resultado de ello, los productos químicos utilizados para mejorar la producción de petróleo y de gas están expuestos a temperaturas crecientes (por ejemplo, de 150 °C a 230 °C) y a presiones crecientes (es decir, de 25.000 a 30.000 psi), que, como es sabido en general, aumentan en función de la profundidad del pozo. Muchas de las composiciones que generalmente se utilizan como inhibidores de las incrustaciones tienen un pH ácido y son inestables bajo condiciones de elevada temperatura y de elevada presión. En tales condiciones, esas composiciones se degradan y no llevan a cabo su función deseada como inhibidoras de las incrustaciones.

Las publicaciones estadounidenses 2012/0118575 y 2005/0096233 se refieren a un proceso para prevenir la formación de incrustaciones en un sistema acuoso mediante la introducción de un polímero soluble en agua que comprende un monómero insaturado no ionizable, un ácido vinil sulfónico y un ácido estirensulfónico. Si bien los inhibidores poliméricos solubles en agua de las incrustaciones que en su estructura principal comprenden un ácido sulfónico alifático (es decir, sulfonato de vinilo) demuestran una buena inhibición de la formación de calcitas, a medida que

envejecen térmicamente a temperaturas de moderadas a elevadas, estos inhibidores presentan una reducción drástica de su efectividad.

Existe la necesidad de una composición inhibidora de las incrustaciones con una buena estabilidad térmica que sea útil para aplicaciones bajo elevada presión y/o elevada temperatura y para salmueras con elevadas concentraciones de calcio.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Un método para el tratamiento de inhibición de incrustaciones en agua fresca o salmuera usada en una formación subterránea o pozo de producción petrolífera, gasífera o geotérmica, que comprende la etapa de introducción de una composición acuosa inhibidora de las incrustaciones en la formación subterránea o el pozo de producción de petróleo y gas, en donde la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones comprende un copolímero de ácido policarboxílico que comprende, o consiste esencialmente, o consiste en los siguientes monómeros: i) dos o más ácidos monoetilénicamente insaturados y/o anhídrido y/o sus sales, con preferencia a) ácido acrílico, con preferencia en una cantidad del 50 al 70 % en peso y b) ácido metacrílico, con preferencia en una cantidad del 15 al 25 % en peso, y ii) un ácido estirensulfónico y/o una de sus sales, con preferencia ácido 4-estirensulfónico, con preferencia, en una cantidad del 15 al 25 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso combinado de los monómeros.

En una forma de realización del presente método descrito con anterioridad en la presente, el copolímero de ácido policarboxílico es un copolímero que comprende, o consiste esencialmente, o consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y un ácido 4-estirensulfónico que tiene preferentemente un peso molecular ponderal promedio de 1.000 a 50.000 Dalton.

En una forma de realización del presente método descrito con anterioridad en la presente, la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones se introduce mediante un tratamiento de inyección forzada.

En otra forma de realización del presente método descrito con anterioridad en la presente, la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones se introduce mediante un tratamiento de inyección capilar.

En otra forma de realización del presente método descrito con anterioridad en la presente, el tratamiento de inhibición de incrustaciones se lleva a cabo en condiciones de temperatura de 230 °C a 260 °C.

En otra forma de realización del presente método descrito con anterioridad en

la presente, el agua fresca o salmuera tiene una concentración de calcio igual o mayor a 15.000 ppm.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La composición inhibidora de las incrustaciones de acuerdo con la presente invención comprende un copolímero de ácido policarboxílico que es el producto de reacción que comprende, consiste esencialmente, o consiste en los siguientes monómeros: i) dos o más ácidos monoetilénicamente insaturados (mencionados en la presente como un primer ácido monoetilénicamente insaturado y un segundo ácido monoetilénicamente insaturado) y/o anhídridos y/o o sus sales; y ii) un ácido estirensulfónico y/o sus sales. Los polímeros de ácido policarboxílico y los métodos para polimerizarlos son conocidos; ver los documentos USP 5.294.686 y USP 6.001.940, ambos incorporados en la presente en su totalidad como referencia. Puede utilizarse cualquier método de polimerización adecuado para preparar los copolímeros de ácido policarboxílico de la presente invención, tales como el método de polimerización con radicales libres, la polimerización acuosa en masa-dispersión, la polimerización en solución, o la polimerización en emulsión.

La copolimerización de los comonómeros puede llevarse a cabo en la presencia de iniciadores de la polimerización que incluyen, entre otros, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, iniciadores azoicos, azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxidos orgánicos o inorgánicos, nitratos de cerio amonio, percloratos, y similares. Por lo general, los iniciadores de la polimerización se hallan presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 % en peso referido al peso total del monómero, como comprenderá un experto en la técnica.

En algunas formas de realización, el copolímero de ácido policarboxílico de la presente invención tiene al menos tres comonómeros, el primer y el segundo ácido monoetilénicamente insaturado y un ácido estirensulfónico, en otras formas de realización, el copolímero puede tener, además de dos ácidos monoetilénicamente insaturados y de ácido estirensulfónico, uno o más comonómeros adicionales, en otras palabras, el copolímero de ácido policarboxílico de la presente invención puede tener tres, cuatro, cinco, seis o más comonómeros.

En algunas formas de realización, el copolímero de ácido policarboxílico de la presente invención tiene solo tres comonómeros, el primer y el segundo ácido monoetilénicamente insaturado y el ácido estirenosulfónico.

Los ácidos monoetilénicamente insaturados adecuados pueden ser monoácidos, diácidos o poliácidos, y los ácidos pueden ser ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos, sales o sus combinaciones. Los ácidos monoetilénicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido vinilacético y sus sales de metal alcalino y de amonio. Los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados adecuados y los anhídridos de los ácidos cis-dicarboxílicos son, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, anhídrido 3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico, anhídrido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico, anhídrido biciclo[2.2.2]-5-octeno-2,3-dicarboxílico, 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 de amonio. Otros ácidos monoetilénicamente adecuados incluyen ácido alilfosfónico, ácido isopropenilfosfónico, ácido vinilfosfónico, y sus sales de metal alcalino y de amonio. Con mayor preferencia, los dos o más ácidos carboxílicos monoetilénicamente incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico.

Los copolímeros de ácido policarboxílico adecuados pueden comprender uno o más monómeros de ácido monoetilénicamente insaturado copolimerizado con uno o más monómeros libres de ácido monoetilénicamente insaturado.

Los monómeros libres de ácido monoetilénicamente insaturado adecuados incluyen ésteres de alquilo de C_1 a C_4 de ácidos acrílicos o metacrílicos, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobutilo; ésteres de hidroxialquilo de ácidos acrílicos o metacrílicos, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. Otros monómeros libres de ácido monoetilénicamente insaturados son las acrilamidas y las acrilamidas sustituidas con alquilo que incluyen acrilamida, metacrilamida, N-terbutilacrilamida, N-metilacrilamida, y N,N-dimetilacrilamida. Otros ejemplos de monómeros libres de ácidos monoetilénicamente insaturados incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alcohol alílico, metacrilato de fosfoetilo, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilimidazol, acetato de vinilo, y estireno.

Los comonómeros preferidos son ácido maleico y acetato de vinilo, ácido acrílico y acetato de vinilo, ácido acrílico y N-terbutilacrilamida, ácido metacrílico y acetato de vinilo, ácido metacrílico y N-teraributilacrilamida, con mayor preferencia, ácido acrílico y ácido metacrílico, en donde los polímeros resultantes pueden consistir en solamente los dos monómeros anteriormente descriptos o comprender los dos

monómeros anteriormente descritos y uno o más monómeros adicionales.

El primer ácido monoetilénicamente insaturado, por ejemplo, ácido acrílico, se halla presente en el copolímero en una cantidad igual o superior al 40 % en peso, con preferencia igual o superior al 45 % en peso, y con mayor preferencia, igual o superior al 50 % en peso de monómeros polimerizados. El primer ácido monoetilénicamente insaturado se halla presente en el copolímero en una cantidad igual o inferior al 80 % en peso, con preferencia igual o inferior al 75 % en peso, y con mayor preferencia, igual o inferior al 70 % en peso de los monómeros polimerizados.

El segundo ácido monoetilénicamente insaturado, por ejemplo, ácido metacrílico, se halla presente en el copolímero en una cantidad igual o superior al 5 % en peso, con preferencia igual o superior al 10 % en peso, y con mayor preferencia, igual o superior al 15 % en peso de monómeros polimerizados. El segundo ácido monoetilénicamente insaturado se halla presente en el copolímero en una cantidad igual o inferior al 45 % en peso, con preferencia igual o inferior al 35 % en peso, y con mayor preferencia, igual o inferior al 25 % en peso de los monómeros polimerizados.

Los dos o más ácidos monoetilénicamente insaturados se polimerizan con un ácido estirensulfónico o su sal. Entre los ácidos estirensulfónicos (y sus sales), se utiliza con preferencia el ácido 4-estirensulfónico.

El ácido estirensulfónico se halla presente en el copolímero de ácido policarboxílico en una cantidad igual o superior al 5 % en peso, con preferencia igual o superior al 10 % en peso, y con mayor preferencia, igual o superior al 15 % en peso de los monómeros polimerizados. El ácido estirensulfónico se halla presente en el copolímero de ácido policarboxílico en una cantidad igual o inferior al 45 % en peso, con preferencia igual o inferior al 35 % en peso, y con mayor preferencia, igual o inferior al 25 % en peso de los monómeros polimerizados.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero policarboxílico comprende: i) del 50 % en peso al 70 % en peso de un primer ácido monoetilénicamente insaturado y/o anhídrido y/o una de sus sales y del 15 % en peso al 25 % en peso de un segundo ácido monoetilénicamente insaturado y ii) del 15 % en peso al 25 % en peso de ácido estirensulfónico y/o una de sus sales, en donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de monómeros polimerizados.

Si el copolímero de ácido policarboxílico comprende unidades derivadas de ácidos policarboxílicos insaturados (y/o de sus sales) y/o de ácido estirensulfónico (y/o de sus sales), se utilizan con preferencia sales de sodio, potasio o amonio de dichos ácidos. Si se hallan presentes una o más sales, es preferible que cada sal sea igual o

inferior al 30 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 20 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 15 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 10 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 5 % en peso, y con mayor preferencia, igual o inferior al 1 % en peso de los monómeros polimerizados.

La solución acuosa de la presente invención comprende de 1 % en peso a 50 % en peso de copolímero policarboxilato referido al peso total de la solución acuosa. Es preferible que el copolímero de ácido policarboxílico se halle presente en la solución acuosa de la presente invención en una cantidad igual o superior al 1 % en peso, con mayor preferencia, igual o superior al 5 % en peso, y con mayor preferencia aun, igual o superior al 10 % en peso, referido al peso total de la solución acuosa. Es preferible que el copolímero de ácido policarboxílico se halle presente en la solución acuosa de la presente invención en una cantidad igual o inferior al 60 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 50 % en peso, y aun con mayor preferencia, igual o inferior al 20 % en peso, referido peso total de la solución acuosa.

Es preferible que el copolímero de ácido policarboxílico sea un polímero de bajo peso molecular, que tenga un peso molecular ponderado promedio igual o inferior a 50.000. Es preferible que el peso molecular ponderado promedio del copolímero de ácido policarboxílico sea igual o superior a 1.000 Dalton, con mayor preferencia, igual o superior a 2500 Dalton, y aun con mayor preferencia, igual o superior a 5.000 Dalton. Es preferible que el peso molecular ponderado promedio del copolímero de ácido carboxílico sea igual o inferior a 40.000 Dalton por ciento en peso, con mayor preferencia, igual o inferior a 20.000 Dalton, y aun con mayor preferencia, igual o inferior a 10.000 Dalton.

Se pueden realizar experimentos en un laboratorio para determinar una concentración inhibidora mínima (MIC) eficaz que solo inhibe la formación de incrustaciones inorgánicas en condiciones de producción simuladas. La capacidad del operario para determinar rápidamente y de manera precisa la cantidad de inhibidor de las incrustaciones en los productos producidos y de comparar dicha cantidad con los valores de MIC generados le permite decidir cuándo es necesario o deseable volver a tratar el reservorio o incrementar el coeficiente de adición en la parte superior a efectos de asegurar que no se dañe el reservorio ni el equipo debido a una deposición de incrustaciones inorgánicas.

La MIC efectiva para un inhibidor de incrustaciones no envejecido térmicamente de la presente invención es igual o inferior a 30 ppm, con mayor preferencia, igual o inferior a 25 ppm, y con aun mayor preferencia, igual o inferior a 10

ppm. La concentración mínima efectiva (MIC) del inhibidor para un inhibidor de incrustaciones térmicamente envejecido a 200 °C de la presente invención es igual o inferior a 30 ppm, con mayor preferencia, igual o inferior a 20 ppm, con mayor preferencia, igual o inferior a 15 ppm, y con aun mayor preferencia, inferior o igual a 10 ppm. Es preferible que el inhibidor de la formación de incrustaciones de la presente invención tenga una diferencia porcentual en MIC (MIC_{Δ}) entre $MIC_{no\ envejecida}$ y $MIC_{envejecida\ a\ 200\ ^{\circ}C}$ igual o inferior al 50 %, preferentemente igual o inferior al 25 %, preferentemente igual o inferior al 20 %, y con aun mayor preferencia, igual o inferior al 15 %, en donde:

$$MIC_{\Delta} = \frac{MIC_{envejecida\ a\ 200\ ^{\circ}C} - MIC_{no\ envejecida}}{MIC_{no\ envejecida}} \times 100$$

en donde MIC_{Δ} puede ser un número negativo, por ejemplo, un valor de $MIC_{\Delta} = -20\ %$ indica un valor de MIC_{Δ} inferior a cero.

De acuerdo con algunas formas de realización, las composiciones poliméricas inhibidoras de la formación de incrustaciones de la presente invención pueden utilizarse para tratar las incrustaciones en el sistema de agua en el que es probable que se formen incrustaciones. Los ejemplos de sistemas de agua incluyen, entre otros, sistemas de torres para la refrigeración de agua (que incluye sistemas de circulación abierta, de circulación cerrada, y de paso sencillo); pozos petrolíferos, formaciones geológicas en el fondo de pozo, pozos geotérmicos y otras aplicaciones petrolíferas; calderas y sistemas de aguas de calderas; aguas de procesos minerales que incluyen el lavado, flotación y obtención final de minerales; digestores para plantas papeleras, lavadoras, plantas de blanqueo y sistemas de aguas blancas; evaporadores de licores madre en la industria de la pulpa; depuradores de gas y lavadores de aire; procesos de colada continua en la industria metalúrgica; sistemas de acondicionamiento y refrigeración de aire; agua para procesos industriales y para el procesamiento del petróleo; agua para refrigeración y calentamiento directos, tal como agua de pasteurización; sistemas de recuperación y purificación de aguas; sistemas para la filtración de aguas a través de membranas; sistemas de procesamiento de productos alimenticios (carnes, legumbres, remolacha azucarera, caña de azúcar, granos, aves de corral, frutas y soja); y sistemas para tratamiento de aguas residuales, tales como en clarificadores, aplicaciones de líquidos-sólidos, tratamientos de aguas residuales municipales y sistemas industriales o municipales de provisión de agua.

Una forma de realización preferida de la presente invención consiste en un método para la inhibición de la formación de incrustaciones en una formación geológica subterránea o un pozo de producción petrolífera, gasífera o geotérmica. La composición inhibidora de la formación de incrustaciones de la presente invención puede introducirse mediante inyección capilar y/o mediante un tratamiento de inyección forzada.

La inyección capilar del inhibidor de las incrustaciones puede llevarse a cabo en la parte superior del pozo o en el fondo por medio de tuberías inyectoras de productos químicos. Las inyecciones capilares en la cabecera del pozo o en el fondo del pozo pueden ser necesarias en pozos de inyección, especialmente para la reinyección del agua producida, o en las corrientes de los pozos productores. La inyección capilar en los pozos de inyección también ha sido llevada a cabo para impedir la formación de incrustaciones en los pozos productores. La inyección capilar en las aguas producidas se lleva usualmente a cabo en la parte superior, en la cabecera del pozo, donde pueden inyectarse otros productos químicos relacionados con la producción, tales como inhibidores de la corrosión. De hecho, muchos inhibidores de las incrustaciones no son compatibles con determinados inhibidores de la corrosión. Los inhibidores de las incrustaciones también pueden ser inyectados en el fondo del pozo si se dispone de una ristra capilar o por medio del sistema de inyección de elevación por gas. En la inyección para la elevación por gas, es importante añadir un solvente con una baja presión de vapor (depresor de la presión de vapor, VPD), tal como un glicol, a la solución acuosa del inhibidor de las incrustaciones, a efectos de evitar una excesiva evaporación de solvente y la contaminación del inhibidor de las incrustaciones con materiales indeseables (*gunking*). Además, puede ser necesario glicol o algún otro inhibidor de hidrato para suprimir la formación de hidrato gaseoso. En un sistema de elevación por gas también se ha implementado un disolvente de las incrustaciones mezclado con un inhibidor de las incrustaciones.

Para la aplicación de inyecciones capilares, la concentración de copolímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de incrustaciones de la presente invención, es igual o superior al 1 % en peso, con preferencia igual o superior al 5 % en peso, con mayor preferencia, igual o superior al 10 % en peso, con mayor preferencia, igual o superior al 15 % en peso, con mayor preferencia, igual o superior al 20 % en peso, y con mayor preferencia, igual o superior al 25 % en peso, referido al peso total de la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones. Para una

aplicación de inyección capilar, la concentración del copolímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones de la presente invención es igual o inferior al 90 % en peso, con preferencia igual o inferior al 80 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 70 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 60 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 50 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 40 % en peso, con mayor preferencia, igual o inferior al 35 % en peso, y con mayor preferencia, igual o inferior al 30 % en peso, referido al peso total de la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones.

Las inyecciones con inhibidores de incrustaciones efectuadas en el fondo de pozo pueden conducir a mayores coeficientes de corrosión en el fondo de pozo.

La idea básica en el tratamiento de inyección forzada para inhibir la formación de incrustaciones consiste en proteger el fondo del pozo contra la deposición de incrustaciones y el daño en las formaciones geológicas. Por supuesto, el inhibidor seguirá trabajando por arriba de la cabecera del pozo, protegiendo la tubería contra la formación de incrustaciones, pero en la parte superior puede ser necesaria una dosis adicional del inhibidor de las incrustaciones. En un tratamiento de inyección forzada, se inyecta una solución del inhibidor de incrustaciones en el pozo a una presión superior a la presión de la formación geológica, con lo cual la solución inhibidora será empujada hacia el interior de los poros rocosos de la formación geológica cercana al pozo. A continuación, usualmente, se cierra el pozo durante un periodo de horas a efectos de permitir que el inhibidor quede retenido, mediante diversos mecanismos, en la matriz de la roca. Cuando se activa el pozo nuevamente, el agua producida pasa por los poros en los que el producto químico ha sido retenido y disuelve parte de éste. De esta manera, el agua producida debería contener suficiente inhibidor de las incrustaciones para inhibir la deposición de incrustaciones. Cuando la concentración del inhibidor cae por debajo del MIC (concentración mínima del inhibidor que impide la deposición de las incrustaciones), debería volver a llevarse a cabo una inyección forzada en el pozo. Naturalmente, los periodos de vida prolongados de la inyección forzada mantendrán en un mínimo los costos generales del tratamiento de las incrustaciones en fondo de pozo.

En una forma de realización, la composición polimérica inhibidora de las incrustaciones utilizada en una aplicación de inyección forzada puede ser diluida en un solvente portador (usualmente salmuera) y ser propagada a una distancia radial optimizada en la formación geológica productora de petróleo, donde es retenida y

seguidamente liberada lentamente de regreso a la fase acuosa durante la producción normal del pozo. En una forma de realización, el proceso de inyección forzada, por lo general, incluye aplicar una solución diluida del polímero inhibidor de las incrustaciones con un agente tensioactivo (al 0,1 % en peso) para limpiar y refrigerar las proximidades del pozo. Una vez limpio, se introduce una solución elevadamente concentrada del polímero inhibidor de las incrustaciones, a razón de entre 5 y 20 por ciento en peso, seguida por una solución de baja concentración del polímero inhibidor de la incrustación. Las soluciones se dejan en contacto con el reservorio durante un intervalo de tiempo efectivo para permitir el equilibrio de la adsorción, luego de la cual se reanuda la producción del pozo. La adhesión a la formación geológica permite que el polímero inhibidor de las incrustaciones permanezca dentro del área cercana al pozo sin ser retirado por bombeo de la emulsión de petróleo y agua.

Si bien la aplicación de la inyección forzada del producto químico es uno de los métodos más comunes para tratar las incrustaciones en el fondo del pozo, el producto también podría ser aplicado mediante otras técnicas comúnmente utilizadas costa afuera, que incluyen la inyección de gas de elevación, inyección anular en el fondo del pozo, técnicas de encapsulado o de matriz soluble, inyección submarina en la cabecera del pozo por medio de la tubería de alimentación o, de hecho, tratamientos secundarios en la parte superior destinados a reforzar el rendimiento del inhibidor por cuanto las condiciones de proceso hacen variar la tendencia a formar incrustaciones.

En una forma de realización preferida, las composiciones inhibidoras de las incrustaciones de la presente invención se utilizan en el tratamiento de incrustaciones en condiciones de elevada temperatura y/o de elevada presión, por ejemplo, en pozos petrolíferos, gasíferos o geotérmicos. Las composiciones inhibidoras de las incrustaciones pueden utilizarse para tratar las incrustaciones en condiciones en las que la temperatura es de por lo menos 100 °C u oscila entre aproximadamente 120 °C a aproximadamente 260 °C, con preferencia, entre 230 °C a 260 °C. Las composiciones inhibidoras de las incrustaciones también pueden utilizarse para tratar las incrustaciones en condiciones en las que la presión es de por lo menos aproximadamente 5.000 psi u oscile entre aproximadamente 5.000 psi a aproximadamente 35.000 psi. En una forma de realización particular, el tratamiento de la inhibición de las incrustaciones tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 260 °C, con preferencia 230 °C a 260 °C, y una presión de aproximadamente 5.000 psi a 35.000 psi.

En una forma de realización preferida, la composición inhibidora de

incrustaciones de la presente invención se usa en el tratamiento de incrustaciones en condiciones en las que las salmueras usadas en la estimulación de pozos de producción petrolíferos o gasíferos tienen una elevada concentración de calcio. Las composiciones de inhibición de incrustaciones se pueden usar para tratar incrustaciones en salmueras que tengan una concentración de calcio igual o mayor que 12.000, con preferencia igual o mayor que 15.000 y con mayor preferencia, que tengan una concentración de calcio igual o mayor que 18.000 ppm.

El polímero inhibidor de las incrustaciones y/o sus composiciones pueden utilizarse en una cantidad que sea efectiva para producir cualquier efecto necesario o deseado. En una forma de realización, una cantidad efectiva de la composición inhibidora de las incrustaciones de las formas de realización puede depender de una o más condiciones presentes en el sistema particular para ser tratado y de las partes inhibidoras de las incrustaciones presentes en el polímero inhibidor de las incrustaciones, como entendería un experto en la técnica. Es posible influir sobre la cantidad efectiva, por ejemplo, mediante factores tales como el área sujeta a deposición, temperatura, cantidad de agua, y la concentración respectiva en el agua de las potenciales especies formadoras de incrustaciones y depósitos.

Para las aplicaciones de inyecciones forzadas, la concentración del copolímero de ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones de la presente invención es igual o superior al 1 % en peso, con preferencia igual o superior al 5 % en peso, con mayor preferencia, igual o superior al 10 % en peso, con mayor preferencia, igual o superior al 20 % en peso, y con mayor preferencia, igual o superior al 30 % en peso, referido al peso total de la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones. Para las aplicaciones de inyección forzada, la concentración del copolímero ácido policarboxílico en la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones de la presente invención es igual o inferior a 60 % en peso, con preferencia igual o inferior al 50 % en peso, y con mayor preferencia, aun, igual o inferior al 40 % en peso, basado en el peso total de la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones.

En una forma de realización de la presente invención, las composiciones acuosas inhibidoras de las incrustaciones de la presente invención comprenden el 10 % en peso, con mayor preferencia, el 15, con mayor preferencia, 16, con mayor preferencia, el 17, con mayor preferencia, el 18, con mayor preferencia, el 19, con mayor preferencia, el 20, con mayor preferencia, el 21, con mayor preferencia, el 22, con mayor preferencia, el 23, con mayor preferencia, el 24, con mayor preferencia, el

25, con mayor preferencia, el 26, con mayor preferencia, el 27, con mayor preferencia, el 28, con mayor preferencia, el 29, con mayor preferencia, el 30, con mayor preferencia, el 31, con mayor preferencia, el 32, con mayor preferencia, el 33, con mayor preferencia, el 34 o, con mayor preferencia, el 35 % en peso del polímero, referido al peso de la composición acuosa inhibidora de las incrustaciones total.

De acuerdo con diversas formas de realización, la composición utilizada para el tratamiento de acuerdo con la presente descripción será efectiva cuando el polímero inhibidor de las incrustaciones se utilice en niveles iguales o inferiores a 500 partes por millón (ppm). En algunas formas de realización, la composición es efectiva en concentraciones de por lo menos 1 ppm, con preferencia de 1 a 100 ppm; y en otras formas de realización, la concentración efectiva de 1 a aproximadamente 50 ppm. En determinadas formas de realización, la concentración efectiva del polímero es igual o inferior a 10 ppm, con preferencia igual o inferior a 20 ppm, con mayor preferencia, igual o inferior a 30 ppm, con mayor preferencia, igual o inferior a 40 ppm, y con mayor preferencia aún, igual o inferior a 50 ppm. En diversas forma de realización, la composición para el tratamiento puede añadirse directamente en el sistema acuoso deseado a ser tratado en una cantidad fija siempre que el pH sea subsiguientemente ajustado a efectos de neutralizar el polímero, como se indicó anteriormente, o puede proveerse en forma de solución acuosa y agregarse de manera continua o intermitente al sistema acuoso en la medida de lo deseado para algunas aplicaciones.

EJEMPLOS

El inhibidor de incrustaciones evaluado como Ejemplo 1 es un copolímero de ácido poliacrílico de bajo peso molecular que comprende el 55 % en peso de ácido acrílico, el 20 % en peso de ácido metacrílico y el 25 % en peso de ácido estirensulfónico que tiene un Mw ponderal de aproximadamente 7600 Dalton.

El inhibidor de incrustaciones evaluado como Ejemplo Comparativo A es un copolímero de ácido poliacrílico de bajo peso molecular que comprende el 80 % en peso de ácido acrílico y el 20 % en peso de ácido metacrílico que tiene un Mw ponderal promedio de aproximadamente 3100 Dalton comercializado como ACCENT™ 1126 por The Dow Chemical Company.

El envejecimiento térmico de los inhibidores de incrustaciones se lleva a cabo principalmente bajo condiciones de tipo de aplicación de un tratamiento de inyección forzada. Los inhibidores de incrustaciones son sometidos a ensayo como soluciones al 20 % en peso en agua de mar libre de sulfato en una bomba de digestión de ácido de

Parr revestida interiormente con Teflón colocada en un horno venteado.

Preparación de soluciones acuosas inhibidoras de incrustaciones

Se disuelve el inhibidor de incrustaciones en agua de mar sintética libre de sulfato. La composición del agua de mar libre de sulfato se describe en la Tabla 1. Se añade la cantidad adecuada de inhibidor de incrustaciones a una botella de vidrio de 6 onzas y se diluye con la cantidad adecuada de agua de mar libre de sulfato de manera de obtener una solución activa al 20 % en peso. Seguidamente se tapa la botella y se la sacude manualmente para mezclarlo bien.

Tabla 1

Ion	Ion en solución (ppm)	Sal	Masa de sal (g) en 1L de agua desionizada
Na	10.890,00	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	21.957,00		
		Masa total	41,572

Preparación de soluciones acuosas no envejecidas inhibidoras de incrustaciones

Tanto para el Ejemplo Comparativo A como para el Ejemplo 1, se prepara una solución acuosa de 1.000 ppm en una botella de material plástico de 250 ml, para lo cual se utiliza agua desionizada.

Preparación de soluciones acuosas envejecidas inhibidoras de incrustaciones

Se pesan recipientes Parr revestidos interiormente con PTFE y, a continuación, se los llena con solución inhibidora (nota: la cantidad de solución inhibidora añadida es igual o inferior al 60 % de la capacidad de la copa de PTFE). Los recipientes revestidos interiormente con PTFE y las soluciones se pesan, y se registran sus pesos. Dichas muestras del Ejemplo Comparativo A y del Ejemplo 1 se colocan en un

recipiente Parr equipado con un revestimiento interior de PTFE. Antes de sellar los recipientes, se burbujea nitrógeno gaseoso a través de la solución durante 30 minutos, y luego se desgasifica la solución al vacío. Una vez desgasificados, los recipientes se sellan y se calientan a 200 °C durante cinco días. Después de cinco días, se retiran los recipientes del reactor de Parr y se los deja enfriar a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego del envejecimiento, visualmente, el Ejemplo Comparativo adquiere un color negro con material precipitado y el Ejemplo 1 presenta un ligero cambio de color sin material precipitado.

Ensayo del rendimiento del bloqueo del tubo (*tube blocking*) dinámico con carbonato de calcio

El ensayo dinámico del bloqueo del tubo se lleva a cabo utilizando un equipo PSL Systemtechnik Automated Scale Rig, número de modelo 4025. La salmuera de ensayo se prepara mezclando Salmuera 1 y Salmuera 2; en la Tabla 2 se enumeran las composiciones de salmuera.

Tabla 2

Ion	Salmuera de ensayo, mg/l	Salmuera 1, mg/l	Salmuera 2, mg/l
Na	68.000	47.600	88.400
Ca	18.960	37.920	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

Los ensayos dinámicos son llevados a cabo usando las siguientes condiciones:

- Salmuera = salmuera de ensayo al 100 % (Tabla 4)
- Temperatura del sistema = 100 °C
- Presión del sistema = 250 psi
- Bobina: 1/16" OD SS316, L = 1.000 mm
- Velocidad de flujo = 10 ml/min total (5 ml por cada bomba)
- pH: 6,2

- Tiempo de incrustación en blanco = de 5 a 6 min
- Criterio de paso = > 1 psi de incremento en 30 min

Preparación de la Salmuera = la Salmuera 1 y la Salmuera 2 se preparan por separado a efectos de mantener los cationes de incrustación (Salmuera 1) y los aniones de incrustación (Salmuera 2) por separado, de manera tal que al mezclarse la Salmuera 1 con la Salmuera 2 en una relación 50:50 se obtendría la composición de Salmuera de Ensayo requerida. La Salmuera 1 y la Salmuera 2 se filtran previamente mediante un filtro de 0,45 µm. El pH deseado de una mezcla 50:50 de Salmuera 1 y Salmuera 2 es de 6,2.

Ensayo = La Salmuera 1 y la Salmuera 2 se inyectan por separado en el equipo de perforación. Una vez que se hallan a temperatura y presión, se los mezcla mediante una bobina de incrustaciones de microboro. Se registra la presión diferencial a través de la bobina a efectos de establecer la extensión de la escala registrada como una función del tiempo.

Ensayo en blanco = preparar una bobina SS316 de 1 m, poner en marcha las bombas para hacer fluir agua destilada a través de la bobina en el modo de ensayo (*test mode*) y ajustar la presión del sistema a la presión requerida de 250 psi. Luego, preparar las bombas en el modo de salida (*test outlet*) con las salmueras referidas y poner el sistema de regreso en el modo de ensayo. Calentar el horno a 100 °C. Seguidamente, empezar el ensayo en blanco en donde la bomba 1 inyecta la Salmuera 1, la bomba 2 inyecta la Salmuera 2. Registrar el incremento en la línea de base de la presión diferencial a medida que la salmuera fluye a través de la bobina. Medir el tiempo tomado para escalar a un aumento de 1 psi de presión diferencial por arriba de la línea de base de la salmuera anteriormente determinada a través de la bobina. Permitir escalar por completo (10 psi es el umbral de presión diferencial) diferencia en la presión diferencial, seguidamente registrar la presión diferencial y el tiempo.

Limpieza de la bobina = enjuagar la bobina con ácido cítrico al 10 % durante 2 a 3 horas a razón de 2 ml/min. Enjuagar la bobina con agua destilada durante 2 a 3 horas a de 2 ml/min a 5 ml/min. Controlar la presión diferencial a efectos de asegurar que vuelve a su valor original de manera de estar seguro que la bobina está limpia para empezar el siguiente experimento.

Experimento MIC (Concentración Mínima del Inhibidor) = Se prepara una solución del inhibidor de incrustaciones a ser sometido ensayo en Salmuera 2.

Preparar la bomba 3 con el inhibidor en la solución madre de Salmuera 2 a razón de 5 ml/min. Cegar las bombas 1 y 2 con las salmueras requeridas. Empezar el perfil de ensayo de MIC químico adecuado. Un ejemplo de un perfil de ensayo de MIC de un inhibidor de incrustaciones es: 40 ppm (inhibidor de incrustaciones en la Salmuera 2) durante 30 minutos, luego 30 ppm durante 30 min, luego 25 ppm durante 30 min, luego 20 ppm durante 30 min, luego 15 ppm durante 30 min, luego 10 ppm durante 30 min. Permitir incrustación completa y registrar la presión diferencial, la concentración final del inhibidor de las incrustaciones, y el momento del experimento. Los resultados para el Ejemplo 1 y para el Ejemplo Comparativo A antes y después del envejecimiento se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	MIC antes del envejecimiento, ppm	MIC después del envejecimiento a 200 °C, ppm
Ejemplo comparativo A	De 3 a 4	40
Ejemplo 1	20	10

Ensayo de compatibilidad de las salmueras

Preparación de la solución de salmuera de ensayo: se prepara una solución madre de 1 litro de la salmuera de ensayo deseada empleando las sales inorgánicas apropiadas para la concentración iónica deseada (Tabla 4). Las sales inorgánicas se disuelven en agua desionizada. Pueden quedar cantidades muy pequeñas de materiales insolubles después de que los reactivos inorgánicos se hayan disuelto. Para la reproducibilidad de los resultados, las soluciones se filtran a través de un papel de filtro Whatman de grado 1 antes del uso.

Preparación de soluciones inhibidoras de incrustaciones: 1.000 ppm de soluciones inhibidoras de incrustaciones del Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo A se preparan en agua desionizada. La cantidad apropiada de inhibidor de incrustaciones se añade a una botella de plástico de 250 mL y se diluye con la cantidad apropiada de agua desionizada. La botella se tapó y se agitó manualmente para mezclar bien.

Tabla 4

	Salmuera de ensayo
Ion	ppm
Na	68.000
K	4.960

Mg	680
Ca	18.960
Ba	2.340
Sr	1.625
Cl	147.401

Ensayos de compatibilidad en bancos de pruebas con salmuera de ensayo

Preparación de soluciones en la salmuera de ensayo con diferentes concentraciones inhibitoras de incrustaciones:

- Cada solución se prepara por duplicado empleando viales de vidrio de 20 g con tapas.
- Usando 1.000 ppm de soluciones madre inhibitoras poliméricas preparadas con anterioridad, la cantidad necesaria se pipetea en viales de vidrio de 20 gramos y se diluye con salmuera de ensayo para proporcionar concentraciones de inhibidor a 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm, o en una base activa (típicamente, de 40 a 50 % en peso de activos poliméricos).
- Las soluciones poliméricas también se ensayan como 1 % en peso “como tales” y se preparan pesando, por ejemplo, 0,2 g de la solución polimérica al 40 % en peso en agua y diluyendo hasta 20 g de salmuera Shearwater.
- La mezcla se agita bien usando una pequeña mezcladora de vórtice.
- El ejemplo 1 se ensaya antes y después del tratamiento.
- Las observaciones respecto de la turbidez y los precipitados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

	Compatibilidad			
Inhibidor de incrustaciones	25 ppm	50 ppm	100 ppm	1 % en peso
Ejemplo Comparativo A				
no envejecido	turbio	transparente	transparente	turbio / mucha precipitación
Ejemplo 1				
no envejecido	transparente	transparente	transparente	transparente/

				poca precipitación
envejecido a 200 °C	transparente/ poca precipitación	transparente/ poca precipitación	transparente/ poca precipitación	ligeramente turbio/ poca precipitación