

POLÍMEROS ROMPIBLES PARA LA RECUPERACIÓN ASISTIDA DE HIDROCARBUROS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia al campo de la exploración y la explotación de una formación subterránea. La invención hace referencia más específicamente al tratamiento de un fluido recuperado de una formación subterránea.

La invención hace referencia particularmente al campo de la recuperación mejorada de hidrocarburos (o Recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés)).

ARTE PREVIO

Para la exploración y explotación de una formación subterránea, es una práctica común inyectar un fluido en la formación subterránea con el fin de aumentar la eficiencia de los procesos (Han D. K. & al, Recent Development of Enhanced Oil Recovery in China, J. Petrol. Sci. Eng. 22(1-3): 181-188; 1999). Para optimizar estos procesos, es una práctica común incluir al menos un aditivo en el fluido inyectado. Este aditivo puede tomar la forma de una formulación de moléculas orgánicas, como polímeros, copolímeros o tensoactivos, etc. Esta formulación también puede contener moléculas inorgánicas como minerales (arcillas, barita, etc.), partículas de óxidos (óxidos de titanio, óxidos de hierro, etc.), etc. La adición de aditivo(s) presenta ciertos problemas relacionados, en particular, a la presencia del aditivo, o de las moléculas que lo constituyen, en el agua producida. Para la recuperación mejorada de petróleo, particularmente, es ventajoso conocer si el aditivo utilizado, en general polímeros, copolímeros y tensoactivos, se encuentra en el agua producida, con el fin de realizar un tratamiento apropiado del agua.

Existen varios métodos de recuperación mejorada de petróleo. Cuando el fluido inyectado, también conocido como fluido de barrido, tiene compuestos que le han sido agregados, se utiliza el término recuperación mejorada terciaria. Estos compuestos químicos son polímeros, tensoactivos, compuestos alcalinos o mezclas de estos productos. En comparación con una simple inyección de agua o salmuera, la ventaja de la presencia de un polímero es aumentar la viscosidad del fluido de barrido y, en consecuencia, mejorar la relación de movilidad del fluido inyectado a los hidrocarburos presentes en la formación subterránea.

La eficiencia de recuperación de hidrocarburos se incrementa mediante una mejor eficiencia del barrido de la formación (Han D. K. & al, Recent Development of Enhanced Oil Recovery in China, J.

Petrol. Sci. Eng. 22(1-3): 181-188; 1999). Los polímeros utilizados en este método son generalmente polímeros de altas masas moleculares seleccionados por sus propiedades viscosificantes y concentraciones moderadas.

Durante las operaciones de producción de petróleo, frecuentemente el agua se produce en conjunto con el crudo, normalmente se indica una relación de tres barriles de efluente acuoso por barril de crudo.

El crudo y el agua deben separarse. El aceite se transporta a su lugar de refinación y el agua se trata para eliminar los compuestos no deseados y cumplir con las normas en materia de residuos.

Se aplican varias técnicas para el tratamiento del agua de producción, en particular para la eliminación de gotas dispersas de crudo: sedimentación por separación gravitacional, centrifugación, flotación con o sin inyección de gas y filtración.

No obstante, el uso de polímeros en la recuperación mejorada terciaria presenta problemas prácticos. En los pozos de producción se recupera un efluente de producción que comprende una mezcla de fluido acuoso y de hidrocarburos en forma de emulsión, cuya relación agua/hidrocarburo cambia en función de la duración de la producción. La presencia de polímero en el efluente de producción, debido al efecto viscosificante de dicho polímero, dificulta la separación de los distintos fluidos (petróleo, gas, agua) y, en particular, la realización de tratamientos secundarios del agua (Zhang YQ & al. *Treatment of produced water from polymer flooding in oil production by the combined method of hydrolysis acidification dynamic membrane bioreactor-coagulation process*, J. Petrol. Sci. Eng., 74 (1-2): 14-19, 2010). Cuando el efluente de producción alcanza la superficie, se trata en una unidad de superficie. Esta unidad permite separar los distintos fluidos, a saber, el gas, el aceite y el agua. Con el resultado del tratamiento superficial, los hidrocarburos están listos para ser refinados. El agua es tratada y descontaminada para minimizar que se viertan productos tóxicos al medio ambiente, cuyos umbrales están sujetos a normas. La presencia del polímero en los fluidos producidos, como se informa en el documento SPE 65390 (2001) "*Emulsification and stabilization of ASP Flooding Produced liquid*", puede conducir a la estabilización de las emulsiones en los fluidos producidos y puede presentar problemas en términos de los procesos de tratamiento superficial, en cuanto a la separación del agua, el petróleo y el gas y, en particular, en cuanto a los procesos secundarios de tratamiento del agua.

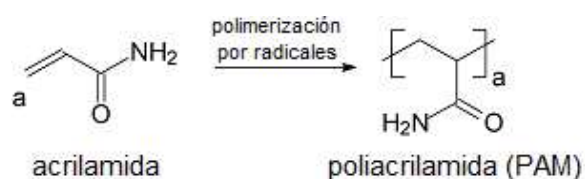
Aunque la ventaja de la presencia de un polímero es aumentar la viscosidad del agua de barrido para mejorar la extracción de los hidrocarburos presentes en la formación subterránea, la viscosidad del

agua en el efluente de producción se convierte en un obstáculo para la separación entre el agua y los hidrocarburos.

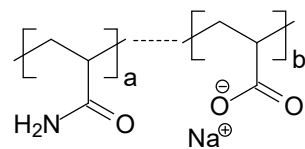
Este problema ha llevado a los operadores en el campo a contemplar medios para reducir la viscosidad del agua producida, es decir, de la fase acuosa en el efluente de producción, con el fin de mejorar la separación entre el agua y los hidrocarburos. Entre estos medios, se prevé la degradación del polímero(s) viscosificante(s) en el agua producida, y se describe en la técnica anterior.

Los polímeros convencionales utilizados para la recuperación mejorada de petróleo (EOR) son polímeros de masas molares elevadas que generalmente pertenecen a la familia de las poliacrilamidas (PAM) o a las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM).

Las poliacrilamidas se obtienen mediante polimerización radical de acrilamida según el siguiente esquema general.



Las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas son copolímeros de acrilamida con ácido acrílico o un acrilato, por ejemplo, un acrilato de un elemento de metal alcalino, como por ejemplo, el sodio. Pueden representarse, por ejemplo, por la siguiente fórmula general en la que el elemento de metal alcalino es sodio. La unidad del monómero de acrilamida generalmente es predominante.



Pueden obtenerse poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, por ejemplo, mediante copolimerización de acrilamida con ácido acrílico, cuya función del ácido carboxílico puede neutralizarse opcionalmente a una función carboxilato de un elemento de metal alcalino tal como, por ejemplo, el sodio. Las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas también pueden obtenerse por copolimerización de acrilamida con un acrilato de un elemento de metal alcalino, como por ejemplo, el acrilato de sodio.

Las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas también se pueden obtener mediante polimerización de acrilamida en poliacrilamida, seguida de hidrólisis parcial de las funciones amida en funciones ácido carboxílico o funciones carboxilato de sales de metales alcalinos.

Las HPAM pueden ser copolímeros aleatorios o de bloque.

La figura 1 resume las rutas de síntesis de las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas del arte previo en el caso en el que el elemento de metal alcalino sea sodio.

Los polímeros convencionales utilizados en la EOR son polímeros de masas molares altas que generalmente pertenecen a la familia de las poliacrilamidas (PAM) o de las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM). Pueden contener opcionalmente unidades monoméricas de tipo N-vinilpirrolidona o sulfonato de acrilamida terc-butil (ATBS).

La degradación de estos polímeros con el fin de reducir o eliminar su efecto viscosificante se describe particularmente en el documento SPE-163751 "*Chemical degradation of HPAM by oxidization in produced water*, (2013)", en el cual las HPAM son degradadas por la acción de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno o persulfato de sodio, o por fotodegradación en presencia de dióxido de titanio. El documento SPE-169719-MS "*Treating back produced polymer to enable use of conventional water treatment technologies*, (2014)" describe, con el fin de reducir la viscosidad del agua producida, la degradación de los polímeros HPAM por la acción de varios agentes oxidantes como el persulfato de potasio, el percarbonato de potasio, el peróxido de hidrógeno, el hipoclorito de sodio, el reactivo de Fenton o el permanganato de potasio.

El documento SPE-179776-MS "*Management of viscosity of the back produced viscosified water*, (2016)" describe, con el fin de reducir la viscosidad del agua producida, la degradación de los polímeros HPAM mecanoquímica, térmica y químicamente, en particular por medios de derivados clorados.

Los medios que aparecen en el arte previo para degradar el polímero se basan fundamentalmente en el uso de reactivos químicos, particularmente, agentes oxidantes (Ahmadum & al; *Review of Technologies for Oil and Gas Production Water Management*; J. Hazard Mater., 170 (2 -3): 530-551. 2009). La eficacia del tratamiento depende esencialmente de la reactividad per se de estos agentes oxidantes, de su concentración y de las condiciones en las que se llevará a cabo la degradación, particularmente, la temperatura y el tiempo de reacción. Las mejoras descritas en el arte previo consisten, comenzando con un polímero que es un HPAM convencional, en optimizar la selección y concentración del agente oxidante y también las condiciones de reacción.

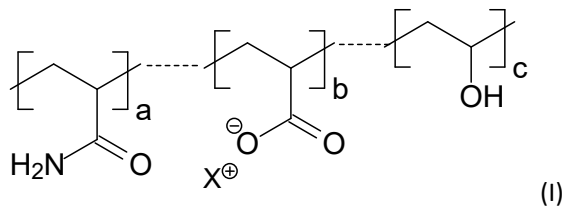
El solicitante ha descubierto, sorpresivamente, que es posible inyectar un fluido acuoso que contiene un polímero particular como aditivo que permite aumentar la viscosidad del fluido para optimizar la recuperación mejorada de hidrocarburos, y que es posible, además, reducir la viscosidad del fluido una vez que dicho fluido se ha reproducido en la superficie para favorecer la separación entre los hidrocarburos y el agua, y facilitar las posteriores operaciones de tratamiento del agua.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Resumen de la invención

La invención hace referencia a un proceso para la recuperación mejorada de hidrocarburos en una formación subterránea, particularmente, la recuperación mejorada de crudo, que comprende al menos las siguientes etapas:

- a) se inyecta al menos un fluido en dicha formación subterránea, dicho fluido inyectado comprende al menos un terpolímero que es soluble en agua en solución acuosa, siendo dicho terpolímero soluble en agua una poliacrilamida parcialmente hidrolizada de fórmula (I)



en donde X es un catión de metal alcalino elegido entre sodio, litio o potasio, o un catión de amonio NH_4^+ ;

los coeficientes a, b y c se definen de la siguiente manera:

$\frac{a}{a+b+c}$ es mayor o igual a 0,50, preferiblemente entre 0,5 y 0,8, límites incluidos,

$\frac{b}{a+b+c}$ es menor que 0,50, preferiblemente entre 0,1 y 0,4, límites incluidos,

$\frac{c}{a+b+c}$ está entre 0,01 y 0,20, preferiblemente entre 0,02 y 0,15, límites incluidos,

todas las relaciones tienen una suma igual a 1;

b) se recupera al menos un efluente de producción de dicha formación subterránea que comprende al menos una fase acuosa y una fase orgánica.

El proceso puede comprender una etapa c) en la que se produce una reacción de escisión de cadena de dicho terpolímero soluble en agua con el fin de reducir la viscosidad de la fase acuosa de dicho efluente de producción para permitir la separación o el tratamiento posterior de dicha fase acuosa.

Preferiblemente, la reacción de escisión de cadena de dicho terpolímero se produce por oxidación por medio de un agente oxidante.

Ventajosamente, el agente oxidante se elige entre: un peryodato, por ejemplo un peryodato de sodio, potasio o amonio, un hipoclorito, como por ejemplo, un hipoclorito de sodio o potasio, un persulfato, como por ejemplo, un persulfato de sodio o potasio, un peróxido, como por ejemplo, un peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico, un permanganato, como por ejemplo, un permanganato de potasio y reactivo de Fenton.

Es posible provocar la reacción de escisión de cadena de dicho terpolímero por biodegradación.

Dicha biodegradación puede realizarse en condiciones aeróbicas y catalizada por alcohol oxidasas o hidrolasas o deshidrogenasas.

Como alternativa, dicha biodegradación se puede llevar a cabo en condiciones anaeróbicas mediante bacterias fermentativas heterótrofas, bacterias reductoras de sulfato y bacterias metanogénicas.

Es posible provocar la reacción de escisión de cadena de dicho terpolímero por fotodegradación.

En una realización particular, la reacción de escisión de cadena de dicho terpolímero durante el paso c) se produce por oxidación por medio de un agente oxidante, acoplado con biodegradación o fotodegradación.

El proceso puede comprender un paso d) de separación de la fase acuosa y la fase orgánica de dicho efluente de producción.

Los pasos c) y d) se pueden invertir o repetir.

Dicho terpolímero consiste preferiblemente en la unión de tres unidades monoméricas derivadas de los siguientes monómeros:

- acrilamida,
- ácido acrílico o acrilato de un elemento de metal alcalino, como acrilato de sodio,
- y alcohol vinílico.

Dicho terpolímero soluble en agua se puede preparar mediante terpolimerización de acrilamida con ácido acrílico y acetato de vinilo, seguido de una reacción de hidrólisis en condiciones básicas.

Dicho terpolímero soluble en agua también se puede preparar mediante terpolimerización de acrilamida con el acrilato de un elemento de metal alcalino, por ejemplo, sodio y acetato de vinilo, seguido de una reacción de hidrólisis en condiciones básicas.

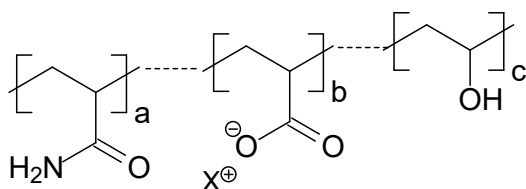
Dicho terpolímero soluble en agua se puede preparar finalmente mediante copolimerización de acrilamida con acetato de vinilo, seguido de una reacción de hidrólisis en condiciones básicas.

Ventajosamente, las reacciones de copolimerización o terpolimerización se realizan en fase acuosa se inician por uno o más iniciadores de polimerización por radicales como peróxidos o hidroperóxidos orgánicos, compuestos azo como 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), persulfatos de amonio o persulfatos con cationes de metal alcalino, a una temperatura generalmente de entre 20 °C y 100 °C, más generalmente entre temperatura ambiente y 80 °C, preferiblemente en una atmósfera inerte, durante un período de entre 2 minutos y 12 horas.

Ventajosamente, el terpolímero soluble en agua se aísla al final de las reacciones de copolimerización o terpolimerización, y al final del paso de hidrólisis, mediante precipitación a partir de un antidisolvente seleccionado preferiblemente entre los solventes orgánicos conocidos por los expertos en la técnica, en particular, la acetona o el metanol, para obtener un polímero precipitado.

En una realización, el polímero precipitado luego se disuelve en agua, posteriormente, se realiza una segunda precipitación a partir de un antidisolvente.

La invención hace referencia al uso de un terpolímero soluble en agua como aditivo al fluido inyectado en un proceso para la recuperación mejorada de hidrocarburos en una formación subterránea, particularmente, la recuperación mejorada de crudo, siendo dicho terpolímero soluble en agua una poliacrilamida parcialmente hidrolizada de fórmula (I).



(I)

en donde X es un catión de metal alcalino elegido entre sodio, litio o potasio, o un catión de amonio NH_4^+ ;

los coeficientes a, b y c se definen de la siguiente manera:

$\frac{a}{a+b+c}$ es mayor o igual a 0,50, preferiblemente entre 0,5 y 0,8, límites incluidos,

$\frac{b}{a+b+c}$ es menor que 0,50, preferiblemente entre 0,1 y 0,4, límites incluidos,

$\frac{c}{a+b+c}$ está entre 0,01 y 0,20, preferiblemente entre 0,02 y 0,15, límites incluidos,

todas las relaciones tienen una suma igual a 1.

Descripción detallada de la invención

El término "efluente de producción" significa en particular fluidos complejos que comprenden, solos o en mezcla, agua de producción, hidrocarburos, fluidos de perforación, fluidos de fracturamiento, agua de formaciones geológicas, etc.

La presente invención hace referencia al uso de una familia de polímeros viscosificantes para una recuperación mejorada de petróleo, siendo dichos polímeros particularmente adecuados por ser más sensibles a la degradación, en particular bajo la acción de agentes oxidantes, que los polímeros usados convencionalmente en la EOR, tales como las HPAM. La mayor sensibilidad de estos polímeros a la acción de agentes oxidantes permite, mediante una mejor degradación, obtener una mejor reducción de la viscosidad de la fase acuosa del efluente de producción que los contiene. También puede permitir obtener esta reducción de viscosidad más rápidamente o en condiciones más leves.

Listado de las figuras

La figura 1 presenta el esquema de rutas para la síntesis de las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas del arte previo.

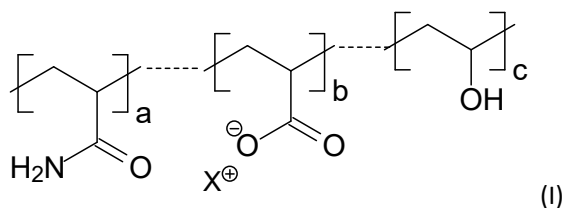
La figura 2 presenta la fórmula química (I) de los terpolímeros utilizados en el proceso de acuerdo con la invención, con $X = Na$.

La figura 3 presenta los esquemas de tres rutas de síntesis de las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, que contienen al menos una unidad de monómero del tipo alcohol de vinilo, y los cuales son utilizados en el proceso de acuerdo con la invención

Las figuras ilustran la invención de manera no limitante.

Los terpolímeros presentes en el fluido inyectado en el proceso de recuperación mejorada de acuerdo con la invención son poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas que contienen al menos una unidad monomérica de tipo alcohol de vinilo. Dichos terpolímeros comprenden la unión de tres unidades monoméricas derivadas de los siguientes monómeros: 1) acrilamida, 2) ácido acrílico o acrilato de un elemento de metal alcalino, como por ejemplo, acrilato de sodio, y 3) alcohol de vinilo. La distribución de estas unidades monoméricas a lo largo de la cadena polimérica puede ser aleatoria o en bloques.

Dichos terpolímeros se pueden representar mediante la siguiente fórmula general (I) en la que el elemento X es un catión de metal alcalino, seleccionado entre los cationes de elementos de metal alcalino como el sodio, el litio o el potasio, preferiblemente sodio (véase figura 2). El elemento de metal alcalino se puede reemplazar opcionalmente con un catión de amonio NH_4^+ .



En la formula general (I), los coeficientes a, b y c se definen de la siguiente manera:

$\frac{a}{a+b+c}$ es mayor o igual a 0,50, preferiblemente entre 0,5 y 0,8, límites incluidos,

$\frac{b}{a+b+c}$ es menor que 0,50, preferiblemente entre 0,1 y 0,4, límites incluidos,

$\frac{c}{a+b+c}$ está entre 0,01 y 0,20, preferiblemente entre 0,02 y 0,15, límites incluidos,

todas las relaciones tienen una suma igual a 1.

Sorpresivamente, el solicitante ha descubierto que la presencia de al menos una unidad monomérica de tipo alcohol de vinilo dentro de la cadena de dicho polímero aumenta la sensibilidad de la cadena polimérica a que se rompa, en particular, bajo la acción de reactivos oxidantes. Así, es posible, bajo la acción de reactivos oxidantes, y generalmente en condiciones más leves que en el arte previo, romper la cadena polimérica en dos o más segmentos, lo que permite reducir la masa molar del polímero y así disminuir así su poder viscosificante.

La presencia de unidades monoméricas de tipo alcohol de vinilo insertadas en la cadena polimérica de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada, como se describió anteriormente, hace que dicho polímero sea escindible en particular en condiciones en las que una poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM convencional no sería rompible o, en cualquier caso, sería menos rompible.

Preparación de los terpolímeros utilizables en el proceso EOR de acuerdo con la invención

La síntesis de los terpolímeros de la invención se puede realizar ventajosamente de acuerdo con tres rutas descritas a continuación (véase figura 3).

En una primera realización, el terpolímero utilizado en la invención se prepara por terpolimerización por radicales de acrilamida con ácido acrílico y acetato de vinilo, la reacción de terpolimerización seguida por una reacción de hidrólisis en condiciones básicas, por ejemplo en presencia de hidróxido de sodio, que hidroliza la función éster proporcionada por la unidad monomérica de acetato de vinilo a una función alcohol y simultáneamente neutraliza la función ácido carboxílico presente en la unidad monomérica de ácido acrílico, para dar una función carboxilato, por ejemplo, el carboxilato de sodio. La reacción de hidrólisis también puede impactar las funciones amida proporcionadas por la unidad monomérica de acrilamida, para dar funciones carboxilato. Esta última reacción puede limitarse llevándola a cabo en condiciones de hidrólisis moderadas, en particular, llevándola a cabo a temperaturas moderadas, por ejemplo, a temperatura ambiente, dada la mayor estabilidad de las funciones amida frente a la hidrólisis en comparación con las funciones éster.

En una segunda realización, el terpolímero utilizado en la invención se prepara mediante terpolimerización por radicales de acrilamida con el acrilato de un elemento de metal alcalino, por ejemplo, el sodio, y acetato de vinilo, la reacción de terpolimerización seguida por una reacción de hidrólisis en condiciones básicas, por ejemplo, en presencia de hidróxido de sodio, que hidroliza la función éster proporcionada por la unidad monomérica de acetato de vinilo a una función alcohol. La reacción de hidrólisis también puede impactar las funciones amida proporcionadas por la unidad monomérica de acrilamida, para dar funciones carboxilato. Esta última reacción se puede limitar llevándola a cabo en condiciones de hidrólisis moderadas, dada la mayor estabilidad de las funciones amida con respecto a la hidrólisis en comparación con las funciones éster.

En una tercera realización, el terpolímero utilizado en la invención se prepara mediante copolimerización por radicales de acrilamida con acetato de vinilo, la reacción de copolimerización seguida por una reacción de hidrólisis en condiciones básicas, por ejemplo en presencia de una base como el hidróxido de sodio, que hidroliza las funciones éster proporcionadas por la unidad monomérica de acetato de vinilo a una función alcohol. En este caso, la base hidroliza, durante el mismo paso, las funciones amida proporcionadas por la unidad monomérica de acrilamida a funciones carboxilato.

Las tres rutas de síntesis se pueden representar mediante el esquema de la figura 3 en el que la base es hidróxido de sodio y el elemento de metal alcalino X es sodio Na, pero puede ser cualquier otro

elemento de metal alcalino, como por ejemplo, el litio o el potasio. El elemento de metal alcalino se puede reemplazar opcionalmente con el catión amonio NH_4^+ .

Condiciones de operación

Polimerización

Las reacciones de polimerización, copolimerización o terpolimerización generalmente se realizan en agua. Las reacciones son iniciadas por uno o más iniciadores de polimerización por radicales pertenecientes a familias químicas conocidas, como por ejemplo, los peróxidos o hidroperóxidos orgánicos, compuestos azo como el 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), persulfatos de amonio o persulfatos de catión de metal alcalino.

Las reacciones de polimerización se llevan a cabo a una temperatura generalmente entre 20 °C y 100 °C, y generalmente, entre temperatura ambiente y 80 °C.

Las reacciones de polimerización se llevan a cabo preferiblemente en ambiente inerte.

El tiempo de polimerización se encuentra generalmente entre unos minutos y algunas horas, preferiblemente entre 2 minutos y 12 horas, preferiblemente entre 1 y 6 horas, muy preferiblemente entre 30 minutos y 4 horas.

Los monómeros se disuelven preferiblemente en una solución acuosa, en las proporciones que permitan obtener las relaciones deseadas entre los índices a, b y c. La solución se puede desgasificar con anticipación con argón para obtener un ambiente inerte. El iniciador de radicalización elegido se introduce luego en proporciones conocidas por los expertos en la técnica para iniciar la polimerización. La mezcla se calienta opcionalmente para obtener una temperatura por encima de la temperatura ambiente y opcionalmente se somete a agitación. La mezcla se enfría ventajosamente a temperatura ambiente. El polímero obtenido se aísla por precipitación del antidisolvente. Ventajosamente, el polímero se lava, preferiblemente se lava con el mismo antidisolvente, luego se seca ventajosamente a una temperatura de entre 20 °C y 100 °C durante un período de entre 1 y 24 h.

Hidrólisis en condiciones básicas

El polímero seco se disuelve en una solución acuosa alcalina, preferiblemente agua con hidróxido de sodio, de tal forma que el pH de la solución sea estrictamente arriba de 7, ventajosamente arriba de

9, preferiblemente arriba de 11, muy preferiblemente entre 12,0 y 13,5, incluso más preferiblemente entre 12,5 y 13,0. El medio ventajosamente de desgasifica con argón para trabajar en un ambiente inerte, luego se agita a temperatura ambiente durante un periodo de entre 1 y 48 horas, preferiblemente entre 2 y 36 horas, más preferiblemente entre 12 y 24 horas. Ventajosamente, el pH de la solución es estrictamente superior a 7, más preferiblemente superior a 8, incluso más preferiblemente entre 9 y 11. El polímero parcialmente hidrolizado obtenido se aísla mediante precipitación del antidisolvente. Ventajosamente, el polímero se lava, preferiblemente se lava con el mismo antidisolvente, luego se seca ventajosamente a una temperatura de entre 20 °C y 100 °C durante un período de entre 1 y 24 h.

La reacción de hidrólisis se realiza en condiciones básicas disolviendo el polímero obtenido en presencia de un compuesto básico, tal como el hidróxido de sodio. El pH de la mezcla está estrictamente arriba de 7, preferiblemente arriba de 9, más preferiblemente arriba de 11, e incluso más preferiblemente entre 11,5 y 13,5, muy ventajosamente entre 12,0 y 13,5, límites incluidos.

Al final de cada una de los pasos de polimerización e hidrólisis, el polímero obtenido se aísla, usualmente por precipitación de un antidisolvente que se elige preferiblemente entre los solventes orgánicos que los expertos en la técnica conocen, en particular, acetona o metanol. Esta operación de precipitación puede repetirse opcionalmente después de la precipitación del polímero obtenido a partir del antidisolvente; el polímero precipitado se disuelve en agua, luego se lleva a cabo una segunda precipitación de un antidisolvente.

Después de la precipitación, el polímero se lava ventajosamente, preferiblemente se lava con el mismo antidisolvente, posteriormente se seca a una temperatura de entre 20 °C y 100 °C durante un período ventajosamente de entre 1 y 24 h.

La relación de masa de nitrógeno a carbono, N/C, del terpolímero soluble en agua obtenido es ventajosamente entre 0,1 y 0,5, preferiblemente, entre 0,2 y 0,4.

Proceso de recuperación mejorada de hidrocarburos de acuerdo con la invención

Tras la inyección de un fluido en la formación subterránea de acuerdo con el proceso según la invención, cuando el efluente de producción se recupera en la superficie, la separación del agua de

producción y del polímero se facilita mediante un tratamiento que permite escindir la cadena del terpolímero soluble en agua descrito con anterioridad.

En una realización preferida, la reacción de escisión de la cadena polimérica de la invención se puede producir mediante la acción de un agente oxidante conocido por romper los enlaces covalentes entre dos átomos de carbono, como por ejemplo, sin ser limitante:

- ☐ un peryodato, por ejemplo, el peryodato de sodio, potasio o amonio
- ☐ un hipoclorito, por ejemplo, un hipoclorito de sodio o potasio.
- ☐ un persulfato, por ejemplo, un persulfato de sodio o potasio.
- ☐ un peróxido, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico.
- ☐ un permanganato, por ejemplo, el permanganato de potasio.
- ☐ el reactivo de Fenton.

En otra realización, la reacción para la escisión de la cadena polimérica de la invención se puede llevar a cabo ventajosamente por biodegradación. La biodegradación puede realizarse en condiciones aeróbicas y catalizada por alcohol oxidasas o hidrolasas responsables por las escisiones de tipo endo. A través de esta ruta de biodegradación, el producto de reacción final es el CO_2 . Se puede catalizar mediante deshidrogenasas, las cuales dan lugar a la formación de intermedios del tipo poli(vinil)cetona, posteriormente escindidos mediante hidrolasas para dar, como producto final de biodegradación, metilcetonas o carboxilatos.

La biodegradación se puede llevar a cabo en condiciones anaeróbicas, mediante la acción sinérgica de consorcios bacterianos compuestos por bacterias fermentativas heterótrofas, bacterias reductoras de sulfato y bacterias metanogénicas. Esta cadena de degradación da como resultado la producción de acetato, de CH_4 y de CO_2 . A nivel industrial, estas operaciones pueden concebir en digestores anaeróbicos.

En los dos casos, estas biodegradaciones dan lugar a oligómeros de masas inferiores e inducen caídas significativas en la viscosidad.

En otra realización más, la reacción de escisión de la cadena polimérica de la invención puede llevarse a cabo mediante fotodegradación. Esto implica la rotura de enlaces covalentes bajo la acción de fotones, por ejemplo, sometiendo la solución de polímero a radiación ultravioleta, o la rotura de

enlaces después de la ionización, por ejemplo, causada por someter la muestra a radiación con electrones acelerados.

En una realización preferida, es ventajoso acoplar la degradación del polímero bajo el efecto de un reactivo químico, tal como un agente oxidante, a la biodegradación o a la fotodegradación.

El proceso según la invención puede comprender al menos un paso d) de separación de la fase acuosa y la fase orgánica de dicho efluente de producción, antes o después del paso de tratamiento que permita escindir la cadena del terpolímero soluble en agua descrito anteriormente. preferiblemente antes.

La fase acuosa puede entonces someterse a cualquier tipo de tratamiento de agua convencional secundario como el descrito anteriormente.

EJEMPLOS:

Ejemplo 1: síntesis de un terpolímero HPAM-co-alcohol de vinilo de acuerdo con la invención

Se introducen 55 mg de persulfato de amonio en una solución de 6,4 g (0,090 mol) de acrilamida, de 1,6 g (0,017 mol) de acrilato de sodio y de 1,89 g (0,022 mol) de acetato de vinilo en 250 g de agua, previamente desgasificada con argón, luego el medio se lleva a 60 °C con una agitación por 5 horas. Después de volver a la temperatura ambiente, el polímero formado se aísla mediante precipitación a partir de 1,2 l de acetona. Después de lavar con 500 mL de acetona, el polímero se seca a 50 °C por 5 horas. Se obtienen 5,05 g de un sólido blanquecino.

Se disuelven 2,5 g del sólido obtenido en 50 g de agua que contienen 0,444 g (0,011 mol) de hidróxido de sodio. El pH de la solución está entre 12,5 y 13,0. El medio se desgasifica con argón y posteriormente se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. El pH es entonces de 9,5. El polímero formado se aísla por precipitación a partir de 0,6 l de metanol. Después de lavar con 400 mL de metanol, el polímero se seca a 50 °C por 3,5 horas. Se obtienen 1,4 g de un sólido blanquecino. El análisis elemental del polímero indica una relación de masa N/C igual a 0,232.

Ejemplo 2: síntesis de un terpolímero HPAM-co-alcohol de vinilo de acuerdo con la invención

Se introducen 27 mg de persulfato de amonio en una solución de 3,6 g (0,051 mol) de acrilamida, de 0,90 g (0,0096 mol) de acrilato de sodio y de 1,00 g (0,012 mol) de acetato de vinilo en 100 g de agua,

previamente desgasificada con argón, luego el medio se lleva a 60 °C con una agitación por 5 horas. Después de volver a la temperatura ambiente, se introduce 0,93 g (0,023 mol) de hidróxido de sodio. El pH de la solución está entre 12,5 y 13,0. El medio se desgasifica con argón y posteriormente se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. El pH es entonces de 9,5. El polímero formado se aísla por precipitación a partir de 0,5 l de metanol. Después de lavar con 400 mL de metanol, el polímero se seca a 50 °C por 4 horas. Se obtienen 4,6 g de un sólido blanquecino. El análisis elemental del polímero indica una relación de masa N/C igual a 0,25.

Ejemplo 3: síntesis de un terpolímero HPAM-co-alcohol de vinilo de acuerdo con la invención

Se introducen 24 mg de persulfato de amonio en una solución de 3,6 g (0,051 mol) de acrilamida y de 0,50 g (0,0058 mol) de acetato de vinilo en 100 g de agua, previamente desgasificada con argón, luego el medio se lleva a 60 °C con una agitación por 5 horas. Después de volver a la temperatura ambiente, se introduce 0,93 g (0,023 mol) de hidróxido de sodio. El pH de la solución es de 12,5. El medio se desgasifica con argón y posteriormente se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. El pH es entonces de 9,5. El polímero formado se aísla por precipitación a partir de 1,0 l de metanol. Después de lavar con 400 mL de metanol, el polímero se seca a 50 °C por 4 horas. Se obtienen 3,3 g de un sólido blanquecino. El análisis elemental del polímero indica una relación de masa N/C igual a 0,28.

Ejemplo 4 (comparativo): síntesis de una poliacrilamida

Se introducen 60 mg de persulfato de amonio en una solución de 10,0 g (0,14 mol) de acrilamida en 250 g de agua, previamente desgasificada con argón, luego el medio se lleva a 60 °C con una agitación por 5 horas. Después de volver a la temperatura ambiente, el polímero formado se aísla mediante precipitación a partir de 1,8 l de acetona. Después de lavar con 500 mL de acetona, el polímero se seca a 50 °C por 5 horas. Se obtienen 9,1 g de un sólido blanquecino. El análisis elemental del polímero indica una relación de masa N/C igual a 0,38.

Ejemplo 5 (comparativo): síntesis de un copolímero HPAM

Se introducen 27 mg de persulfato de amonio en una solución de 4,2 g (0,059 mol) de acrilamida y de 0,80 g (0,0085 mol) de acrilato de sodio en 260 g de agua, previamente desgasificada con argón, luego el medio se lleva a 60 °C con una agitación por 5 horas. Después de volver a la temperatura ambiente, el polímero formado se aísla mediante precipitación a partir de 1,4 l de acetona. Después de lavar con

500 mL de acetona, el polímero se seca a 50 °C por 5 horas. Se obtienen 3,1 g de un sólido blanquecino. El análisis elemental del polímero indica una relación de masa N/C igual a 0,35.

Ejemplo 6: ensayos de degradación oxidativa

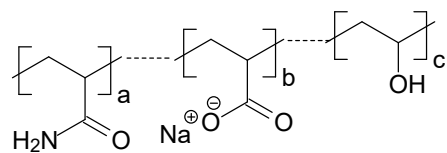
Cada polímero resultante de los ejemplos 1 a 3 (de acuerdo con la invención) y de los ejemplos 4 y 5 (comparativos) se disuelve en agua para obtener 40 g de solución de polímeros en una concentración del 1,00 % en masa, excepto el polímero resultante del ejemplo 1, para el cual la concentración es del 0,21 % en masa. Cada solución se divide en dos fracciones, cada una de 20 g. Se introducen 100 mg de sulfito de sodio en cada primera fracción que constituye la muestra de referencia sin oxidación, excepto el polímero resultante del Ejemplo 1 para el cual la cantidad de sulfito de sodio es de 25 mg, posteriormente se desgasifica el medio con argón y la muestra se almacena en la ausencia de aire, como muestra de referencia.

Se introducen 145 mg de peryodato de sodio en cada segunda fracción que constituye la muestra de ensayo, posteriormente se agita el medio en presencia de aire por 5 horas a 50 °C. Después de volver a la temperatura ambiente, se introducen 100 mg de sulfito de sodio en cada segunda fracción, excepto el polímero resultante del ejemplo 1 para el cual la cantidad de sulfito de sodio es de 25 mg, posteriormente se desgasifica el medio con argón y se almacena la muestra en ausencia de aire, como muestra de prueba.

El sulfito de sodio añadido permite estabilizar las muestras hasta el análisis.

Se lleva a cabo una medición de la viscosidad en cada muestra (referencia y prueba) para cada ejemplo, utilizando un reómetro rotacional (DHR3 de TA Instruments). Se utiliza una geometría de tipo cilindro doble. Se realiza un barrido de flujo logarítmico entre 1 y 200 s⁻¹. Los valores se miden a 10 s⁻¹.

La siguiente tabla permite comparar las viscosidades obtenidas de una misma solución de cada polímero antes de la oxidación (referencia, V1) y después de la oxidación (prueba, V2). Es evidente que el poder viscosificante tras la oxidación de los polímeros de acuerdo con la invención resultantes de los ejemplos 1, 2 y 3 se ve mucho más impactado que el de los polímeros convencionales de tipo PAM o HPAM resultantes de los ejemplos 4 y 5. La relación V2/V1 ilustra la sensibilidad de la reducción en viscosidad.



Polímero de ejemplo	a	b	c	Concentración en agua % en masa	Viscosidad (cp)		V2/V1 (%)
					V1: antes de la oxidación	V2: después de la oxidación	
1	0,58	0,34	0,08	0,21	7,1	1,0	0,14
2	0,62	0,30	0,08	1,00	18,0	1,3	0,07
3	0,6	0,31	0,09	1,00	23,3	1,4	0,06
4	1,00	0	0	1,00	5,4	1,9	0,35
5	0,905	0,095	0	1,00	6,3	1,8	0,29