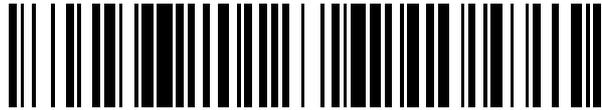


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 683**

51 Int. Cl.:

**C09K 8/528** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2006 E 06765188 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 1910495**

54 Título: **Tratamiento de pozos inhibidor de incrustaciones**

30 Prioridad:

**04.08.2005 GB 0516068**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.03.2015**

73 Titular/es:

**CHAMPION TECHNOLOGIES LTD. (100.0%)  
W. Sam White Building, Peterseat Drive, Altens  
Aberdeen AB12 3HT Aberdeenshire, GB**

72 Inventor/es:

**CHEN, PING;  
YAN, XING;  
HAGEN, THOMAS y  
MONTGOMERIE, HARRY W.**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 530 683 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Tratamiento de pozos inhibidor de incrustaciones

**[0001]** La presente invención se refiere a un método para reducir la formación de incrustaciones en un pozo de hidrocarburos, y a novedosos inhibidores de incrustaciones para su uso en este método.

5 **[0002]** Durante la explotación de un pozo de hidrocarburos (es decir, un pozo de gas o de petróleo), pueden surgir diversos problemas de fondo de pozo entre los que se incluye la deposición de incrustaciones, lo que inhibe el flujo de hidrocarburos. Las incrustaciones son un problema relacionado con el agua que surge como resultado de la mezcla de fluidos acuosos incompatibles en la formación (es decir, la roca). Por ejemplo, en los casos en que se inyecta agua de mar en una formación subterránea para conducir el petróleo a través de la formación a un pozo productor, las diferencias en la naturaleza de los iones presentes en el agua de inyección y los que ya están presentes en la formación puede que provoquen la precipitación de las sales metálicas. En el mar del Norte, los problemas típicos con las incrustaciones guardan relación con la formación de sales inorgánicas como  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$ . Estas sales precipitan en forma de incrustaciones, lo que, si no se trata, provoca la formación de incrustaciones en el equipo y/o tubería de producción en superficie y subterráneo y, en última instancia, el bloqueo del pozo. La mezcla de fluidos acuosos incompatibles suele darse en la zona próxima al pozo de una formación subterránea. La gravedad del problema depende en gran medida de las condiciones de explotación del campo, que pueden variar desde tendencias leves de formación de incrustaciones a extremas.

20 **[0003]** Típicamente, para evitar la formación de incrustaciones en el sistema, se inyecta un inhibidor químico de manera continua y/o en tratamientos periódicos de «inyección forzada». El inhibidor de incrustaciones evita la formación de incrustaciones, lo que aumenta de este modo el flujo de petróleo o gas. Se piensa que los inhibidores químicos de incrustaciones actúan o bien por inhibición de la nucleación o por retraso del crecimiento de cristales. En el retraso del crecimiento de cristales, se cree que un inhibidor de incrustaciones se adsorbe en los centros activos de los cristales de las incrustaciones, lo que evita de este modo un crecimiento mayor de los cristales de las incrustaciones. En la inhibición de la nucleación, el mecanismo de inhibición de incrustaciones implica la adsorción endotérmica de la especie del inhibidor, lo que provoca la disolución de los embriones de las incrustaciones (por ejemplo, el sulfato de bario).

30 **[0004]** En el caso de tratamientos en yacimientos destinados a proteger la zona crucial próxima al pozo, los tratamientos de «inyección forzada» son normalmente la mejor opción. En un tratamiento de «inyección forzada», un inhibidor de incrustaciones en concentraciones entre 5-20 % en peso se inyecta normalmente en la formación a través de un pozo productor tras un prelavado. Tras el sobredesplazamiento y el cierre, se reanuda la producción del pozo. Idealmente, el inhibidor de incrustaciones se filtra o discurre de vuelta a la superficie de la formación por medio del agua de producción en una concentración mínima necesaria para evitar la formación de incrustaciones tanto en el pozo como en la zona próxima al pozo. Más específicamente, el proceso de filtrado debe dejar una concentración baja pero igualmente eficaz (por ejemplo, alrededor de 1-50 ppm) del inhibidor de incrustaciones en el agua producida para evitar la deposición de incrustaciones. No obstante, en función de la retención del inhibidor y de las propiedades de liberación en la formación, el efecto de este tratamiento puede que dure de un mes hasta 24 meses aproximadamente. Por motivos económicos, se desea claramente un periodo prolongado de protección frente a la formación de incrustaciones.

40 **[0005]** Una curva de retorno ideal de inhibidor de incrustaciones para la concentración de inhibidor de incrustaciones es aquella en la que, tras la finalización del sobredesplazamiento, el inhibidor se desorbe en el agua producida a una velocidad que proporciona una concentración constante que es la mínima necesaria para evitar la formación de incrustaciones. Todavía más idealmente, este proceso continúa hasta que todo el inhibidor de incrustaciones introducido por inyección forzada en la formación se libere de este modo.

45 **[0006]** No obstante, típicamente los tratamientos de inyección forzada no proporcionan unas curvas de retorno de inhibidor de incrustaciones ideales. La concentración de inhibidor de incrustaciones en el agua producida suele ser al principio alta, y mucho mayor que la necesaria para evitar la formación de incrustaciones, como consecuencia de la incapacidad del inhibidor de adsorberse en la formación. A partir de ese momento, la concentración de inhibidor de incrustaciones tiende a disminuir hasta que finalmente se encuentra por debajo del mínimo necesario para evitar la deposición de incrustaciones. Por tanto, este proceso no es eficaz, ya que una gran parte del inhibidor introducido en el tratamiento de inyección forzada se devuelve casi de inmediato y no sirve para evitar la formación de incrustaciones. Asimismo, la repetición regular del tratamiento de inhibidor de incrustaciones no es muy deseable puesto que siempre es necesario detener la producción petrolífera para permitir que el tratamiento se lleve a cabo.

55 **[0007]** Para su uso como sustancias químicas para la «inyección forzada», las dos propiedades principales que se necesitan para los inhibidores de incrustaciones son las siguientes:

- (i) Umbral de inhibición: la sustancia química debe ser capaz de inhibir la formación de incrustaciones en concentraciones muy bajas, típicamente del orden de 1-30 ppm.
- (ii) Larga vida útil de la «inyección forzada»: la sustancia química debe mostrar un perfil largo de retorno del yacimiento (típicamente 3-12 meses) a niveles por encima del umbral necesario o la concentración inhibitoria mínima (CIM).

**[0008]** En consecuencia, un inhibidor de incrustaciones de tratamiento de «inyección forzada» eficaz no solo debe ser capaz de inhibir las incrustaciones, sino que también debe tener la interacción deseada con la formación para proporcionar curvas de retorno lo bastante prolongadas. Además de lo anterior, el inhibidor de incrustaciones debe ser compatible con las salmueras del campo y ser relativamente estable frente a la degradación térmica en condiciones de yacimiento.

**[0009]** Existe un amplio abanico de inhibidores de incrustaciones disponibles comercialmente, pero la gran mayoría están diseñados para el tratamiento de sistemas acuosos sencillos, como por ejemplo sistemas de agua de caldera, de refrigeración y de calefacción. No obstante, el tratamiento de dichos sistemas es mucho más fácil que la inhibición de incrustaciones en un sistema de hidrocarburos puesto que, una vez que se añade al sistema, el inhibidor de incrustaciones sencillamente circula por este (es decir, el sistema está cerrado). Como resultado, no es necesario que el inhibidor tenga una interacción específica dentro del sistema para que se mantenga durante un periodo de tiempo. Por ello, los inhibidores de incrustaciones que resultan de utilidad en sistemas acuosos sencillos a menudo no son adecuados para el tratamiento de un pozo de hidrocarburos.

**[0010]** Entre los inhibidores de incrustaciones comúnmente usados en la industria petrolera se incluyen fosfonatos, ésteres de fosfonato, sulfonatos y polímeros como homopolímeros y copolímeros que comprenden grupos fosfonato, sulfonato y/o carboxilato. El documento EP0643081, por ejemplo, da a conocer inhibidores de incrustaciones poliméricos. No obstante, en algunas circunstancias, estas sustancias químicas no son capaces de evitar la precipitación de las incrustaciones, como por ejemplo en los casos en que el potencial de incrustación es muy alto.

**[0011]** En consecuencia, todavía existe la necesidad de métodos alternativos de tratamiento de pozos que inhiban (por ejemplo, eviten) la formación de incrustaciones y, en particular, de métodos que mejoren la eficacia de inhibición de las incrustaciones y/o prolonguen los efectos de un tratamiento de «inyección forzada». Asimismo, debido a la preocupación cada vez mayor por el medio ambiente, los inhibidores de incrustaciones para su uso en dichos métodos deben presentar preferiblemente buenas propiedades de biodegradación con una baja toxicidad y una baja bioacumulación.

**[0012]** Se ha observado ahora que determinados agentes poliméricos son especialmente adecuados para su uso como inhibidores de incrustaciones, en particular cuando se aplican a modo de tratamiento de «inyección forzada».

**[0013]** En consecuencia, vista desde un aspecto, la invención proporciona un método para inhibir (por ejemplo, evitar) la formación de incrustaciones en el interior de un sistema de producción de hidrocarburos (por ejemplo, una formación subterránea), comprendiendo dicho método la puesta en contacto de dicho sistema con un copolímero formado a partir de una sal de dialilamonio y al menos un monómero aniónico según la reivindicación 1.

**[0014]** En una forma de realización preferida del método de la presente invención, dicho método comprende el tratamiento por inyección forzada de dicho sistema con un copolímero del modo definido anteriormente en la presente memoria.

**[0015]** También se describe en la presente memoria el uso de un copolímero formado a partir de una sal de dialilamonio y al menos un monómero aniónico a modo de inhibidor de incrustaciones en un sistema de producción de hidrocarburos.

**[0016]** También se describe en la presente memoria el uso de un copolímero formado a partir de una sal de dialilamonio y al menos un monómero aniónico para la fabricación de una composición de tratamiento para inhibir (por ejemplo, evitar) la formación de incrustaciones en un sistema de producción de hidrocarburos.

**[0017]** También se describe en la presente memoria una composición de tratamiento de pozos de hidrocarburos que comprende un vehículo líquido y un copolímero formado a partir de una sal de dialilamonio y al menos un monómero aniónico.

**[0018]** En el sentido en que se usa en la presente memoria, el término «incrustación» pretende abarcar cualquier precipitado que puede que se forme en el interior de un sistema de producción de hidrocarburos (es decir, gas o petróleo). En los sistemas de producción de hidrocarburos, entre los ejemplos típicos de incrustaciones se

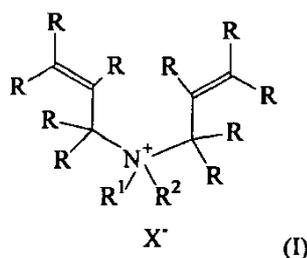
incluyen sales de sulfato y carbonato de metales del grupo I y grupo II, como por ejemplo BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> y CaCO<sub>3</sub>.

5 **[0019]** El término «sistema de producción de hidrocarburos» se usa en la presente memoria para abarcar la formación subterránea (por ejemplo, roca) de la que se extraen hidrocarburos, así como el equipo usado en el proceso de extracción. Este equipo incluye tanto equipo en superficie como subterráneo (por ejemplo, tubos, tuberías, bombas, válvulas, boquillas, depósitos de almacenamiento, pantallas, etc.). En un aspecto preferido de la presente invención, se inhiben o evitan las incrustaciones del equipo de extracción de hidrocarburos.

10 **[0020]** El término «tratamiento de inyección forzada» se usa en la presente memoria para designar un método en el que un inhibidor de incrustaciones se introduce en un sistema de producción de hidrocarburos y, tras reanudar la producción del pozo, el inhibidor de incrustaciones vuelve a las aguas de producción en una concentración eficaz para inhibir la formación de incrustaciones durante un periodo de al menos 6 meses, más preferiblemente al menos 9 meses, como por ejemplo al menos 12 meses. El tratamiento de inyección forzada puede que incluya  
15 opcionalmente un prelavado y/o un sobredesplazamiento.

**[0021]** En el sentido en que se usa en la presente memoria, el término «copolímero» se usa para indicar un polímero hecho de dos o más (por ejemplo, 2 o 3) monómeros diferentes. Los copolímeros típicos para su uso en la invención comprenderán al menos un 5 % en peso, preferiblemente al menos un 10 % en peso, por ejemplo al menos un 20 % en peso de cada monómero en relación con el peso total de los monómeros. Los copolímeros  
20 preferidos para su uso en la presente invención son aquellos hechos a partir de dos o tres monómeros diferentes, preferiblemente dos monómeros diferentes o más preferiblemente tres monómeros diferentes.

**[0022]** Las sales de dialilamonio usadas en la presente invención son compuestos de fórmula (I):



en la que

25  $R^1$  y  $R^2$  son cada una de manera independiente hidrógeno o radicales orgánicos no sustituidos que presentan de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono; cada R se selecciona de manera independiente entre hidrógeno y radicales orgánicos que presentan de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono; y  
30 X es un contraión;

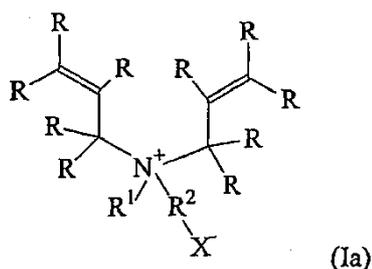
**[0023]** El uso de derivados de dialilamina en la preparación de polímeros y copolímeros por fotopolimerización se da a conocer en el documento GB1447911.

35 **[0024]** Los monómeros preferidos de fórmula (I) son aquellos en los que cada R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno o arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente no sustituido. Preferiblemente en particular, cada R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (por ejemplo, metilo o etilo). Aunque puede que cada R sea diferente, en los monómeros preferidos de fórmula (I) cada R es igual. Todavía más preferiblemente, cada R es un átomo de hidrógeno.

**[0025]** En la fórmula (I), X es preferiblemente sulfato, fosfato o un haluro, especialmente cloruro.

40 **[0026]** En monómeros particularmente preferidos de fórmula (I), la X no está unida por enlace covalente a  $R^1$  ni a  $R^2$  (es decir, es un contraión independiente o libre). En estos monómeros,  $R^1$  y  $R^2$  son cada una de manera independiente un grupo alquilo, alqueno o arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente no sustituido. Preferiblemente en particular,  $R^1$  y  $R^2$  son cada una de manera independiente un grupo alquilo, en particular un grupo alquilo no sustituido. Los grupos alquilo preferidos presentan de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo  
45 C<sub>1-6</sub>. Entre los ejemplos representativos de grupos alquilo preferidos se incluyen metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo. El metilo es particularmente preferido. Aunque puede que  $R^1$  y  $R^2$  sean diferentes, en los monómeros preferidos de fórmula (I),  $R^1$  y  $R^2$  son iguales (por ejemplo,  $R^1$  y  $R^2$  son ambas metilo).

50 **[0027]** En la fórmula (I), la X puede que esté enlazada por enlace covalente a  $R^1$  o  $R^2$ . La estructura de un monómero de este tipo en el que la X está enlazada a  $R^2$  se muestra a continuación en la fórmula (Ia):



(en la que  
R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y X son del modo definido anteriormente en la presente memoria).

**[0028]** En aquellos monómeros en los que la X está unida por enlace covalente a R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> (por ejemplo, en monómeros de fórmula I(a)), el grupo R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> al que está unida es preferiblemente un grupo alquilo, alquenoilo o arilo no sustituido. Preferiblemente en particular, el grupo R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> al que la X está unida es un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo C<sub>1-8</sub>, más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>). El etilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) es particularmente preferido. El grupo R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> restante (es decir, R<sup>2</sup> cuando la X está unida a R<sup>1</sup> y viceversa) es preferiblemente del modo definido anteriormente para R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cuando la X no está unida por enlace covalente a la estructura del monómero.

**[0029]** Los copolímeros para su uso en la invención puede que comprendan uno o más (por ejemplo, 2 o 3, preferiblemente 2) monómeros diferentes de fórmula (I). No obstante, es preferible que los copolímeros comprendan un tipo de monómero de fórmula (I).

**[0030]** Un copolímero particularmente preferido para su uso en la invención es aquel formado a partir de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). DADMAC está disponible comercialmente de Chengdu Cation Chemistry Company, China.

**[0031]** Los copolímeros para su uso en la invención se forman de manera adicional a partir de un monómero aniónico de fórmula (II). Por «monómero aniónico» se entiende un monómero que transporta un grupo capaz de proporcionar una carga negativa en la cadena de polímeros resultante. Entre los monómeros aniónicos típicos se incluyen aquellos que transportan un grupo de ácido carboxílico (es decir, -CO<sub>2</sub>H) o sulfónico (es decir, -SO<sub>3</sub>H). Los copolímeros para su uso en la invención puede que comprendan uno o más (por ejemplo, 2 o 3, preferiblemente 2) monómeros aniónicos diferentes. Los copolímeros particularmente preferidos para su uso en la invención comprenden monómeros aniónicos que proporcionan al menos dos grupos aniónicos diferentes (por ejemplo, -CO<sub>2</sub>H y -SO<sub>3</sub>H o -CO<sub>2</sub>H y -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>). Por «grupo aniónico» se entiende un grupo capaz de proporcionar una carga negativa en la cadena de polímeros resultante.

**[0032]** Los monómeros aniónicos usados en la presente invención son compuestos de fórmula (II):



(en la que

R<sup>3</sup> es -CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z, -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> o un grupo alquilo o arilo (por ejemplo, un grupo alquilo o arilo C<sub>1-10</sub>) sustituido con al menos un (por ejemplo, uno) grupo -CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z o -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> en el que Z es un átomo de hidrógeno o un átomo de metal univalente;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada una de manera independiente hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido que presenta de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo R<sup>3</sup> del modo definido anteriormente en la presente memoria).

**[0033]** En los monómeros preferidos de fórmula (II), R<sup>3</sup> es -CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z, -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> o un grupo alquilo o arilo (por ejemplo, un grupo alquilo o arilo C<sub>1-10</sub>) sustituido con al menos un (por ejemplo, uno) grupo -CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z o -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> en el que Z es un átomo de hidrógeno o un átomo de metal univalente;

R<sup>4</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido que presenta de 1 a 6 átomos de carbono; y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada una de manera independiente hidrógeno o un grupo R<sup>3</sup> del modo definido anteriormente en la presente memoria.

**[0034]** En los monómeros preferidos de fórmula (IIa), R<sup>3</sup> es CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z, -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenilo) sustituido con al menos un (por ejemplo, uno) grupo -CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z o -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub>. Preferiblemente en particular, R<sup>3</sup> es un grupo -CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z, o -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> (por ejemplo, un grupo -CO<sub>2</sub>Z o un grupo -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub>, en particular un grupo -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub>). En los monómeros preferidos adicionalmente de fórmula (IIa), el grupo Z es hidrógeno o un átomo de metal del grupo I o II (por ejemplo, sodio o potasio).

**[0035]** Los monómeros preferidos de fórmula (IIa) son también aquellos en los que R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, preferiblemente no sustituido. Preferiblemente en particular, R<sup>4</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-3</sub> (por ejemplo, metilo). Todavía más preferiblemente, R<sup>4</sup> es hidrógeno.

**[0036]** En los monómeros preferidos adicionalmente de fórmula (IIa), R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son de manera independiente hidrógeno, -CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z, -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenilo) sustituido con un grupo -CO<sub>2</sub>Z, -SO<sub>3</sub>Z o -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> en el que Z es del modo anteriormente definido en la presente memoria. Aunque puede que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sean diferentes, en los monómeros preferidos de fórmula (IIa), R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> serán iguales. Todavía más preferiblemente, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son ambas átomos de hidrógeno.

**[0037]** En los monómeros preferidos de fórmula (IIb), R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son de manera independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, preferiblemente no sustituido. Preferiblemente en particular, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-3</sub> (por ejemplo, metilo). Todavía más preferiblemente, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son hidrógeno. Aunque puede que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> sean diferentes, en los monómeros preferidos de fórmula (IIb), R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> serán iguales.

**[0038]** Los copolímeros preferidos para su uso en el método de la invención comprenden monómeros de fórmula (IIa).

**[0039]** Los copolímeros preferidos particularmente para su uso en la presente invención comprenden un monómero aniónico seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido sulfónico de vinilo, ácido fosfónico de vinilo, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido sulfónico de estireno. Entre los monómeros aniónicos especialmente preferidos se incluyen ácido acrílico, ácido sulfónico de vinilo y ácido fosfónico de vinilo, en especial ácido acrílico y ácido fosfónico de vinilo (por ejemplo, ácido fosfónico de vinilo). Dichos monómeros están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Aldrich Chemical Company Inc.

**[0040]** Los copolímeros para su uso en la invención puede que comprendan uno o más (por ejemplo, 2 o 3, preferiblemente 2) monómeros diferentes de fórmula (II). Algunos copolímeros preferidos comprenden un tipo de monómero de fórmula (II). Otros copolímeros preferidos comprenden al menos dos (por ejemplo, 2) tipos de monómeros de fórmula (II) (por ejemplo, dos tipos de monómeros de fórmula (IIa)).

**[0041]** Los copolímeros preferidos para su uso en la invención comprenden monómeros aniónicos de fórmula (II) que proporcionan al menos dos grupos aniónicos diferentes. Un copolímero preferido para su uso en la invención comprende un monómero de fórmula (IIa) en la que R<sup>3</sup> es -CO<sub>2</sub>Z y un segundo monómero en el que R<sup>3</sup> es -SO<sub>3</sub>Z o -PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub> (por ejemplo, -SO<sub>3</sub>Z) y R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> en cada monómero son del modo definido anteriormente en la presente memoria.

**[0042]** Un copolímero particularmente preferido para su uso en la invención comprende ácido acrílico y ácido sulfónico de vinilo. Otro copolímero particularmente preferido comprende ácido acrílico y ácido fosfónico de vinilo.

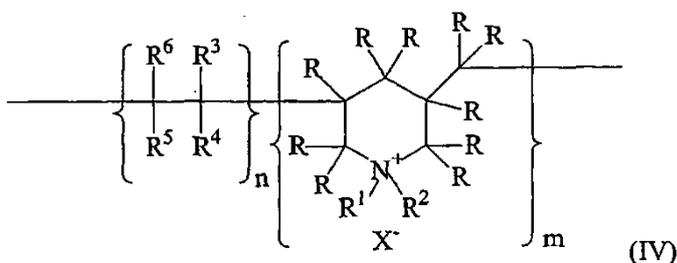
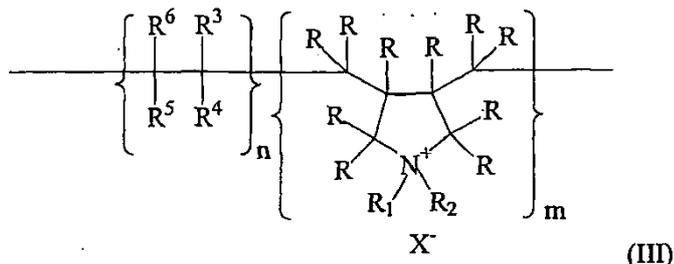
**[0043]** Los terpolímeros anfólics para su uso como aditivos de acondicionadores del cabello se dan a conocer en el documento EP-A-0521666.

**[0044]** Los copolímeros preferidos adicionalmente para su uso en la invención no comprenden monómeros no iónicos. En consecuencia, los copolímeros preferidos no comprenden acrilamida, metacrilamida, acrilamida de N,N-dimetilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, piridina de vinilo, acrilatos de hidroxialquilo, metacrilato, butadieno, estireno, ésteres de ácidos carboxílicos olefínicos, óxidos de alquileo, cetonas de divinilo, cetonas de vinilo, éteres de divinilo y monómeros de éter de alquilvinilo. Preferiblemente en particular, los copolímeros para su uso en la invención no comprenden monómeros de acrilamida.

**[0045]** Los copolímeros para su uso en la invención puede que se preparen mediante cualquier procedimiento de polimerización convencional conocido en la técnica (por ejemplo, polimerización en masa, polimerización en

solución o polimerización en suspensión). La polimerización en solución es preferida. Los expertos en la materia tendrán conocimiento de las condiciones adecuadas de reacción, así como de los catalizadores, iniciadores de la polimerización y reactivos de transferencia de cadena apropiados. Los copolímeros para su uso en la invención son aquellos obtenibles por polimerización (por ejemplo, por polimerización en solución) de al menos un monómero de fórmula (I) y al menos un monómero(s) de fórmula (II). Los copolímeros preferidos son los obtenibles por polimerización de monómeros de fórmulas (I) y (II) en una proporción molar 1:10-100, más preferiblemente 1:20-50, respectivamente.

[0046] Los copolímeros particularmente preferidos para su uso en la invención comprenden unidades repetidas representadas por la fórmula (III) y/o la fórmula (IV):



(en la que

R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y X son del modo definido anteriormente en la presente memoria;

15 n es un número entero de 10 a 200, preferiblemente de 15 a 150, más preferiblemente de 20 a 100, por ejemplo 50 aproximadamente; y

m es un número entero de 1 a 50, preferiblemente de 5 a 40, más preferiblemente de 10 a 30, por ejemplo 15 aproximadamente).

20 [0047] En los copolímeros descritos en la presente memoria, las unidades repetidas que se derivan de monómeros de fórmulas (I) y (II) puede que estén distribuidas de manera aleatoria a lo largo de la longitud de la cadena de polímeros (es decir, el copolímero puede que sea un polímero aleatorio). De manera alternativa, el copolímero puede que sea un copolímero en bloque o alternado. Los copolímeros preferidos para su uso en la invención son copolímeros aleatorios. No obstante, no se pretende que las fórmulas (III) y (IV) representen un copolímero en particular. Al contrario, en las fórmulas (III) y (IV) se pretende sencillamente que «n» y «m» indiquen el número total de cada unidad repetida que se deriva de monómeros de fórmulas (II) y (I) en la cadena de polímeros, respectivamente (es decir, no representa el modo en que los monómeros están distribuidos por el polímero). En los copolímeros preferidos, la suma de n y m es de 20 a 200, preferiblemente de 30 a 100, por ejemplo de 40 a 80 aproximadamente.

30 [0048] Durante la polimerización de los monómeros descritos en la presente memoria puede que se formen diversos enlaces diferentes. Por ejemplo, puede que se forme un enlace entre un átomo de carbono -CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> de un primer monómero aniónico de fórmula (IIa) y un átomo de carbono de un monómero de fórmula (I). De manera alternativa, puede que se forme un enlace entre un átomo de carbono -CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> de un monómero aniónico de fórmula (IIa) y un átomo de carbono de un monómero de fórmula (I). Se pretende que las fórmulas (III) y (IV) abarquen la totalidad de dichos copolímeros resultantes (es decir, estas estructuras son meramente esquemáticas y no se pretende que estén limitadas al ligamiento concreto que se muestra). Los copolímeros para su uso en la presente invención puede que comprendan cualquier mezcla de dichos enlaces.

**[0049]** La reacción de polimerización puede que también incluya un mecanismo intramolecular-intermolecular denominado en ocasiones ciclopimerización. En este mecanismo, puede que se forme un anillo de 5 o 6 miembros a partir del monómero de fórmula (I) en la reacción de polimerización (mediante una reacción intramolecular). El anillo reacciona entonces con un monómero adicional (por ejemplo, un monómero de fórmula (I) o fórmula (II)) en una reacción intermolecular para prolongar la longitud de la cadena de polímeros. Puede que entonces se den reacciones intramoleculares e intermoleculares adicionales.

**[0050]** Durante la etapa de reacción intramolecular de la polimerización, puede que se forme el nuevo enlace entre el átomo de carbono terminal de un grupo alilo (es decir, en  $=N-CR_2-CR=CR_2$ ) y el átomo de carbono central del segundo grupo alilo (es decir, en  $=N-CR_2-CR=CR_2$ ). Esta reacción produce un anillo de 6 miembros (es decir, forma una unidad repetida de fórmula (IV)). De manera alternativa, puede que se forme el nuevo enlace entre el átomo de carbono central de ambos grupos alilo. Esta reacción produce un anillo de 5 miembros (es decir, forma una unidad repetida de fórmula (III)).

**[0051]** Los copolímeros para su uso en la invención puede que comprendan cualquier proporción de unidades repetidas de fórmulas (III) y (IV). Por ejemplo, la proporción de (III):(IV) puede que se encuentre en el intervalo de 99:1 a 1:99. Más preferiblemente, la proporción de (III):(IV) se encuentra en el intervalo de 98:2 a 50:50, por ejemplo, al menos 95:5. Todavía más preferiblemente, el copolímero para su uso en la invención está sustancialmente libre de unidades repetidas de fórmula (IV) (por ejemplo, el polímero comprende menos de un 2 % en peso de unidades repetidas de fórmula (IV)). Los copolímeros que consisten fundamentalmente en las unidades repetidas mostradas en la fórmula (IV) son particularmente preferidos.

**[0052]** Preferiblemente, los copolímeros para su uso en la presente invención son sustancialmente lineales. Por ejemplo, se prefiere que esté presente menos de un 10 %, más preferiblemente menos de un 5 % de reticulación. Todavía más preferiblemente, los copolímeros para su uso en la presente invención son hidrosolubles.

**[0053]** El peso molecular medio en peso del copolímero para su uso en la presente invención se encuentra preferiblemente en el intervalo de 800 a 500 000, más preferiblemente de 1000 a 100 000, todavía más preferiblemente de 1500 a 10 000, por ejemplo de 2000 a 5000.

**[0054]** Los copolímeros preferidos para su uso en la invención son también aquellos con uno o varios grupos terminales inorgánicos. Por «grupo terminal» se entiende un grupo no monomérico que se localiza en un extremo de la cadena de polímeros y está unido por enlace covalente al monómero adyacente a este. Entre los ejemplos representativos de grupos terminales inorgánicos preferidos se incluyen  $-SO_4H$ ,  $-SO_3H$ ,  $-H_2PO_3$ ,  $-H_2PO_4$  y sus sales. Entre los grupos terminales preferidos adicionalmente se incluyen derivados aniónicos de los grupos anteriormente mencionados (por ejemplo,  $-SO_4^-$ ,  $-SO_3^-$ ,  $-HPO_3^-$  y  $-HPO_4^-$ ).

**[0055]** Los copolímeros para su uso en la invención puede que tengan uno o más (por ejemplo, 1 o 2) grupos terminales. Los grupos terminales puede que estén unidos a unidades repetidas que se derivan de sales de dialilamonio y/o unidades repetidas que se derivan de un monómero aniónico (por ejemplo, un monómero de fórmula (II)). En los copolímeros preferidos para su uso en la invención, al menos un grupo terminal está unido por enlace covalente a una unidad repetida que se deriva de un monómero aniónico (por ejemplo, un monómero de fórmula (II)).

**[0056]** Los copolímeros particularmente preferidos para su uso en la invención comprenden átomos de fósforo. Estos facilitan la medición de la concentración de copolímero en las aguas de producción (por ejemplo, mediante ICP). Todavía más preferiblemente, los copolímeros para su uso en la invención comprenden átomos de fósforo en forma de ésteres fosfóricos. El éster fosfórico, por ejemplo, puede que esté unido a un monómero de fórmula (II), por ejemplo, un monómero que transporte un grupo  $-CO_2H$ . En este caso, el polímero comprende un ligamiento -polímero-CO-O-P(O)(OH<sub>2</sub>).

**[0057]** Los ésteres fosfóricos puede que se incorporen al polímero durante la polimerización a partir de un reactivo de transferencia de cadena y/o iniciador. El uso de ácido hipofosforoso o sus sales a modo de reactivo de transferencia de cadena durante la polimerización, por ejemplo, produce dichos grupos.

**[0058]** Un copolímero para su uso en la presente invención se prepara al polimerizarse un monómero de fórmula (I) con un monómero de fórmula (II). En consecuencia, también se describe en la presente memoria un método de hacer un copolímero formado a partir de una sal de dialilamonio y al menos otro monómero que comprende la polimerización de un monómero de fórmula (I) con un monómero aniónico de fórmula (II).

**[0059]** La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en solución. Todavía más preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en agua. El pH del medio de polimerización es preferiblemente de 4 a 7, todavía más preferiblemente de 5 a 6,5. Si es necesario, el pH del medio puede ajustarse por medio de la adición de una solución neutralizante (por ejemplo, NaOH (acuoso)).

- 5 **[0060]** Se usará típicamente un iniciador para comenzar la polimerización. Puede emplearse cualquier iniciador hidrosoluble para este fin, como por ejemplo peróxido de hidrógeno, peróxidos de dialquilo, persulfatos y compuestos azoicos. El persulfato de sodio es un iniciador preferido. Los iniciadores se usan por lo general en una cantidad de 0,1-10 % en peso del peso total de los monómeros, más preferiblemente de 0,5-5 % en peso del peso total de los monómeros, por ejemplo, aproximadamente de 1-2 % en peso del peso total de los monómeros.
- 10 **[0061]** En un método de polimerización preferido, también se usa un reactivo de transferencia de cadena. Puede que se haga uso de cualquier reactivo de transferencia de cadena aunque se prefiere ácido hipofosforoso y sus sales. El ácido hipofosforoso y sus sales puede que proporcionen de manera ventajosa polímeros que presentan grupos terminales del modo definido anteriormente. Los reactivos de transferencia de cadena se usan típicamente en una cantidad de 1-20 % en peso del peso total de los monómeros, más preferiblemente de 2-10 % en peso del peso total de los monómeros.
- 15 **[0062]** La reacción de polimerización se llevará a cabo típicamente a una temperatura de 60 a 120 °C, preferiblemente de 80 a 110 °C, por ejemplo a 100 °C aproximadamente. La polimerización se da generalmente de 1 a 4 horas, por ejemplo, de 2 a 3 horas aproximadamente.
- 20 **[0063]** En consecuencia, en un método de polimerización típico, los monómeros (por ejemplo, DADMAC y ácido acrílico) se disuelven en agua y se calientan hasta 60-100 °C. A continuación, se añade una solución neutralizante (por ejemplo, una solución de NaOH) de manera opcional (por ejemplo, si se emplean monómeros de ácido acrílico). Se añade un iniciador y un reactivo de transferencia de cadena, ambos disueltos en agua, y la temperatura se aumenta hasta que se da reflujo. La polimerización se dará generalmente durante 2 horas aproximadamente. El polímero puede que se aisle entonces por medio de técnicas convencionales.
- 25 **[0064]** En consecuencia, también se describe en la presente memoria un copolímero formado a partir de una sal de dialilamonio y al menos un monómero aniónico del modo definido anteriormente en la presente memoria.
- 30 **[0065]** Aunque no se desea adherirse a la teoría, se cree que las múltiples cargas positivas y negativas (en especial las cargas positivas) de los copolímeros descritos anteriormente en la presente memoria ofrecen el nivel deseado de absorbencia en la superficie de la formación para su uso como inhibidor de incrustaciones, en especial por medio de un tratamiento de «inyección forzada». Al mismo tiempo, la mezcla de cargas que presenta el copolímero de la invención puede que sirva para unir o atrapar cationes (por ejemplo, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) y aniones (por ejemplo, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) que proceden del agua de mar y de la formación subterránea de modo que se unan al polímero. Más específicamente, se piensa que al «fijar» los copolímeros de la presente invención a la superficie de la formación (por ejemplo, por atracción electrostática), estos sirven para bloquear físicamente la formación de incrustaciones, así como de medio para unir o atrapar cationes y/o aniones que forman incrustaciones. El resultado es que los cationes y aniones anteriormente mencionados no pueden reaccionar entre sí, por lo que se inhibe o evita la formación de incrustaciones, especialmente en la superficie del equipo.
- 35 **[0066]** Los copolímeros para su uso en la invención se aplican preferiblemente en forma de solución o dispersión (por ejemplo, solución) en un vehículo líquido. El vehículo líquido puede que sea acuoso o no acuoso. Entre los vehículos no acuosos adecuados se incluyen alcoholes, en particular polioles (por ejemplo, glicol). Entre los glicoles particularmente preferidos se incluyen aquellos de la fórmula (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(OH)<sub>2</sub> en la que n es de 2 a 6 (por ejemplo, etilenglicol). Todavía más preferiblemente, el vehículo líquido es acuoso (por ejemplo, agua de mar).
- 40 **[0067]** Cuando el vehículo líquido es acuoso, se prefiere que la solución o dispersión de copolímero en vehículo líquido presente un pH inferior a 7. Preferiblemente, el pH de solución/dispersión de copolímero es de 1 a 6, más preferiblemente de 2 a 5, por ejemplo de 3 a 4 aproximadamente.
- 45 **[0068]** La concentración del copolímero en el vehículo líquido será una cantidad eficaz para inhibir la formación de incrustaciones y se determinará con facilidad por los expertos en la materia. No obstante, típicamente el copolímero estará presente en el vehículo líquido en una concentración de 0,05 a 50 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 30 % en peso, más preferiblemente de 1 a 20 % en peso, por ejemplo de 5 a 10 % en peso aproximadamente o de 6 a 15 % en peso. Puede que dichos vehículos líquidos proporcionen una concentración de inhibidor en los fluidos presentes en una formación de hidrocarburos que sea la mínima necesaria para evitar la formación de incrustaciones inorgánicas (por ejemplo, al menos 1 ppm (en volumen), más preferiblemente al menos 5 ppm (en volumen) o 20 ppm (en volumen)). Ejemplos representativos de concentraciones de inhibidor en los fluidos de una formación son de 1 a 10 000 ppm (en volumen), más preferiblemente de 10 a 5000 ppm (en volumen), todavía más preferiblemente de 20 a 1000 ppm (en volumen), por ejemplo, aproximadamente 50 ppm (en volumen). Más preferiblemente, el vehículo líquido proporciona una concentración de inhibidor en los fluidos de una formación de 1 a 50 ppm (en volumen), todavía más preferiblemente de 1 a 10 ppm (en volumen), por ejemplo aproximadamente 5 ppm (en volumen).
- 50
- 55
- 60

5 **[0069]** El vehículo líquido puede que también contenga otros aditivos conocidos en la técnica para su uso en el tratamiento de pozos. Entre dichos aditivos se incluyen tensioactivos, espesantes, agentes de desvío, inhibidores de corrosión, tampones de pH, catalizadores y otros inhibidores de incrustaciones. Preferiblemente, el vehículo líquido comprende además un inhibidor de incrustaciones convencional. Entre los ejemplos representativos de inhibidores de incrustaciones convencionales que puede que se usen en el método de la invención se incluyen ácido de hexametilendiamina tetraquis(metilenfosfónico), ácido de dietilentriamina tetra(metilenfosfónico), ácido de dietilentriamina penta(metilenfosfónico), ácido poliacrílico (PAA), ácido fosfinocarboxílico (PPCA), fosfonato de diglicolamina (fosfonato de DGA), 1,1-difosfonato de 1-hidroxiethylideno (fosfonato de HEDP), fosfonato de bisaminoetiléter (fosfonato de BAEE) y ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS).

10 **[0070]** Preferiblemente en particular, el vehículo líquido consiste fundamentalmente en un copolímero del modo definido anteriormente en la presente memoria y, opcionalmente, de un inhibidor de incrustaciones adicional. Todavía más preferiblemente, el vehículo líquido consiste fundamentalmente en un copolímero del modo definido anteriormente en la presente memoria.

15 **[0071]** La cantidad de composición de tratamiento que se va a usar para inhibir la formación de incrustaciones variará ampliamente en función de factores como la naturaleza del copolímero usado o la naturaleza de la formación (por ejemplo, los niveles presentes de Ba, Sr y Ca), entre otros. La cantidad apropiada de copolímero se determinará con facilidad por los expertos en la materia. No obstante, típicamente puede que se emplee un copolímero con un 10 % de solución de tratamiento en una cantidad que oscile entre 0,01 y 5 toneladas por m<sup>3</sup> de formación sometida al tratamiento, más preferiblemente entre 0,02 y 0,01 toneladas por m<sup>3</sup>.

20 **[0072]** El método de tratamiento de la presente invención puede que se aplique a un sistema de producción de hidrocarburos en cualquier etapa, como por ejemplo antes y/o después de la producción de hidrocarburos. El tratamiento según la invención puede que también se repita tantas veces como sean necesarias.

25 **[0073]** El tratamiento según el método de la presente invención puede que se lleve a cabo de acuerdo con cualquier técnica convencional de la técnica y puede que se use cualquier equipo conveniente para suministrar la composición de tratamiento al sistema de producción de hidrocarburos. Por ejemplo, puede que se use el bombeo forzado o una tubería flexible. En consecuencia, puede que la composición de tratamiento se introduzca en un pozo mediante, por ejemplo, inyección a una presión suficiente como para penetrar la formación y el equipo presente en su interior. Un método preferido para introducir los copolímeros descritos anteriormente en la presente memoria en un sistema de producción de hidrocarburos es un tratamiento de «inyección forzada».

30 **[0074]** Aunque el método de la invención puede que se lleve a cabo en un sistema de producción de hidrocarburos (por ejemplo, una formación subterránea) sin prelavado, es preferible tratar la formación con una composición de prelavado antes del tratamiento con el copolímero descrito en la presente memoria. El propósito del prelavado puede que sea, por ejemplo, humedecer la superficie de la formación (por ejemplo, si la formación es rica en petróleo) para ayudar a la retención del copolímero descrito en la presente memoria. Por tanto, puede que la composición de prelavado incluya un tensioactivo.

35 **[0075]** Una composición de lavado posterior o sobredesplazamiento puede que también se use opcionalmente en el método de la invención. Típicamente, se realiza un lavado posterior tras la adición del copolímero descrito en la presente memoria. Sirve para desplazar fuera del pozo cualquier copolímero que no se haya absorbido en la superficie de la formación. Puede que se use cualquier líquido conveniente acuoso o no acuoso, preferiblemente acuoso.

40 **[0076]** El tiempo de tratamiento o los periodos de cierre dependerán de una serie de factores, entre los que se incluyen la naturaleza del copolímero usado, la naturaleza de la formación y el nivel de incrustaciones que de otro modo se daría. Los tiempos de cierre típicos puede que se determinen con facilidad por los expertos en la materia y generalmente se encontrarán en el intervalo de 0,5 a 24 horas, preferiblemente de 1 a 16 horas, por ejemplo de 8 a 12 horas aproximadamente.

45 **[0077]** La invención se describirá a continuación en mayor profundidad por medio de los siguientes Ejemplos no limitativos:

50 Ejemplo 1

55 **[0078]** Se preparó un copolímero de ácido acrílico y DADMAC en un reactor de 1 m<sup>3</sup> equipado con un agitador mecánico, un condensador, un termómetro y conductos de entrada. Se usaron los siguientes materiales:

Ácido acrílico	180 kg
DADMAC (60 % en agua)	20 kg

Hipofosfito de sodio	20 kg (en 40 kg de agua desionizada)
Persulfato de sodio	1,8 kg (en 6 kg de agua desionizada)
NaOH	70 kg (en 114 kg de agua desionizada)

**[0079]** Se añadieron 200 kg de agua desionizada al reactor y se calentó a 60 °C. A continuación, se añadieron los monómeros (es decir, ácido acrílico y DADMAC) y la solución se agitó. Se añadió NaOH para neutralizar la mezcla reactiva y se añadieron el iniciador (persulfato de sodio) y el reactivo de transferencia de cadena (hipofosfito de sodio) para inducir la polimerización. A continuación, la mezcla reactiva se calentó a reflujo y se agitó durante 2 horas. Después, se aisló el copolímero resultante.

**[0080]** Se disolvieron 140 µl de copolímero en 560 µl de D<sub>2</sub>O. Se obtuvo un espectro <sup>31</sup>P desacoplado de banda ancha (con el punto cero en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85 %). El espectro se muestra en la Figura 1.

**[0081]** El espectro muestra dos regiones; de 50-20 ppm que contiene especies de éster fosfórico y de 20-0 ppm que contiene especies libres de fosfato. La integración de los picos en cada zona indica que únicamente un 3-5 % de las especies de fosfato no están unidas a carbono.

**[0082]** En la región de 50-20 ppm hay tanto picos estrechos como anchos; los picos estrechos indican especies de bajo peso molecular (por ejemplo, monómeros, dímeros, trímeros) y los picos anchos indican polímeros. La cantidad de fosfato unido a carbono presente en forma de ésteres fosfóricos de especies poliméricas se determinó por medio de la integración de los picos de esta región con picos que presentaban una anchura de pico de 30 Hz o más que se clasificaban como ésteres fosfóricos poliméricos. Por medio de este método, se calculó que 74-79 % del fosfato está presente en forma de ésteres fosfóricos de polímeros.

Ejemplo 2

**[0083]** Se realizaron pruebas de circuito cerrado dinámico con el objetivo de evaluar el rendimiento de un copolímero de DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio) y ácido acrílico en un control de incrustaciones. También se llevaron a cabo pruebas de circuito cerrado mediante un polímero de poliacrilato como inhibidor de incrustaciones a efectos comparativos.

**[0084]** Las salmueras que se usaron en los estudios fueron agua de formación de Heidrun sintética, agua de mar y un 6 % de salmuera de NaCl a partir de sales disueltas. Las composiciones de dichas salmueras se dan en la Tabla 1:

Tabla 1 – Composición de las salmueras

Composición (mg/l)	Agua de formación de Heidrun	Agua de mar
Na <sup>+</sup>	19 510	11 150
K <sup>+</sup>	545	420
Ca <sup>2+</sup>	1020	428
Mg <sup>2+</sup>	265	1410
Ba <sup>2+</sup>	255	0
Sr <sup>2+</sup>	145	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	2800
Cl <sup>-</sup>	33 190	20 310

**[0085]** La prueba dinámica de rendimiento de inhibidor de incrustaciones está diseñada para evaluar la capacidad del inhibidor de prueba de retrasar la nucleación y el crecimiento de incrustaciones en una superficie de metal con incrustaciones previas. Todas las pruebas se efectuaron con mezclas de salmueras, esto es, 50:50 agua de formación de Heidrun: agua de mar (véase Tabla 1). Las condiciones de la prueba se diseñaron para representar un caso extremo de incrustaciones de sulfato de bario.

**[0086]** En la Figura 2 se presenta un esquema del equipo usado. En las pruebas, el agua de formación y el agua de mar se separaron en fracciones de salmuera de cationes y aniones sin incrustaciones de modo que, al mezclar las fracciones de salmuera de aniones y cationes, la mezcla de salmuera fuera representativa de una mezcla 50:50 de agua de formación y agua de mar. El bario está presente en la salmuera de cationes y el sulfato está presente en la salmuera de aniones. Las dos salmueras se bombearon por separado en el serpentín calentador por medio de dos bombas (con ello se garantiza que los fluidos alcancen la temperatura de prueba antes de que se mezclen en el circuito cerrado). Tras pasar el serpentín calentador, las salmueras de cationes y

aniones se mezclaron en la unión en T del conducto de entrada del circuito cerrado de incrustaciones. Se siguió el progreso de la formación de incrustaciones en el interior del circuito cerrado de incrustaciones al medir los cambios de presión diferencial en todo el circuito cerrado en función del tiempo. Los inhibidores de incrustaciones están diseñados para evitar la adhesión y el crecimiento de incrustaciones en el interior del circuito cerrado de incrustaciones y, en consecuencia, evitar un aumento de la presión diferencial en una concentración en particular. Ello se denomina la concentración inhibitoria mínima (CIM).

**[0087]** El tiempo de transporte para las salmueras de aniones y cationes antes de la mezcla fue de 7 minutos a una velocidad de bombeo de 3 ml/minuto. Ello representa un volumen muerto de 21 ml de fluido total, bombeado por cada bomba.

**[0088]** Las condiciones de la prueba se establecieron del modo expuesto a continuación:

Temperatura:	85 °C
pH ambiente de la mezcla de salmueras:	6,5 ± 0,3 (ajustado con 0,1 M de NaOH)
Longitud serpentín:	1 m
Diámetro interno serpentín:	~0,9 mm
Velocidad de flujo:	14 ml/min
Incrustaciones previas:	no

**[0089]** Tras cada prueba, el circuito cerrado se limpió con 50 ml de disolvente de incrustaciones, 50 ml de agua desionizada (DI), 50 ml de solución de ácido acético al 1 % y luego agua desionizada hasta llegar a un pH = 7 ± 1. Las concentraciones de inhibidor más bajas para inhibir la formación de incrustaciones durante 3 horas se muestran en la Figura 3 (para inhibidores según la presente invención) y en la Figura 4 (para el inhibidor de poliácrilato).

**[0090]** Los gráficos de las Figuras 3 y 4 muestran la presión diferencial medida frente al tiempo. En la Figura 3, la línea marcada «En blanco» representa la prueba sin inhibidor de incrustaciones en la que las incrustaciones se desarrollaron rápidamente en el interior del serpentín, lo que dio lugar a un aumento elevado de las presiones diferenciales. La línea gris representa la prueba en la que 15 ppm de inhibidor de incrustaciones estaban presentes en la mezcla de salmuera. El aumento de presión diferencial se retrasó debido a la presencia de 15 ppm de inhibidor de incrustaciones. Las líneas negras representan las pruebas con 20 y 25 ppm de inhibidor de incrustaciones, respectivamente. Las dos líneas negras muestran claramente que cuando la concentración de inhibidor se aumentó a 20 y 25 ppm, la precipitación de incrustaciones de sulfato de bario se controló bien, lo que dio lugar a lecturas de presión diferencial estables. Por el contrario, la Figura 4 muestra que se necesitan al menos 35 ppm de inhibidor de poliácrilato para controlar la precipitación de incrustaciones de sulfato de bario.

**[0091]** Las pruebas de circuito cerrado dinámico demuestran que el material polimérico de la presente invención es un inhibidor de incrustaciones eficaz en condiciones de yacimientos del mar del Norte. En las condiciones determinadas en las que la concentración de bario llega hasta 285 ppm, el inhibidor de incrustaciones puede controlar la precipitación de sulfato de bario en el circuito cerrado dinámico a 20 ppm en un intervalo de prueba de 3 horas.

### Ejemplo 3

**[0092]** Se realizaron pruebas de adsorción/desorción del inhibidor con el objetivo de evaluar el rendimiento de un copolímero de DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio) y ácido acrílico en un control de incrustaciones.

**[0093]** Una de las propiedades importantes de un inhibidor de incrustaciones de inyección forzada en fondo de pozo es su adsorción/desorción en una superficie de roca. Con el objetivo de alcanzar una buena vida útil de la inyección forzada del inhibidor, un inhibidor de incrustaciones tiene que adsorberse en la superficie de roca del yacimiento. Una liberación lenta (desorción) del inhibidor desde la superficie de roca a la salmuera del yacimiento garantiza una protección a largo plazo del pozo y la zona del pozo frente a la precipitación de incrustaciones. Se diseñó el siguiente procedimiento para estudiar las propiedades de adsorción/desorción del inhibidor.

Adsorción del inhibidor:

**[0094]** Se machacaron materiales de roca del núcleo a partir de muestras del núcleo obtenidas de yacimientos Heidrun y se cribaron para obtener fragmentos de menos de 2 mm de tamaño. A continuación, se dejó secar el material de roca. Se mezclaron 16 g del material de roca del núcleo machacado con 32 ml de cada solución de prueba a 1000 ppm (suministrada en 6 % de salmuera de NaCl) en frascos de HDPE de 60 ml.

**[0095]** El procedimiento de la prueba de adsorción puede resumirse del siguiente modo:

1. Se elaboran 500 ml de solución de inhibidor de incrustaciones a 1000 ppm suministrada en 6 % de salmuera de NaCl (p/p).
2. Se ajusta la solución madre a los valores de pH necesarios.
3. Se pesan 16 g de material de roca machacado y se vierten en un frasco de HDPE de 60 ml.
4. Se pipetea 32 ml de cada solución de inhibidor de incrustaciones en el frasco de HDPE que contiene el núcleo machacado y se coloca en el horno a 80 °C.
5. Tras 24 horas, se toman cuidadosamente 20 ml del sobrenadante de cada muestra y se reemplazan con el agua de formación de Heidrun sintética.
6. Se analizan las concentraciones de inhibidor de incrustaciones en ambas soluciones madre (que no están en contacto con los materiales del núcleo machacados). Se determina la cantidad de adsorción a partir de la diferencia entre la concentración de inhibidor de cada sobrenadante y las soluciones madre.
7. Se analiza el pH del sobrenadante.

Desorción del inhibidor:

[0096] Tras finalizar la prueba de adsorción del inhibidor, se inició la desorción del inhibidor al reemplazar cuidadosamente el sobrenadante de la solución de inhibidor con salmuera de formación de Heidrun sintética. Ello se realizó al tomar 20 ml del sobrenadante del frasco y añadir rápidamente al frasco 20 ml de la salmuera de formación sintética. Durante la etapa de desorción del inhibidor, el sobrenadante de la salmuera de formación se reemplazó en repetidas ocasiones por salmuera de formación fresca y se determinó la concentración de inhibidor para las muestras reemplazadas.

Resultados:

[0097] La Tabla 2 resume las concentraciones de inhibidor iniciales, las concentraciones de inhibidor finales y los niveles de adsorción del inhibidor a un pH de 3, 5 y 7. En cada valor de pH, las pruebas se llevaron a cabo con las muestras duplicadas. De la Tabla 2 se desprende que a un pH 3 las adsorciones del inhibidor son 0,436 y 0,468 mg/g. A un pH 5, los niveles de adsorción del inhibidor son 0,242 y 0,254 mg/g. A un pH 7, los niveles de adsorción del inhibidor son 0,256 y 0,244 mg/g.

Tabla 2 – Niveles de adsorción del inhibidor (mg inhibidor/g roca machacada)

N. ° muestra	pH	Conc. inicial (ppm)	Conc. tras 24 h (ppm)	Adsorción (mg/g)
1	3	1000	782	0,436
2	3	1000	766	0,468
3	5	1000	879	0,242
4	5	1000	873	0,254
5	7	1000	872	0,256
6	7	1000	878	0,244

[0098] Los resultados de la Tabla 2 demuestran que el inhibidor puede adsorberse en la superficie de roca. Los niveles de adsorción del inhibidor a un pH 3 son mayores que a un pH 5 y 7. A un pH 5 y 7, los niveles de adsorción del inhibidor son casi iguales.

[0099] La Tabla 3 resume los resultados de las pruebas de desorción del inhibidor. Teniendo en cuenta el factor de dilución y tomando la Muestra 1 de ejemplo, las concentraciones de ambos inhibidores de incrustaciones en el punto de inicio de la desorción se calcularon del siguiente modo:

$$\text{Concentración del inhibidor: } 782 \text{ ppm} \times (32-20) \text{ ml} / 32 \text{ ml} = 293 \text{ ppm}$$

Tabla 3 – Pruebas de desorción del inhibidor

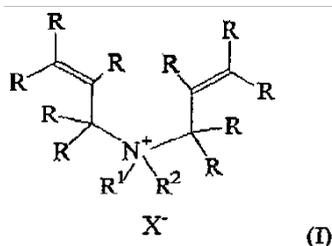
N.º muestra	pH	ppm a t=0 tras 20 ml de sobrenadante reemplazados por 20 ml de agua de formación	ppm a t=1 h tras 20 ml de sobrenadante reemplazados por 20 ml de agua de formación	ppm a t=0 tras 20 ml de sobrenadante reemplazados por 20 ml de agua de formación	ppm a t=1 h tras 20 ml de sobrenadante reemplazados por 20 ml de agua de formación
1	3	293	380	143	205
2	3	287	370	139	206
3	5	330	425	159	209
4	5	327	436	164	211
5	7	327	444	167	246
6	7	329	445	167	242

5 [0100] La Tabla 3 muestra todas las concentraciones de inhibidor después de que el sobrenadante en las muestras de adsorción se reemplazara con la salmuera de formación fresca justo después del reemplazo (t = 0) y después de 1 hora, respectivamente. Para las Muestras 1 y 2, justo después de que el sobrenadante se reemplazara por agua de formación fresca, las concentraciones de inhibidor fueron de 293 y 287 ppm, respectivamente. Después de 1 hora, la concentración de inhibidor aumentó a 380 y 370 ppm, respectivamente. El aumento en la concentración de inhibidor se debió a la liberación del inhibidor adsorbido al fluido, lo que demostró que el inhibidor puede desorberse. A 380 y 370 ppm para las Muestras 1 y 2, se repitió el reemplazo de sobrenadantes. Como se ve en la Tabla 3, las concentraciones de inhibidor se diluyeron a 143 y 139 ppm, respectivamente. Después de 1 hora más, las concentraciones de inhibidor para las Muestras 1 y 2 aumentaron a 205 y 206 ppm como resultado de la desorción del inhibidor.

10 [0101] También se muestra un resultado similar para las Muestras 3-6 en la Tabla 3. Es decir, a un pH 5 y 7, el inhibidor adsorbido puede desorberse cuando los sobrenadantes se reemplazan por la salmuera fresca.

**Reivindicaciones**

1. Método para inhibir la formación de incrustaciones en el interior de un sistema de producción de hidrocarburos, comprendiendo dicho método la puesta en contacto de dicho sistema con un copolímero formado a partir de una sal de dialilamonio de fórmula (I).



5

(en la que

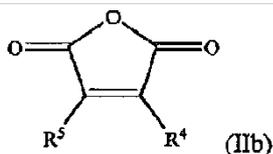
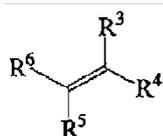
$R^1$  y  $R^2$  son cada una de manera independiente hidrógeno o radicales orgánicos no sustituidos que presentan de 1 a 20 átomos de carbono;

10

cada R se selecciona de manera independiente entre hidrógeno y radicales orgánicos que presentan de 1 a 20 átomos de carbono; y

X es un contraión;

y al menos un monómero aniónico de fórmula (II)



15

(en la que

$R^3$  es  $-CO_2Z$ ,  $-SO_3Z$ ,  $-PO_3Z_2$  o un grupo alquilo o arilo sustituido con al menos un grupo  $-CO_2Z$ ,  $-SO_3Z$  o  $-PO_3Z_2$  en el que Z es un átomo de hidrógeno o un átomo de metal univalente;

20

$R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son cada una de manera independiente hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido que presenta de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo  $R^3$  del modo definido anteriormente en la presente memoria, donde dicho copolímero no comprende monómeros de acrilamida y dicho copolímero comprende al menos 5 % en peso de cada monómero en relación con el peso total de los monómeros.

25

2. Método según la reivindicación 1, en el que  $R^1$  y  $R^2$  en la fórmula (I) son ambas metilo.

3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho copolímero comprende al menos 10 % en peso de cada monómero en relación con el peso total de los monómeros.

30

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho copolímero está formado a partir de cloruro de dialildimetilamonio.

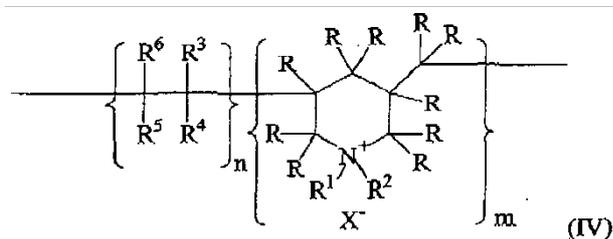
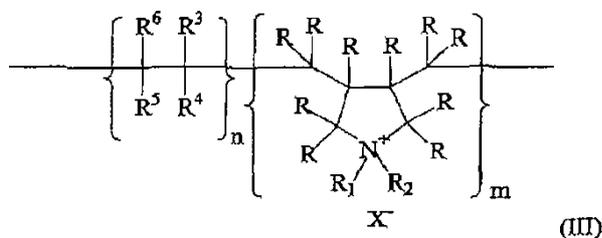
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que  $R^3$  es un grupo  $-CO_2Z$ ,  $-SO_3Z$ , o  $-PO_3Z_2$ .

35

6. Método según la reivindicación 5, en el que  $R^3$  es un grupo  $-CO_2Z$  o un grupo  $-PO_3Z_2$ .

7. Método según la reivindicación 6, en el que  $R^3$  es un grupo  $-PO_3Z_2$ .

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho monómero aniónico se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido sulfónico de vinilo, ácido fosfónico de vinilo, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido sulfónico de estireno.
- 5 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho monómero aniónico se selecciona entre ácido acrílico, ácido sulfónico de vinilo y ácido fosfónico de vinilo.
10. Método según la reivindicación 9, en el que dicho monómero aniónico se selecciona entre ácido acrílico y ácido fosfónico de vinilo.
- 10 11. Método según la reivindicación 10, en el que dicho monómero aniónico es ácido fosfónico de vinilo.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho copolímero está formado a partir de monómeros aniónicos de fórmula (II) que proporcionan al menos dos grupos aniónicos diferentes.
- 15 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho copolímero no comprende un monómero no iónico.
- 20 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho copolímero comprende unidades repetidas representadas por la fórmula (III) y/o la fórmula (IV)



(en las que

R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son según se define en la reivindicación 1;

25 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y X son según se define en la reivindicación 1;

n está entre 1 y 50; y

m está entre 10 y 200).

15. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el peso molecular medio en peso de dicho copolímero se encuentra en el intervalo de 800 a 500 000.
- 30 16. Método según la reivindicación 15, en el que el peso molecular medio en peso de dicho copolímero se encuentra en el intervalo de 1000 a 100 000.
- 35 17. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho copolímero se aplica en forma de dispersión o solución en un vehículo líquido.
18. Método según la reivindicación 17, en el que dicho copolímero está presente en dicho vehículo líquido en una concentración de 6-50 % en peso.

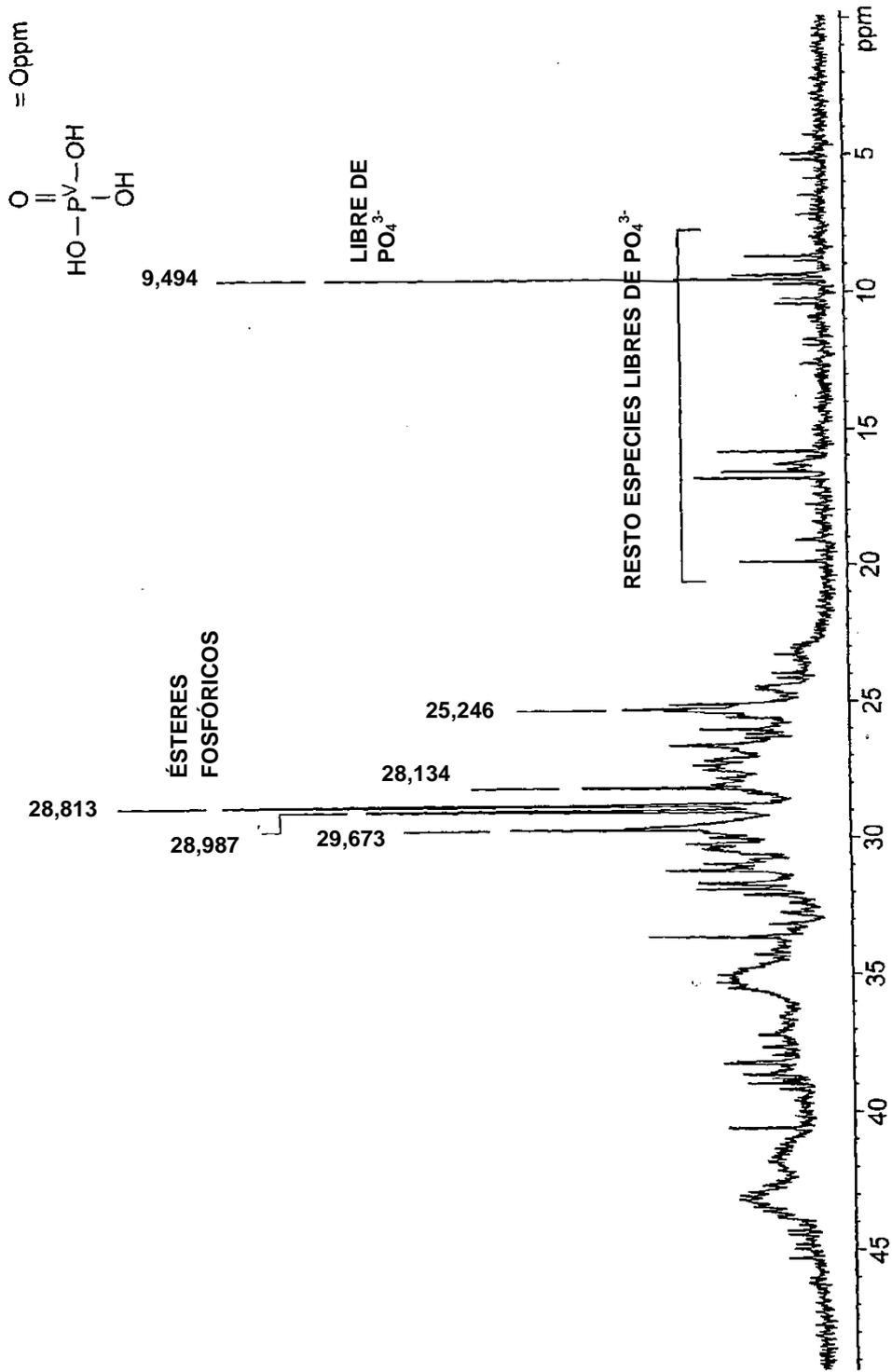


FIG. 1

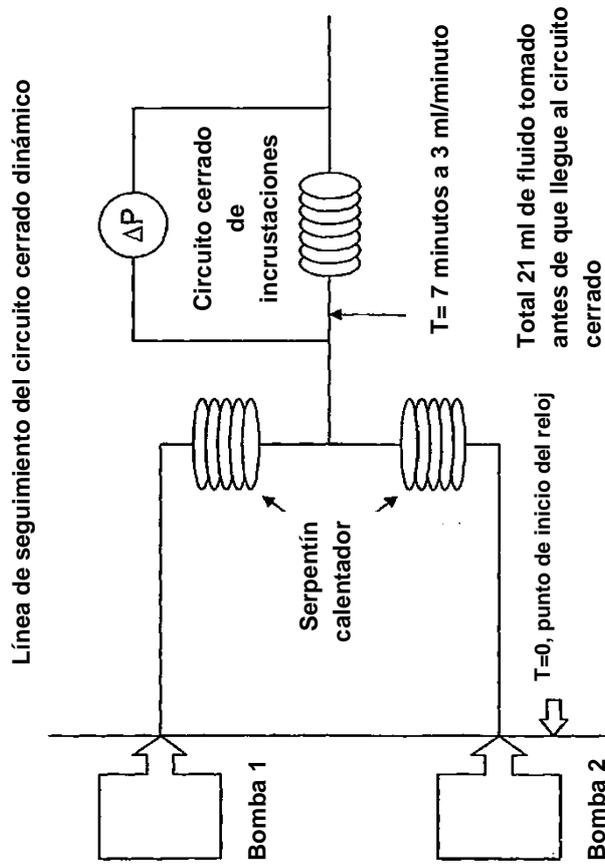


FIG. 2

Prueba de circuito cerrado dinámico,  
50:50 agua de mar sintética: agua de formación de Heidrun sintética pH= 6.5, T=85 °C, velocidad de flujo = 14  
ml/min,  
Inhibidor incrustaciones = T1422

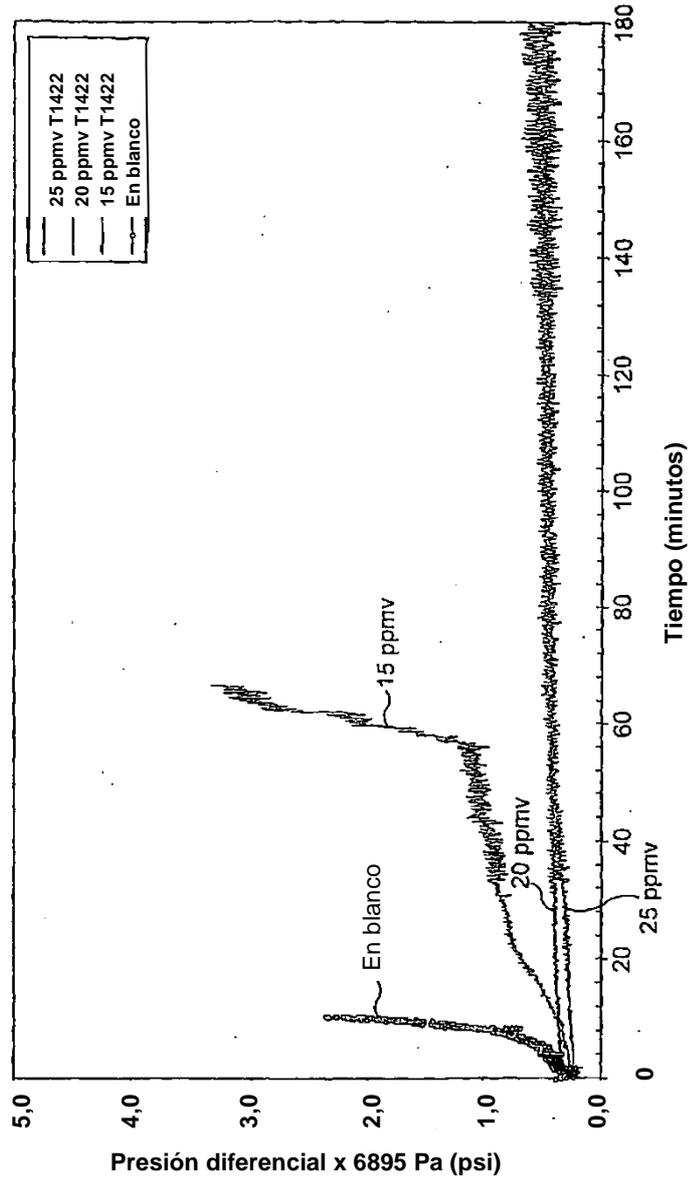


FIG. 3

Pruebas de circuito cerrado dinámico mediante inhibidor de poliacrilato, T= 85 °C, 50:50  
agua de formación: agua de mar, velocidad de flujo = 14 ml/min, pH= 6,5

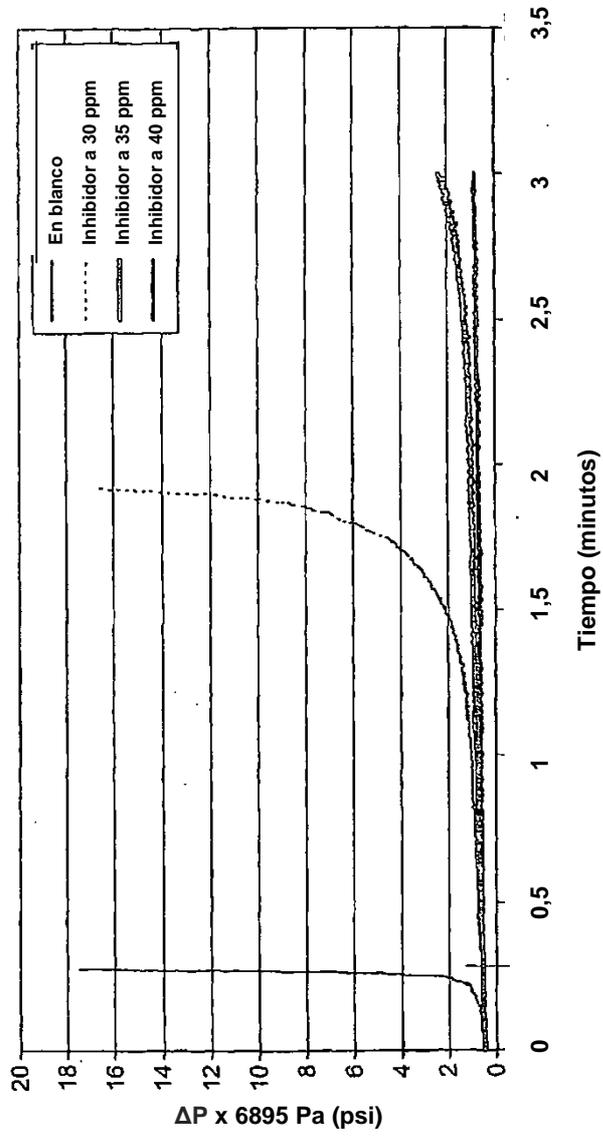


FIG. 4