

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 596**

51 Int. Cl.:

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/77 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2014 PCT/FI2014/050877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014 E 14805964 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3071949**

54 Título: **Método para determinar la concentración de un inhibidor de incrustaciones de una muestra**

30 Prioridad:

19.11.2013 FI 20136151

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

26.10.2018

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)

**Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**NUUTINEN, VESA;
TOIVONEN, SUSANNA;
JOHNSTONE, JAMES;
HÄRMÄ, HARRI y
MUNDILL, PAUL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 596 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

Método para determinar la concentración de un inhibidor de incrustaciones de una muestra

La presente invención se refiere a un método para determinar la concentración de un inhibidor de incrustaciones en una muestra según los preámbulos de las reivindicaciones independientes adjuntas.

5 Los inhibidores de incrustaciones se usan, por ejemplo, en la producción de petróleo en alta mar para la estimulación de los pozos petrolíferos, para controlar y/o impedir las deposiciones de incrustaciones. Puede inyectarse un inhibidor de incrustaciones continuamente en un pozo petrolífero, o puede inyectarse periódicamente si se emplea el llamado tratamiento de inyección forzada. En el tratamiento de inyección forzada se inyecta un pulso de inhibidor de incrustaciones en el pozo petrolífero, y el inhibidor de incrustaciones se lixivia de vuelta en los fluidos producidos. La
10 concentración del inhibidor de incrustaciones en los fluidos producidos debe ser lo suficientemente alta para evitar la formación o precipitación de incrustaciones. La concentración del inhibidor de incrustaciones normalmente disminuye exponencialmente después de la inyección inicial, y cuando la concentración ha caído por debajo de un valor predeterminado, el tratamiento de inyección forzada del pozo petrolífero se repite. Por consiguiente, es importante obtener un conocimiento fiable acerca de la concentración del inhibidor de incrustaciones en los fluidos producidos para asegurar un tratamiento de inyección forzada bien programado en el tiempo. Si el tratamiento de inyección forzada se realiza demasiado tarde, pueden formarse incrustaciones dañinas y alterar el proceso de producción.

Hoy en día se usan diferentes técnicas analíticas para determinar la concentración del inhibidor de incrustaciones en los fluidos producidos. Los ejemplos de las técnicas usadas son plasma acoplado inductivamente (IPC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS). Sin embargo, hay una continua necesidad de métodos de análisis nuevos, exactos y sencillos.
20

Se describen algunos procedimientos conocidos en Poynton, N. et al.: "Development of a New Tagged Polymeric Scale Inhibitor with Accurate Low-Level Residual Inhibitor Detection, for Squeeze Applications", SPE International Conference On Oilfield Scale, 30 de mayo de 2012; y en los documentos US 6.329.205; US 2012/032093; US 2004/135125; US 6.312.644 y US 5.389.548.

25 Es un objeto de la presente invención reducir o incluso eliminar los problemas que aparecen en la técnica anterior.

Un objeto de la invención es proporcionar un método sencillo y fiable para determinar la cantidad de inhibidor de incrustaciones en una muestra, especialmente en una muestra de un campo petrolífero.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método rápido para determinar al menos un inhibidor de incrustaciones en una muestra.

30 Para alcanzar los objetos mencionados anteriormente, entre otros, la invención se caracteriza por lo que se presenta en las partes caracterizantes de las reivindicaciones independientes adjuntas.

Algunas realizaciones preferidas según la invención se describen en las reivindicaciones dependientes presentadas más adelante.

35 Un método típico según la presente invención para determinar la concentración de un inhibidor de incrustaciones en una muestra líquida que comprende al menos un primer inhibidor de incrustaciones, que es un compuesto orgánico sintético que comprende al menos un grupo ionizado, comprende

- opcionalmente diluir y/o purificar la muestra,

- dejar que la muestra interactúe con un reactivo que comprende un ión lantánido(III),

40 - excitar la muestra a una primera longitud de onda de excitación y detectar una señal de muestra que deriva del ión lantánido(III) a una longitud de onda de señal usando una medida de luminiscencia con resolución temporal, y

- determinar la concentración del al menos primer inhibidor de incrustaciones usando la señal de muestra detectada.

El método según la presente invención es adecuado para determinar la concentración del inhibidor de incrustaciones en cualquier sistema de agua industrial o muestra de sistema de agua industrial. Estos sistemas de agua industrial donde pueden emplearse inhibidores de incrustaciones incluyen, pero no se limitan a, sistemas de agua de torres de refrigeración, que incluyen sistemas abiertos, recirculantes, cerrados y de una sola pasada ("once-through"); pozos petrolíferos, formaciones de perforación, pozos geotérmicos y otras aplicaciones de campos petrolíferos; hervidores y sistemas de agua de hervidores; aguas de procesos minerales, que incluyen lavado, flotación y beneficio de minerales; digestores de fábricas de papel, lavadores, plantas de blanqueo y sistemas de aguas blancas; evaporadores de licor negro en la industria de la pulpa; limpiadores de gases y lavadores de aire; procedimientos de colado continuo en la industria metalúrgica; sistemas de acondicionamiento y refrigeración de aire; agua de procesos industriales y de petróleo; agua de enfriamiento y calentamiento por contacto indirecto, tal como agua de pasteurización; sistemas de recuperación y purificación de agua; sistemas de filtración de agua por membrana; corrientes de procesamiento de alimentos, tales como corrientes de procesamiento de carne, vegetales, remolachas
50

azucareras, caña de azúcar, grano, aves de corral, fruta y soja; y sistemas de tratamiento de residuos, así como en decantadores, aplicaciones líquido-sólido, tratamiento de aguas residuales municipales y sistemas de aguas industriales o municipales. Preferiblemente, el método se usa para determinar una concentración de al menos un inhibidor de incrustaciones en una muestra que se origina de pozos petrolíferos, formaciones de perforación, pozos geotérmicos y otras aplicaciones de los campos petrolíferos. Aunque algunos de los métodos ilustrativos se describen en la presente memoria en relación a una muestra que se origina de un campo petrolífero o un pozo petrolífero o de un proceso de producción de petróleo, se entenderá que los métodos pueden adaptarse para el uso con otras muestras y/o sistemas tales.

Ahora se ha averiguado, sorprendentemente, que usando los métodos ilustrativos descritos en la presente memoria la señal de luminiscencia con resolución temporal derivada de un reactivo interactuado que comprende un ión lantánido(III), tal como europio, excitado a una primera longitud de onda adecuada, se correlaciona con exactitud con la concentración del inhibidor de incrustaciones en una muestra. Este método puede utilizarse para determinar la presencia y/o concentración de un inhibidor de incrustaciones en la muestra, y puede detectar incluso una baja concentración de inhibidor de incrustaciones en una muestra, tal como una muestra de un campo petrolífero. Puede conseguirse una reducción significativa en el límite de detección de las concentraciones de inhibidores de incrustaciones usando la señal de luminiscencia con resolución temporal de un ión lantánido(III). La señal de la muestra detectada normalmente aumenta en presencia de un primer inhibidor de incrustaciones, y se correlaciona con la concentración del primer inhibidor de incrustaciones en la muestra. Una ventaja adicional es que el método según la invención es sencillo y rápido de realizar.

Como se emplea en la presente memoria, el término "inhibidor de incrustaciones" se usa en su sentido habitual, como entiende un experto en la técnica, y por tanto puede usarse en la presente memoria para hacer referencia a, o describir, composiciones químicas sintéticas o compuestos orgánicos sintéticos, que comprenden al menos un grupo ionizado, y que, cuando se añaden a un sistema acuoso que tiende a formar incrustaciones, reducen, controlan, dispersan o inhiben la formación, deposición y/o adherencia de los depósitos de incrustaciones sobre superficies de sustratos en contacto con un sistema acuoso formador de incrustaciones. En el contexto de las realizaciones ilustrativas, el término "inhibidor de incrustaciones" denota un compuesto o sustancia orgánica sintética, preferiblemente un polímero o copolímero sintético.

Como se emplea en la presente memoria, el término "polímero" se usa para denotar una sustancia sintética que está compuesta de varias unidades monoméricas repetitivas, iguales o diferentes, unidas entre sí para formar una cadena principal de un polímero. Un polímero está formado por al menos dos, preferiblemente una pluralidad de monómeros. Como se emplea en la presente memoria, el término "copolímero" se usa para denotar un polímero que comprende dos o más unidades monoméricas diferentes. El tipo del copolímero depende de la disposición de las diferentes unidades monoméricas en su estructura. El copolímero puede ser un copolímero alternante, aleatorio, de bloques o de injerto.

La muestra, que comprende al menos un primer inhibidor de incrustaciones, es una muestra líquida.

Según una realización ilustrativa, el inhibidor de incrustaciones comprende al menos uno, preferiblemente dos o más grupos ionizados, más preferiblemente al menos tres grupos ionizados, incluso más preferiblemente al menos cuatro grupos ionizados, unidos a la estructura del compuesto inhibidor de incrustaciones o la cadena principal del polímero/copolímero. Según otra realización ilustrativa, el inhibidor de incrustaciones comprende uno o dos grupos ionizados, por al menos alguna de las unidades monoméricas del polímero/copolímero inhibidor de incrustaciones. No es necesario que todas las unidades monoméricas comprendan grupos ionizados. Los grupos ionizados pueden seleccionarse de fosfatos, fosfonatos, carboxilatos, sulfonatos y/o aminas, preferiblemente de carboxilatos, sulfonatos y/o aminas. Las aminas pueden ser aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias y/o aminas cuaternarias. Los fosfatos pueden ser fosfatos primarios o fosfatos secundarios. En el caso de que el inhibidor de incrustaciones comprenda dos o más grupos ionizados, los grupos ionizados en el inhibidor de incrustaciones puede ser todos similares unos a otros o pueden ser diferentes unos de otros. El inhibidor de incrustaciones puede ser aniónico, catiónico o de ión dipolar, preferiblemente aniónico.

En realizaciones ilustrativas, uno o más de los grupos ionizados del inhibidor de incrustaciones son capaces de interactuar con los reactivos que comprenden iones lantánidos(III). En este contexto, el término "interactuar" significa que los grupos ionizados pueden reaccionar, coordinarse y/o quelarse con los reactivos que comprenden iones lantánidos(III). Especialmente, los grupos ionizados del inhibidor de incrustaciones pueden reaccionar, coordinarse y/o quelarse con los iones lantánidos(III).

Según diversas realizaciones de la invención, el inhibidor de incrustaciones se selecciona del grupo que comprende compuestos polielectrolíticos que comprenden grupos carboxilato y/o fosfonato; homopolímeros y copolímeros de monómeros ácidos etilénicamente insaturados; organofosfonatos; y combinaciones de los mismos. Los compuestos polielectrolíticos pueden comprender una multiplicidad de grupos interactivos, que pueden estar ionizados, por ejemplo, grupos carboxilato y/o fosfonato. El inhibidor de incrustaciones puede ser, por ejemplo, un ácido policarboxílico, tal como poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(ácido maleico) o cualquiera de sus sales con cationes monovalentes. Alternativamente, el inhibidor de incrustaciones puede ser, por ejemplo, anhídrido maleico. El inhibidor de incrustaciones puede ser un homopolímero o un copolímero de un monómero ácido alfa, beta-

etilénicamente insaturado tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, un diácido tal como ácido maleico o anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, monoésteres de diácidos con alcanos que tienen 1-8 átomos de carbono, y/o mezclas de los mismos. En el caso de que el inhibidor de incrustaciones sea un copolímero, puede estar compuesto de dos o más co-monómeros, y el primer co-monómero puede ser cualquier monómero alfa, beta-etilénicamente insaturado y el segundo co-monómero puede ser un grupo o monómero no polar, tal como estireno o monómero olefínico; o un grupo o monómero funcional polar, tal como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico, un acrilato de alquilo, vinilpiridina, vinilpirrolidona, acrilamida o un derivado de acrilamida, etc.; o un grupo o monómero funcional iónico, tal como ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico o ácido vinilfosfónico. El inhibidor de incrustaciones puede ser un organofosfonato, tal como ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, ácido dieetilentriaminopenta(metilenfosfónico) o ácido fosfonobutano-tricarboxílico.

El inhibidor de incrustaciones puede tener cualquier peso molecular necesario o deseado. Por ejemplo, en una realización ilustrativa, el inhibidor de incrustaciones puede tener un peso molecular de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000 Daltons, preferiblemente 500 a 100.000 Daltons, más preferiblemente 500-30.000 Daltons, incluso más preferiblemente 1.000-12.000 Daltons.

En realizaciones ilustrativas, la dosificación o concentración del inhibidor de incrustaciones a un sistema acuoso será una cantidad suficiente para producir un resultado de reducción, control o inhibición deseado. En cada sistema, el inhibidor de incrustaciones puede tener un punto fijado predeterminado, p.ej. cantidad o intervalo, para conseguir un efecto deseado. Los métodos ilustrativos pueden usarse para detectar la concentración del inhibidor de incrustaciones en el sistema, para que la cantidad o intervalo del punto fijado predeterminado pueda ser alcanzado y/o mantenido. Por ejemplo, la concentración del inhibidor de incrustaciones en una muestra líquida, que se origina por ejemplo de un campo petrolífero, pozo petrolífero o de un proceso de producción de petróleo, está a veces en el intervalo de 0,5-200 ppm, preferiblemente 1-50 ppm, más preferiblemente 1-10 ppm. La sensibilidad del método puede seleccionarse para que pueda detectar la concentración de un inhibidor de incrustaciones dentro de la cantidad o intervalo efectivo. Por ejemplo, el método puede configurarse para detectar o medir directamente la concentración del inhibidor de incrustaciones en la muestra líquida dentro de este intervalo. Alternativamente, pueden tomarse etapas adicionales para adaptar el método o modificar la muestra, p.ej., con etapas de purificación y/o dilución opcionales, para que la concentración del inhibidor de incrustaciones en las mismas caiga dentro de los límites de detección del método.

Según una realización de la invención, uno o más de los inhibidores de incrustaciones en una muestra interactúan con un reactivo que comprende ión lantánido(III), y el (los) producto(s) de la interacción es (son) detectado(s) usando una técnica de luminiscencia con resolución temporal. Un ión lantánido(III) ilustrativo se selecciona de iones europio, terbio, samario o disprosio, preferiblemente de ión europio o ión terbio. Incluso más preferiblemente, el ión lantánido(III) es ión europio. Los reactivos ilustrativos que comprenden un ión lantánido(III) pueden ser una sal de lantánido(III), tal como EuCl_3 o TbCl_3 , o un quelato de lantánido luminiscente, tal como $\{2,2',2'',2'''\text{-}[(4'\text{-fenil-}2,2';6',2''\text{-terpiridina-}6,6''\text{-diil})\text{bis}(\text{metilen-nitrilo})]\text{tetraquis}(\text{acetato})\text{europio(III)}\}$ o $2,2',2'',2'''\text{[[}4\text{-}[(4\text{-fenil)etnil]piridina-}2,6\text{-diil}]\text{bis}(\text{metilen-nitrilo})]\text{tetraquis-}(\text{acetato})\text{europio(III)}\text{]}$. Preferiblemente, el reactivo que comprende un ión lantánido(III) es una sal de lantánido(III), tal como EuCl_3 o TbCl_3 , más preferiblemente sal de europio(III), tal como EuCl_3 .

Según otra realización de la invención, también es posible usar una combinación de diferentes reactivos con iones lantánidos(III) iguales o diferentes. Por ejemplo, si la muestra comprende una pluralidad de inhibidores de incrustaciones diferentes que tienen una afinidad diferente a reactivos y/o iones lantánidos(III) diferentes, es posible determinar la concentración del primer inhibidor de incrustaciones usando una señal de muestra de un primer reactivo que tiene un ión lantánido(III) y la concentración del segundo inhibidor de incrustaciones usando una señal de muestra de un segundo reactivo diferente que tiene un ión lantánido(III).

Según una realización, es posible usar una baja cantidad de ión lantánido(III) para determinar la concentración de inhibidor de incrustaciones en la muestra. Según una realización, la concentración del ión lantánido(III) en la muestra puede estar en el intervalo de 0,01-10 mM, preferiblemente 0,01-1 mM, más preferiblemente 0,01 mM-0,1 mM, incluso más preferiblemente aproximadamente 0,01 mM. La concentración de ión lantánido(III) se da para el volumen de muestra final para el que se realiza la medida de luminiscencia con resolución temporal.

Según las diversas realizaciones, puede usarse una medida de luminiscencia con resolución temporal para medir la concentración de un inhibidor de incrustaciones individual, o una pluralidad de los mismos, en una muestra líquida, y/o para medir la concentración combinada total de una pluralidad de inhibidores de incrustaciones. En realizaciones en las que se está determinando la concentración de un inhibidor de incrustaciones individual, el reactivo que comprende ión lantánido(III) puede configurarse para interactuar preferentemente con el inhibidor de incrustaciones individual seleccionado que se está midiendo, y el producto de interacción se detecta usando una medida de luminiscencia con resolución temporal. En realizaciones en las que una concentración total combinada de una pluralidad de inhibidores de incrustaciones se está determinando, el reactivo que comprende ión lantánido(III) puede configurarse para interactuar con toda la pluralidad de inhibidores de incrustaciones, y los productos de interacción combinados se detectan usando una medida de luminiscencia con resolución temporal.

Preferiblemente, la medida de luminiscencia con resolución temporal es una medida de fluorescencia con resolución

temporal. En fluorescencia con resolución temporal, la muestra que contiene el (los) producto(s) de interacción de uno o más inhibidor(es) de incrustaciones y uno o más reactivo(s) que comprende(n) ión lantánido(III) es excitada a una longitud de onda de excitación, y la señal de muestra de fluorescencia se detecta a una longitud de onda de señal de emisión. Una ventana de tiempo ilustrativa entre la excitación y la emisión puede ser, por ejemplo, 0,5-800 μ s, preferiblemente 1-500 μ s. La longitud de onda de la señal de emisión es típicamente más larga que la longitud de onda de excitación.

La longitud de onda de excitación, que se usa en el presente método, puede seleccionarse o determinarse estudiando el máximo de excitación en el espectro de excitación del producto de interacción formado del primer inhibidor de incrustaciones y el reactivo que comprende ión lantánido(III). Por ejemplo, la longitud de onda de excitación puede estar en el intervalo de 200-400 nm, y la longitud de onda de señal de emisión para la señal de la muestra puede ser aproximadamente 500-650 nm. Por ejemplo, la longitud de onda de excitación para el europio es 340 nm, y la longitud de onda de señal de emisión óptima 615 nm. De manera correspondiente, la longitud de onda de excitación para el terbio es 254 nm, y la longitud de onda de señal de emisión óptima 545 nm. El espectro de excitación para el producto de interacción del inhibidor de incrustaciones y el reactivo que comprende ión lantánido(III) puede medirse antes de empezar el protocolo de determinación, o el espectro de excitación puede obtenerse o estimarse a partir de la bibliografía.

También es posible que la muestra comprenda además un segundo inhibidor de incrustaciones, opcionalmente una pluralidad de inhibidores de incrustaciones sucesivos, y el método puede usarse para determinar concentraciones individuales de cada inhibidor de incrustaciones en la muestra. La concentración de un segundo inhibidor de incrustaciones o cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo en presencia del primer inhibidor de incrustaciones puede determinarse usando luminiscencia con resolución temporal o cualquier otra técnica analítica adecuada.

Según una realización de la invención, la concentración de un primer inhibidor de incrustaciones se determina excitando la muestra a una primera longitud de onda de excitación y detectando una primera señal de muestra que deriva del ión lantánido(III) usando una medida de luminiscencia con resolución temporal, y la concentración del segundo inhibidor de incrustaciones se determina excitando la muestra a una segunda longitud de onda de excitación y detectando una segunda señal de muestra que deriva del ión lantánido(III) usando una medida de luminiscencia con resolución temporal. El espectro de excitación individual para cada inhibidor de incrustaciones interactuado respectivo e ión lantánido(III) puede medirse antes de empezar la medida, o los espectros de excitación individuales pueden obtenerse o estimarse a partir de la bibliografía. Por ejemplo, la primera longitud de onda de excitación puede ser sustancialmente el máximo de excitación del primer inhibidor de incrustaciones en presencia del reactivo que comprende ión lantánido(III), y la segunda longitud de onda de excitación puede ser sustancialmente el máximo de excitación del segundo inhibidor de incrustaciones en presencia del reactivo que comprende ión lantánido(III). Los reactivos para determinar el primer y el segundo inhibidor de incrustaciones pueden ser iguales o diferentes. Los reactivos pueden comprender, por ejemplo, iones lantánido(III) diferentes.

Si se está usando luminiscencia con resolución temporal para medir una pluralidad de productos de interacción dentro de una muestra, el método puede configurarse para distinguir mejor las señales de los productos de interacción unas de otras. Por ejemplo, es posible usar longitudes de onda de excitación diferentes, reactivos diferentes que comprenden iones lantánido(III) diferentes, y/o modificadores de señal diferentes, respectivamente, con uno o más de los productos de interacción, para ayudar a distinguir las señales que resultan de tales productos de interacción.

En el caso de que se detecten dos o más inhibidores de incrustaciones usando reactivo(s) que comprende(n) iones lantánido(III) y medida de luminiscencia con resolución temporal, puede ser deseable tener una diferencia mensurable entre las longitudes de onda de excitación del primer y segundo y opcionalmente cualesquiera productos de interacción sucesivos de inhibidores de incrustaciones y reactivo(s). Por ejemplo, la diferencia entre la primera longitud de onda de excitación y la segunda longitud de onda de excitación, y opcionalmente cualquier longitud de onda de excitación sucesiva, es al menos 10 nm, preferiblemente al menos 20 nm, más preferiblemente al menos 25 nm. Dependiendo de la sensibilidad del dispositivo de medida, una diferencia mayor entre las longitudes de onda de excitación puede hacer más fácil distinguir las señales de muestra detectadas correspondientes a las concentraciones de inhibidores de incrustaciones respectivos en la muestra. Según una realización de la invención, la muestra comprende tres o más inhibidores de incrustaciones diferentes, y la excitación se realiza a tres o más longitudes de onda de excitación, respectivamente. Cada longitud de onda de excitación puede elegirse según el máximo de excitación de cada inhibidor de incrustaciones interactuado que se está determinando.

Según una realización de la invención, puede añadirse a la muestra un modificador de señal, que comprende un ión metálico, antes de la excitación de la muestra. El modificador de señal puede usarse para modificar la señal de muestra, p.ej., su intensidad, o para modificar la diferencia entre longitudes de onda de excitación para inhibidores de incrustaciones diferentes. Un modificador de señal ilustrativo puede comprender un ión metálico que se selecciona de un grupo que comprende cobre, níquel, cromo, hierro, oro, plata, cobalto, y cualquiera de sus mezclas. Preferiblemente el modificador de señal comprende cobre(II). También puede ser posible modificar el efecto de la matriz de la muestra a la señal de muestra usando un modificador de señal.

La concentración de un segundo inhibidor de incrustaciones, o cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo, puede

determinarse alternativamente usando cualquier técnica analítica o método de detección adecuados. Los métodos ilustrativos incluyen, por ejemplo, luminiscencia, luminiscencia con resolución temporal, fluorescencia directa, absorbancia, espectrofotometría, medida de la rotación óptica, recuento de fotones, plasma acoplado inductivamente (IPC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS), cromatografía de exclusión de tamaños, métodos colorimétricos, NMR o una combinación de los mismos. Para determinar concentraciones individuales para una pluralidad de inhibidores de incrustaciones diferentes, respectivamente, en una muestra, puede usarse cualquier combinación posible de dichas técnicas analíticas o métodos de detección. Por ejemplo, en una muestra que comprende tres inhibidores de incrustaciones, las concentraciones del primer y segundo inhibidores de incrustaciones puede determinarse usando reactivos que comprenden iones lantánido(III) y medida de luminiscencia con resolución temporal, y la concentración del tercer inhibidor de incrustaciones puede determinarse usando otro método de medida espectroscópico. Alternativamente, uno de los inhibidores de incrustaciones puede marcarse con una etiqueta de fluorescencia, tal como fluoresceína, y la concentración individual de ese inhibidor de incrustaciones marcado puede determinarse con detección de fluorescencia directa de la etiqueta.

En realizaciones ilustrativas, la muestra puede pretratarse antes de que se mida la concentración del inhibidor de incrustaciones. Según una realización de la invención, la muestra puede purificarse antes de la adición de y/o la interacción con el reactivo que comprende ión lantánido(III) para la retirada de sustancias y/o compuestos perturbadores o interferentes. Por ejemplo, una prelimpieza puede ayudar a minimizar el ruido de fondo causado por los componentes de un sistema de una muestra líquida, p.ej. agua. Los métodos de purificación ilustrativos incluyen, p.ej., centrifugación, cromatografía de exclusión de tamaños, limpieza con cartuchos de extracción en fase sólida (SPE), técnicas de diálisis, métodos de extracción para retirar hidrocarburos, filtración, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, centrifugación por membrana y/o otros métodos usados para separar las especies poliméricas de compuestos más pequeños, por ejemplo otros compuestos químicos o sales de tratamiento. En una realización, la concentración de sal de la muestra puede reducirse, o las partículas insolubles pueden retirarse antes de la adición del reactivo que comprende ión lantánido(III) y la medida de luminiscencia con resolución temporal. En otra realización ilustrativa, la concentración de sal de la muestra puede reducirse antes de la adición del reactivo que comprende ión lantánido(III) y la realización de la medida de luminiscencia con resolución temporal. En otra realización ilustrativa, si la concentración inicial del inhibidor de incrustaciones en la muestra es alta, p.ej. fuera de los límites de detección del método, la muestra puede diluirse antes de la adición y/o interacción con el reactivo que comprende ión lantánido(III). Los diluyentes posibles son agua, una o más disoluciones acuosas amortiguadoras, o cualquiera de sus mezclas. En realizaciones ilustrativas, puede realizarse una o más de las etapas de pretratamiento anteriores sobre una muestra antes de la medida de la concentración del inhibidor de incrustaciones. Por ejemplo, antes de la medida la muestra puede purificarse o bien diluirse, o la muestra puede tanto purificarse como diluirse.

En realizaciones ilustrativas, puede añadirse uno o más amortiguadores a la muestra antes de la medida, para mejorar la relación señal a ruido y señal a fondo de las señales de muestra detectadas. Los ejemplos de estos amortiguadores incluyen, por ejemplo, los que comprenden derivados de ácido sulfónico, tales como p.ej. HEPES (ácido 2-[4-(2-hidroxiethyl)piperazin-1-il]etanosulfónico, pK_a 7,48), PIPES (ácido 1,4-piperazinadietanosulfónico, pK_a 6,76), MOPS (ácido 3-morfolinopropano-1-sulfónico, pK_a 7,2) y MES (ácido 2-(N-morfolino)etanosulfónico, pK_a 6,15), prefiriéndose el HEPES. Además, un amortiguador preferido es TRIS (2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3-diol), usado especialmente como mezcla con un amortiguador que comprende un derivado de ácido sulfónico, tal como HEPES.

Según una realización el valor de pH de la muestra se ajusta a un nivel adecuado, por ejemplo, en el intervalo entre pH 3 y pH 8, preferiblemente en el intervalo de pH 5 a pH 8. Puede usarse cualquier amortiguador adecuado que no perturbe significativamente la detección de la señal de muestra. Se dan anteriormente amortiguadores ilustrativos, pero también pueden usarse otros amortiguadores.

Los métodos descritos en la presente memoria pueden automatizarse o pueden realizarse manualmente. Según una realización el método se realiza como una medida en línea. En una realización ilustrativa, la medida se usa preferiblemente en el sitio, tal como en una plataforma petrolífera en alta mar, y proporciona información casi instantánea acerca de la producción en curso. En algunas realizaciones, el tiempo de medida es relativamente rápido, con lo que por ejemplo el tiempo de medida total para analizar una muestra desde la purificación opcional hasta obtener el valor de la concentración del inhibidor de incrustaciones puede ser menos que 15 minutos, preferiblemente menos que 10 minutos.

El análisis de las concentraciones de inhibidores de incrustaciones según la presente invención puede realizarse en cualquier recipiente de detección o de fluidos adecuado. El recipiente de fluidos puede ser p.ej. un pozo, una parte de un dispositivo fluídico, un chip microfluídico o una cubeta. El recipiente de fluidos puede seleccionarse para proporcionar una cantidad predeterminada de fluido de muestra para medida. Por ejemplo, según una realización de la invención, se añade un volumen fijo de la muestra a un primer recipiente de fluidos, tal como una cubeta, que comprende un reactivo que comprende iones lantánidos(III). El primer inhibidor de incrustaciones en la muestra se deja interactuar con el reactivo que comprende los iones lantánidos(III) en el primer recipiente de fluidos, y la muestra es excitada a la primera longitud de onda de excitación, y la señal de fluorescencia con resolución temporal se detecta a la longitud de onda de señal.

En el caso de que sea deseable medir adicionalmente la concentración de un segundo inhibidor de incrustaciones o cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo que esté en la misma muestra, la determinación puede realizarse por separado, p.ej. en paralelo o en serie, usando una pluralidad de recipientes de fluidos. Por ejemplo, puede seleccionarse un número predeterminado de recipientes de fluidos, correspondiente al número de inhibidores de incrustaciones a ser determinados. Cada recipiente de fluidos puede configurarse independientemente para determinar un inhibidor de incrustaciones respectivo. Puede usarse el mismo o diferente método de detección en cada recipiente de fluidos, dependiendo por ejemplo de la naturaleza del inhibidor de incrustaciones.

Por ejemplo, según una realización de la invención, la muestra puede comprender dos o más inhibidores de incrustaciones, cada uno de los cuales puede medirse según fluorescencia con resolución temporal. El aparato de medida puede contener una pluralidad de recipientes de fluidos, y cada recipiente de fluidos puede comprender independientemente un reactivo que comprende ión lantánido(III), que se selecciona para el inhibidor de incrustaciones respectivo a ser determinado en tal recipiente. Puede introducirse un volumen fijo de la muestra en cada recipiente de fluidos, y los inhibidores de incrustaciones pueden dejarse interactuar con los reactivos en los recipientes de fluidos respectivos. En cada recipiente, la muestra es excitada a una longitud de onda de excitación, y la señal de fluorescencia con resolución temporal se detecta a la longitud de onda de señal. Como resultado, cada recipiente de fluidos puede proporcionar información relacionada con la concentración de un inhibidor de incrustaciones diferente en la muestra.

En realizaciones en las que se usa una pluralidad de recipientes de fluidos, el reactivo que comprende lantánido(III) puede ser el mismo o diferente en los diferentes recipientes de fluidos. La longitud de onda de excitación de la muestra en el segundo recipiente de fluidos o recipientes de fluidos sucesivos puede ser diferente a la longitud de onda de excitación de la muestra en el primer recipiente de fluidos.

Por ejemplo, según otra realización la muestra comprende un primer inhibidor de incrustaciones y un segundo inhibidor de incrustaciones, y la concentración de cada uno se determina, respectivamente, en un primer y segundo recipientes de fluidos. En el primer recipiente de fluidos, el primer inhibidor de incrustaciones se deja interactuar con una cantidad conocida de un reactivo que comprende, por ejemplo, ión terbio(III). En el segundo recipiente, el segundo inhibidor de incrustaciones se deja interactuar con una cantidad conocida de un reactivo que comprende, por ejemplo, ión europio(III). Las concentraciones individuales del primer y segundo inhibidores de incrustaciones se determinan en base a las señales de muestra de fluorescencia con resolución temporal medidas de terbio y europio reaccionados con el primer y segundo inhibidor de incrustaciones, respectivamente.

Según otra realización de la invención, la muestra puede comprender un primer, segundo y tercer inhibidores de incrustaciones, de los cuales el tercer inhibidor de incrustaciones está marcado con un cromóforo. Se añade un volumen fijo de la muestra a tres recipientes de fluidos. El primer y segundo recipientes comprenden reactivos con iones lantánidos(III). En el primer recipiente de fluidos, el primer inhibidor de incrustaciones se deja interactuar con un primer reactivo que comprende ión lantánido(III), la muestra es excitada a la primera longitud de onda de excitación, que es específica para el primer inhibidor de incrustaciones, y la señal de fluorescencia con resolución temporal se detecta a la longitud de onda de señal, correspondiendo la primera señal de muestra a la concentración del primer inhibidor de incrustaciones. En el segundo recipiente de fluidos, el segundo inhibidor de incrustaciones se deja interactuar con un segundo reactivo que comprende ión lantánido(III), la muestra es excitada a la segunda longitud de onda de excitación, que es específica para el segundo inhibidor de incrustaciones, y la señal de fluorescencia con resolución temporal se detecta a la longitud de onda de señal, correspondiendo la segunda señal de muestra a la concentración del segundo inhibidor de incrustaciones. En el tercer recipiente de fluidos, la concentración del tercer inhibidor de incrustaciones se obtiene mediante la medida de la absorbancia inherente de la muestra. Dado que sólo el tercer inhibidor de incrustaciones comprende un cromóforo, la absorbancia medida es proporcional a la concentración del tercer inhibidor de incrustaciones en la muestra. En el caso de que el tercer inhibidor de incrustaciones se marque con una etiqueta fluorescente, la determinación de la concentración del tercer inhibidor de incrustaciones puede realizarse en base a una señal de fluorescencia directa de la etiqueta. Usando los resultados obtenidos de los tres recipientes de fluidos, se pueden determinar las concentraciones respectivas del primer, segundo y tercer inhibidores de incrustaciones en la muestra.

Según otra realización de la invención, el método puede realizarse en un único recipiente de fluidos, incluso si la muestra comprende una pluralidad de inhibidores de incrustaciones. Por ejemplo, la muestra puede comprender un primer, un segundo y un tercer inhibidor de incrustaciones, de los cuales el tercer inhibidor de incrustaciones está marcado con un fluoróforo. Se añade un volumen fijo de la muestra a un recipiente de fluidos, p.ej. una cubeta, que comprende un reactivo que comprende iones lantánidos(III), y los inhibidores de incrustaciones se dejan interactuar con el reactivo que comprende iones lantánidos(III). La concentración del primer inhibidor de incrustaciones en la muestra se obtiene cuando la muestra es excitada a la primera longitud de onda de excitación específica para el primer inhibidor de incrustaciones, y la señal de muestra de fluorescencia con resolución temporal se detecta a la longitud de onda de señal, correspondiendo esta primera señal de muestra a la concentración del primer inhibidor de incrustaciones. La concentración del segundo inhibidor de incrustaciones se obtiene cuando la muestra es excitada a la segunda longitud de onda de excitación, que es específica para el segundo inhibidor de incrustaciones, y la señal de muestra de fluorescencia con resolución temporal se detecta a la longitud de onda de señal, correspondiendo esta segunda señal de muestra a la concentración del segundo inhibidor de incrustaciones. La concentración del tercer inhibidor de incrustaciones se obtiene por medida directa de la señal de fluorescencia específica del fluoróforo.

Según una realización de la invención, la muestra comprende dos o más inhibidores de incrustaciones, por lo que la señal de muestra detectada que deriva del ión lantánido(III) a la longitud de onda de señal usando medida de luminiscencia con resolución temporal corresponde a la concentración total de los dos o más inhibidores de incrustaciones en la muestra. En este caso la muestra comprende una pluralidad de inhibidores de incrustaciones, que absorben energía de excitación a la misma longitud de onda, y la señal de muestra, de hecho, se correlaciona con la concentración total de todos los inhibidores de incrustaciones en la muestra, que son excitados a la misma longitud de onda.

El método según la invención es cuantitativo, es decir, las señales que se obtienen para la muestra o para el primer, segundo o cada inhibidor de incrustaciones sucesivo, corresponden a la concentración total de todos los inhibidores de incrustaciones o a las concentraciones individuales del primer, segundo o cada inhibidor de incrustaciones sucesivo.

Para determinar la concentración de un inhibidor de incrustaciones, puede prepararse una curva patrón o punto patrón antes de realizar el método de determinación. La concentración del inhibidor de incrustaciones puede calcularse en base a la señal de muestra obtenida usando la curva patrón predeterminada o el punto patrón. Alternativamente, el instrumento de medida puede precalibrarse. En el caso de que la muestra comprenda una pluralidad de inhibidores de incrustaciones, puede prepararse una curva patrón o punto patrón para cada inhibidor de incrustaciones a ser determinado.

Parte experimental

Algunas realizaciones de la invención se describen de manera más detallada en los siguientes ejemplos no limitantes.

Los ejemplos emplean polímeros inhibidores de incrustaciones, que son policarboxilatos sulfonados, es decir, copolímeros que comprenden monómeros a base de alilsulfonato y anhídrido maleico en relación molar 50/50. El peso molecular de los copolímeros está entre 1.500 y 12.000 Da. En los ejemplos, se referencian los siguientes polímeros inhibidores de incrustaciones, dados en la Tabla 1.

Tabla 1 Polímeros inhibidores de incrustaciones de los Ejemplos 1 y 2

Polímero	Descripción
P1	Policarboxilato sulfonado
P2	Policarboxilato sulfonado con un resto fluorescente
P40	Policarboxilato sulfonado con un resto fosforoso

Ejemplo 1

La concentración de un polímero inhibidor de incrustaciones se mide en el Ejemplo 1.

Primero, se añadieron 1.450 μ l de disolución de salmuera artificial que comprendía NaCl 600 mM, MgCl₂·6H₂O 7 mM, CaCl₂·2H₂O 15 mM, KCl 3 mM y BaCl₂ 0,5 mM, en agua filtrada y desionizada (MilliQ) a una cubeta (cubeta Macro marca Fischer, Poliestireno, FB55143). Después, se añadieron a la cubeta 250 μ l de EuCl₃ 10 μ M en un amortiguador de ácido 4-(2-hidroxi-etil)-1-piperazina-etanosulfónico (HEPES)-NaOH 5 mM, pH 7,6, y 800 μ l de disolución de salmuera artificial como anteriormente que contenía concentraciones variadas de polímero inhibidor de incrustaciones. La señal de luminiscencia con resolución temporal se midió con un lector de luminiscencia (Aqsens Oy, Turku, Finlandia) usando longitud de onda de excitación de 395 nm, longitud de onda de emisión de 614 nm, tiempo de retardo de 1 μ s y ventana de medida 950 μ s. La concentración del polímero P1 inhibidor de incrustaciones único se midió como se ve en la Figura 1 (cuadrado, negro). La concentración total de tres polímeros P1, P2 y P40 inhibidores de incrustaciones mixtos (Fig 1, círculo, gris) que contenían igual concentración de cada polímero en la mezcla da como resultado un nivel de señal de luminiscencia con resolución temporal igual a cada concentración dada. Este ejemplo muestra que el polímero inhibidor de incrustaciones único se mide con eficacia. En la Figura 1: Eje X = concentración de polímero (ppm), eje Y = señal de luminiscencia con resolución temporal.

Ejemplo 2

La concentración total de polímeros inhibidores de incrustaciones se mide en el Ejemplo 2.

La configuración del experimento fue idéntica a la del Ejemplo 1. La concentración total de una mezcla de tres polímeros P1, P2 y P40 inhibidores de incrustaciones se midió como se muestra en la Figura 1 (círculo, negro). La muestra que contiene una concentración igual de cada polímero inhibidor de incrustaciones en la mezcla dio como resultado un nivel de señal de luminiscencia con resolución temporal igual a cada concentración dada. El ejemplo muestra que una mezcla de polímeros inhibidores de incrustaciones se mide con igual eficacia. En la Figura 1: Eje X = concentración de polímero (ppm), eje Y = señal de luminiscencia con resolución temporal.

Es evidente para un experto en la técnica que la invención no se limita exclusivamente a los ejemplos descritos anteriormente, sino que la invención puede variar dentro del alcance de las reivindicaciones presentadas a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Método para determinar la concentración de un inhibidor de incrustaciones en una muestra que comprende al menos un primer inhibidor de incrustaciones, que es un compuesto orgánico sintético que comprende al menos un grupo ionizado, método que comprende
- 5 - opcionalmente diluir y/o purificar la muestra,
- dejar que la muestra interactúe con un reactivo que comprende un ión lantánido(III),
- excitar la muestra a una primera longitud de onda de excitación y detectar una señal de muestra que deriva del ión lantánido(III) a una longitud de onda de señal usando una medida de luminiscencia con resolución temporal, y
- determinar la concentración del al menos primer inhibidor de incrustaciones usando la señal de muestra detectada.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el reactivo que comprende un ión lantánido(III) es una sal de lantánido(III) o un quelato de lantánido luminiscente.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** por que el ión lantánido(III) se selecciona de iones europio, terbio, samario o disprosio, preferiblemente iones europio o terbio.
- 15 4. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado** por que la concentración del ión lantánido(III) en la muestra está en el intervalo de 0,01-10 mM, preferiblemente 0,01-1 mM, más preferiblemente 0,01 mM-0,1 mM, incluso más preferiblemente aproximadamente 0,01 mM.
- 20 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-4, **caracterizado** por que el inhibidor de incrustaciones comprende dos o más grupos ionizados, seleccionándose los grupos ionizados de fosfatos, fosfonatos, carboxilatos, sulfonatos y/o aminas, preferiblemente de carboxilatos, sulfonatos y/o aminas, seleccionándose el inhibidor de incrustaciones preferiblemente del grupo que comprende compuestos polielectrolíticos que comprenden grupos carboxilato y/o fosfonato; homopolímeros y copolímeros de monómeros de ácidos etilénicamente insaturados; organofosfonatos; y combinaciones de los mismos.
- 25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-5, **caracterizado** por que la concentración del inhibidor de incrustaciones en la muestra está en el intervalo de 0,5-200 ppm, preferiblemente 1-50 ppm, más preferiblemente 1-10 ppm.
- 30 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-6, **caracterizado** por que la muestra comprende dos o más inhibidores de incrustaciones, por lo que la señal de muestra detectada que deriva del ión lantánido(III) a la longitud de onda de señal usando medida de luminiscencia con resolución temporal corresponde a la concentración total de los dos o más inhibidores de incrustaciones en la muestra.
- 35 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-7 **caracterizado** por que la muestra comprende un segundo inhibidor de incrustaciones, opcionalmente una pluralidad de inhibidores de incrustaciones sucesivos, y se determinan iones individuales de cada inhibidor de incrustaciones en la muestra.
9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado** por que se determina la concentración del segundo inhibidor de incrustaciones, o cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo, usando luminiscencia, luminiscencia con resolución temporal, fluorescencia directa, absorbancia, espectrofotometría, medida de la rotación óptica, recuento de fotones, plasma acoplado inductivamente (IPC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS), cromatografía de exclusión de tamaños, métodos colorimétricos, NMR o una combinación de los mismos.
- 40 10. Método según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado** por que se determina la concentración del segundo inhibidor de incrustaciones excitando la muestra a una segunda longitud de onda de excitación y detectando una segunda señal de muestra que deriva del ión lantánido(III) usando medida de luminiscencia con resolución temporal, siendo preferiblemente la diferencia entre la primera longitud de onda de excitación y la segunda longitud de onda de excitación al menos 10 nm, preferiblemente al menos 20 nm, más preferiblemente al menos 25 nm.
- 45 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** por que se añade un modificador de señal, que comprende un ión metálico, que se selecciona de un grupo que comprende cobre, níquel, cromo, hierro, oro, plata, cobalto, y cualquiera de sus mezclas, a la muestra antes de la excitación de la muestra.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-11, **caracterizado** por que la medida de luminiscencia con resolución temporal es medida de fluorescencia con resolución temporal.
- 50 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-12, **caracterizado** por que la muestra se purifica usando un método de purificación seleccionado de centrifugación, cromatografía de exclusión de tamaños, limpieza con cartuchos de extracción en fase sólida (SPE), técnicas de diálisis, métodos de extracción para retirar hidrocarburos, filtración, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, centrifugación por membrana y cualesquiera

combinaciones de los mismos.

14. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-13, **caracterizado** por que se ajusta un valor de pH de la muestra a un nivel en el intervalo entre pH 3 y pH 8, preferiblemente en el intervalo de pH 5 a pH 8.

5 15. Uso de un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-14 para determinar una concentración de al menos un inhibidor de incrustaciones en una muestra que se origina de un campo petrolífero o un pozo petrolífero o de un proceso de producción de petróleo.

16. Uso de un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-14 para determinar la concentración del inhibidor de incrustaciones en un sistema de agua industrial o muestra de sistema de agua industrial.

10 17. Uso de un método según la reivindicación 16, caracterizado por que el sistema de agua industrial se selecciona de

- sistemas de agua de torres de enfriamiento, que incluyen sistemas abiertos, recirculantes, cerrados y de una sola pasada;

- hervidores y sistemas de agua de hervidores;

- aguas de procesos minerales, que incluyen lavado, flotación y beneficio de minerales;

15 - digestores de fábricas de papel, lavadores, plantas de blanqueo y sistemas de aguas blancas;

- evaporadores de licor negro en la industria de la pulpa;

- limpiadores de gases y lavadores de aire;

- procedimientos de colado continuo en la industria metalúrgica;

- sistemas de acondicionamiento y refrigeración de aire;

20 - agua de enfriamiento y calentamiento por contacto indirecto, tal como agua de pasteurización;

- sistemas de recuperación y purificación de agua;

- sistemas de filtración de agua por membrana;

- corrientes de procesamiento de alimentos, tales como corrientes de procesamiento de carne, vegetales, remolachas azucareras, caña de azúcar, grano, aves de corral, fruta y soja;

25 - sistemas de tratamiento de residuos.

18. Uso de un método según la reivindicación 16, caracterizado por que el sistema de agua industrial se selecciona de decantadores, aplicaciones líquido-sólido, tratamiento de aguas residuales municipales y sistemas de aguas industriales o municipales.

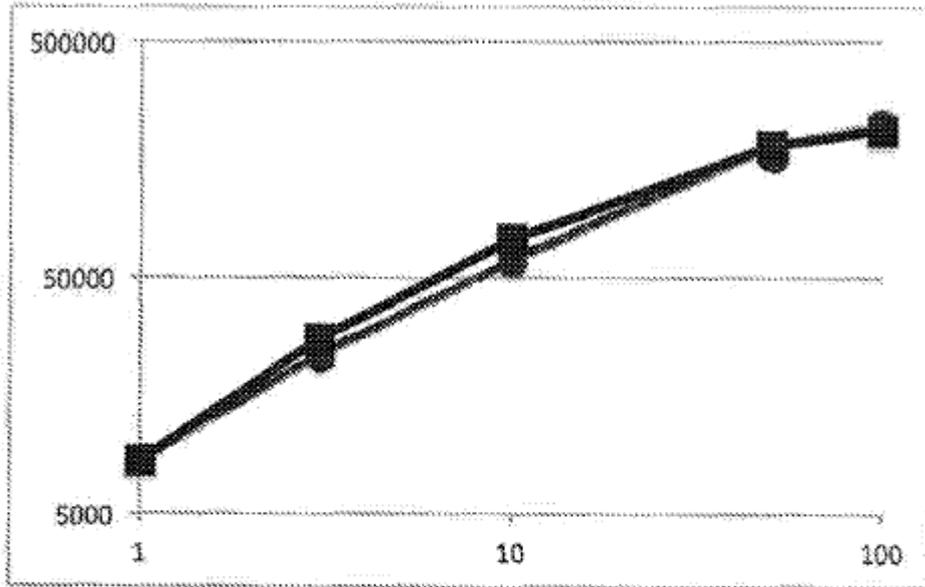


FIG. 1