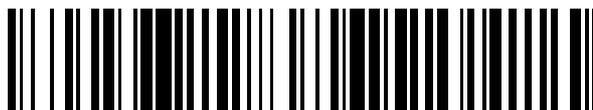


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 350**

51 Int. Cl.:

C08L 33/26 (2006.01)

C08L 77/12 (2006.01)

C09K 8/524 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2011 PCT/US2011/029912**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11123341**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2011 E 11763259 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2553044**

54 Título: **Prevención de la precipitación en agua producida que contiene inhibidores de hidratos inyectados en el fondo del pozo**

30 Prioridad:

22.03.2011 US 201113053497

31.03.2010 US 319477 P

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

12.06.2020

73 Titular/es:

**BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC (100.0%)
17021 Aldine Westfield
Houston, TX 77073, US**

72 Inventor/es:

**TIAN, JUN y
BAILEY, CHERYL**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 766 350 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

Prevención de la precipitación en agua producida que contiene inhibidores de hidratos inyectados en el fondo del pozo

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a métodos y composiciones para la inhibición de la precipitación de inhibidores de hidratos gaseosos cinéticos poliméricos y, más especialmente, se refiere, en una realización no limitativa, a métodos y composiciones para la inhibición de la precipitación de hidratos de hidrocarburos cinéticos poliméricos en agua producida durante un almacenamiento a largo plazo.

Antecedentes

Se sabe que un número de hidrocarburos, especialmente hidrocarburos de bajo punto de ebullición o "ligeros", en los fluidos de formación de hidrocarburos o gas natural forman hidratos junto con el agua presente en el sistema en diversas condiciones - especialmente a una combinación de baja temperatura y alta presión. Los hidratos existen generalmente en formas sólidas que son prácticamente insolubles en el propio fluido. Como resultado, cualquier sólido en una formación o fluido de gas natural es al menos una molestia para la producción, el manejo y el transporte de estos fluidos. No es infrecuente que los sólidos (o cristales) de tipo hidrato causen obturación y/o bloqueo de tuberías o líneas de transferencia u otros conductos, válvulas y/o dispositivos de seguridad y/u otros equipos, lo que resulta en una interrupción, pérdida de producción y riesgo de explosión o liberación involuntaria de hidrocarburos al ambiente, ya sea en tierra o aguas adentro. Por tanto, los hidratos de hidrocarburos han sido de interés considerable, así como motivo de preocupación para muchas industrias, especialmente las industrias del petróleo y el gas natural.

Los hidratos de hidrocarburos son clatratos y también se denominan compuestos de inclusión. Los clatratos son estructuras en forma de jaula formadas entre una molécula hospedadora y una molécula huésped. Un hidrato de hidrocarburo generalmente está compuesto de cristales formados por moléculas hospedadoras de agua que rodean las moléculas huésped de hidrocarburo. Las moléculas de hidrocarburo pequeñas o de bajo punto de ebullición, especialmente los hidrocarburos de C₁ (metano) a C₄ y sus mezclas, son más problemáticos debido a que se cree que sus cristales hidrato o clatrato se forman más fácilmente. Por ejemplo, es posible que el etano forme hidratos a temperaturas de hasta 4 °C a una presión de aproximadamente 1 MPa. Si la presión es aproximadamente 3 MPa, se pueden formar hidratos de etano a una temperatura de hasta 14 °C. Se sabe que incluso determinadas sustancias no hidrocarbonadas, tales como dióxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno forman hidratos en las condiciones apropiadas.

Las especies que tienden a formar hidratos en condiciones formadoras de hidratos en presencia de agua incluyen gases hidrocarbonados ligeros o de bajo punto de ebullición, C₁-C₅, gases no hidrocarbonados o mezclas de gas en condiciones ambientales. Los ejemplos de estos gases incluyen, aunque no de forma limitativa, metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, metilacetileno, n-butano, isobutano, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, isobuteno, mezclas de buteno, isopentano, pentenos, gas natural, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, argón, kriptón, xenón, y mezclas de estos. Estas moléculas se denominan también moléculas huésped formadoras de hidratos en la presente descripción. Otros ejemplos incluyen diversas mezclas de gas natural que están presentes en muchas formaciones de gas y/o petróleo y líquidos de gas natural (LGN). Los hidrocarburos pueden también comprender otros compuestos que incluyen, aunque no de forma limitativa, CO, CO₂, COS, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno (H₂S), y otros compuestos comúnmente hallados en formaciones de gas/petróleo o plantas de procesamiento, ya sea de origen natural o usados para recuperar/procesar hidrocarburos de la formación, o ambos, y mezclas de estos.

Generalmente, existen dos técnicas generales para superar o controlar los problemas de los hidratos de hidrocarburos, especialmente de tipo termodinámico y cinético. Para el enfoque termodinámico, se han descrito o intentado diferentes métodos, incluidos de retirada de agua, temperatura creciente, presión decreciente, adición de "anticongelante" al fluido y/o una combinación de estos. El enfoque cinético generalmente intenta (a) evitar que los cristales de hidrato de hidrocarburo más pequeños se aglomeren formando cristales más grandes (conocido en la industria como antiaglomerado y abreviados AA) y/o (b) inhibiendo, retardando y/o evitando la nucleación inicial de cristales de hidratos de hidrocarburos; y/o el crecimiento cristalino (conocido en la industria como inhibidor de hidratos cinético y abreviado KHI). Los métodos termodinámicos y cinéticos de control de hidratos pueden usarse conjuntamente.

Los esfuerzos cinéticos para controlar los hidratos han incluido el uso de materiales diferentes como inhibidores. Por ejemplo, los compuestos de tipo onio con al menos cuatro sustituyentes de carbono se usan para inhibir la obturación de conductos por parte de los hidratos de gas. También se han empleado aditivos tales como polímeros con anillos de lactama para controlar los hidratos de clatrato en sistemas fluidos. Estos inhibidores cinéticos se etiquetan comúnmente como Low Dosage Hydrate Inhibitors (Inhibidores de hidratos de baja dosificación - LDHI) en la técnica porque pueden usarse eficazmente para inhibir la formación de hidratos a niveles de dosificación relativamente menores que otros inhibidores. Los KHI e incluso los LDHI son materiales relativamente caros, y siempre es ventajoso determinar modos de reducir los niveles de uso de estos inhibidores de hidratos mientras se mantiene la inhibición eficaz de hidratos.

Otro grupo especialmente útil de inhibidores de hidratos incluyen compuestos dendrímeros y en particular amidas de poliésteres hiperramificados. Los compuestos dendrímeros son en esencia moléculas oligoméricas o poliméricas

5 tridimensionales, altamente ramificadas que comprenden un núcleo, un número de generaciones de ramificaciones y una
 10 superficie externa compuesta de grupos terminales. Una generación de ramificaciones está compuesta de unidades
 15 estructurales que están unidas radialmente al núcleo o a las unidades estructurales de una generación previa y que se
 20 extienden hacia fuera del núcleo. Las unidades estructurales pueden tener al menos dos grupos monofuncionales
 reactivos y/o al menos un grupo monofuncional y un grupo multifuncional. El término "multifuncional" quiere decir que tiene
 una funcionalidad de aproximadamente 2 o superior. Para cada funcionalidad, se puede unir una nueva unidad estructural,
 produciéndose como resultado una mayor generación de ramificaciones. Las unidades estructurales pueden ser iguales
 para cada generación sucesiva, pero también pueden ser diferentes. El grado de ramificación de una generación
 determinada presente en un compuesto dendrímico se define como la relación entre el número de ramificaciones
 presentes y el número máximo de ramificaciones posibles en un dendrímico completamente ramificado de la misma
 generación. El término "grupos terminales funcionales" de un compuesto dendrímico se refiere a los grupos reactivos que
 forman parte de la superficie externa. Las ramificaciones pueden producirse con mayor o menor regularidad y las
 ramificaciones en la superficie pueden pertenecer a distintas generaciones dependiendo del grado de control ejercido
 durante la síntesis. Los compuestos dendrímicos pueden tener defectos en la estructura de ramificación, también pueden
 estar ramificados asimétricamente o tener un grado incompleto de ramificación en cuyo caso se dice que el compuesto
 dendrímico contiene tanto grupos funcionales como grupos terminales funcionales. En una realización no limitativa de la
 presente invención, el término "altamente ramificados(ramificadas)" puede referirse a estructuras tridimensionales que
 contienen una combinación de al menos 5 grupos funcionales y/o al menos 5 grupos terminales funcionales. Como
 alternativa o de manera adicional a estos parámetros, los compuestos dendrímicos "altamente ramificados" pueden tener
 un peso molecular promedio en número en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5000, con una
 distribución de pesos moleculares con una amplitud de hasta aproximadamente 2 a aproximadamente 30.

25 Los compuestos dendrímicos se han nombrado también "conjugados *starburst*" (conjugados de explosión
 estelar). Tales compuestos se describen como polímeros caracterizados por una ramificación dendrímica (similar
 a un árbol) regular con simetría radial.

30 Los compuestos dendrímicos funcionalizados se caracterizan por uno o más de los grupos funcionales reactivos
 presentes en los compuestos dendrímicos que se han dejado reaccionar con restos activos diferentes de los
 caracterizados en las unidades estructurales de los compuestos dendrímicos de partida. Estos restos pueden
 escogerse selectivamente de modo que, con respecto a su capacidad para evitar el crecimiento o aglomeración
 de cristales de hidrato, el compuesto dendrímico funcionalizado sea más satisfactorio que el compuesto
 dendrímico. Todos estos LDHI se describen más detalladamente en la patente US-6.905.605.

35 Además de los oligómeros o polímeros dendrímicos, los inhibidores de hidratos gaseosos adecuados incluyen
 también polímeros y copolímeros lineales, tales como polímeros y copolímeros de vinilcaprolactama y/o
 vinilpirrolidona, o compuestos de tipo "onion" tales como bromuro de tetrabutilamonio. Los compuestos de tipo
 onion aceptables incluyen los mencionados en la publicación de solicitud de patente de US-2005/0261529 A1.

40 Los inhibidores de hidratos se inyectan en líneas de flujo de hidrocarburos producidos, tales como petróleo y gas, que
 proceden de pozos submarinos para evitar la formación de hidratos a medida que los hidrocarburos se transportan a
 otras operaciones, tales como una instalación de producción, los inhibidores de hidratos se mantienen con la fase
 acuosa de estas corrientes a menos que se separen posteriormente. Estas composiciones son particularmente útiles
 para la inhibición, retardo, mitigación, reducción, control y/o retraso de la formación de hidratos de hidrocarburo o
 45 aglomerados de hidratos en los fluidos, particularmente los utilizados en las operaciones de recuperación de
 hidrocarburos. El método puede aplicarse para evitar o reducir la obturación de espacios anulares, tuberías, líneas de
 transferencia, válvulas y otros conductos, y lugares o equipos de fondos de pozo donde los sólidos de tipo hidrato de
 hidrocarburo pueden formarse en condiciones favorables para su formación o aglomeración.

50 En US-6.566.309 se describe un aditivo para la inhibición de la formación de hidratos gaseosos, comprendiendo dicho
 aditivo una alquilpolietilenoxi-carboxamida y un polímero que incluye polivinilcaprolactama, así como alcohol mineral (éste
 último en una relación agua:alcohol = 1:2. En US-2006/106265 se describe un método para la inhibición de la formación de
 hidratos de hidrocarburo, utilizando una mezcla de un compuesto dendrímico y una especie de bajo peso molecular. En
 D1 se describe además que puede haber presente un disolvente, incluidos disolventes inmiscibles en agua tales como
 55 ciclohexanona. Se muestran los resultados de ensayos en los que se utiliza una mezcla de poliésteramida dendrímica y
 polietilenimina en un fluido que comprende salmuera y aceite negro. En US-2009/054268 se describe un método para
 evitar la formación de hidratos gaseosos, utilizando polietileniminas sustituidas. Se muestra una prueba en la que se
 utilizan polietileniminas sustituidas en un fluido que comprende agua y aguarrás mineral (siendo de forma típica 65 % de
 alcohol mineral) en una relación agua:alcohol de 1:2. En US-2003/057158 se describe un método para la inhibición de
 60 la obturación de un conducto que contiene una mezcla que es capaz de formar hidratos, utilizando una mezcla que
 comprende un compuesto dendrímico. Los inhibidores de gas de tipo Hybrane (dendrímicos de poliéster amida) se usan
 en fluidos que comprenden agua, condensado y tolueno en relaciones de mezcla no especificadas.

65 En la presente descripción, el término "inhibición" en sentido amplio y general significa cualquier mejora para
 evitar, controlar, retardar, reducir o mitigar por cualquier vía la formación, crecimiento y/o aglomeración de
 hidratos de hidrocarburo, particularmente hidratos de gas de hidrocarburos ligeros, incluidos, aunque no de forma
 limitativa, cinéticamente, termodinámicamente, por disolución, por ruptura, mediante antiaglomeración u otros

mecanismos, o cualquier combinación de estos. Aunque el término “inhibición” no debe entenderse como restringido al cese completo de la formación de hidratos gaseosos, puede incluir la posibilidad de que se evite por completo la formación de hidratos gaseosos.

5 Los términos “formación” o “formar” relativos a los hidratos se utilizan en la presente descripción de un modo amplio y general de modo que incluyen, aunque no de forma limitativa, cualquier formación de sólidos de tipo hidrato a partir de agua e hidrocarburo(s) o gases hidrocarbonados y no hidrocarbonados, crecimiento de sólidos de tipo hidrato, aglomeración de hidratos, acumulación de hidratos sobre las superficies, cualquier deterioro debido a la obturación por sólidos de tipo hidrato, u otros problemas en un sistema y combinaciones de estos.

10 El término “baja dosificación” utilizado con respecto a los low dosage hydrate inhibitors (Inhibidores de baja dosificación - LDHI), como se define en la presente descripción, se refiere a volúmenes de menos de 5 % en volumen (% en volumen) de los fluidos susceptibles a la formación de hidratos. En algunas realizaciones no limitativas, el % en volumen para los inhibidores de hidratos termodinámicos puede ser considerablemente más alto, lo que depende tanto del subenfriamiento del sistema como del tiempo de retención.

15 Como se ha indicado, los KHI y los LDHI son poliméricos, incluidos, aunque no necesariamente de forma limitativa, polímeros hiperramificados HYBRANE®, comercializados por DSM Hybrane, polivinilcaprolactama (PVCap), polivinilpirrolidona, poli(vinilcapro-lactama-co-vinilpirrolidona), poliisopropilmetacrilamida, poli(N-vinilo-N-metilacetamida) (VIMA), copolímero de poli(VIMA:VCap), poli(isobutilacrilamida), hidroxietilcelulosa y sus derivados, y mezclas de estos. Aunque estos KHI tienen pesos moleculares relativamente bajos, se introducen de forma típica en los fluidos tratados en un disolvente, tal como monoetilenglicol (MEG), butil glicol éter (BGE) y metanol (MeOH).

20 Estos KHI poliméricos han mostrado algunas complicaciones en la fase acuosa a temperaturas elevadas, por ejemplo, superiores a 38 °C (100 °F); concretamente, tienden a precipitar como sólidos que pueden presentar problemas de obturación.

25 Al desechar el agua producida en un acuífero subterráneo, tales como para desechar definitivamente el agua residual, se asume generalmente que una gran cantidad de agua ya está presente en la formación. Si se intenta volver a disolver los precipitados ya formados, tal como mediante el uso de MEG, metanol (MeOH) o BGE podría esperarse eliminar simplemente los precipitados de polímero desde la periferia o desde el exterior de la formación solo temporalmente, ya que los disolventes polares desempeñan un papel en la prevención de la precipitación de los KHI poliméricos solo cuando están presentes en porcentajes relativamente altos de la fase acuosa. Cuando entran en contacto con mayor cantidad de agua y se diluyen más aún dentro del acuífero, los KHI poliméricos precipitarían nuevamente fuera de los disolventes y bloquearían potencialmente la formación, evitando la introducción de más agua producida.

30 Por lo tanto, es deseable descubrir métodos y composiciones para la inhibición de la formación de precipitados en el agua producida que se almacena o desecha.

40 Resumen

Se proporciona, en una forma no limitativa, un método para la inhibición de la precipitación de un kinetic hydrate inhibitor (Inhibidor de hidrato cinético - KHI) polimérico desde una composición acuosa que contiene agua y al menos un KHI polimérico que comprende poner en contacto la composición acuosa con un disolvente inmiscible en agua seleccionado de xileno, tolueno, queroseno, alcoholes minerales, trimetilbenceno, cumeno, nafta aromática pesada, etilbenceno, polietilbenceno, naftaleno, y mezclas de estos, en una cantidad eficaz para inhibir la precipitación de los KHI poliméricos, en donde la cantidad de disolvente inmiscible en agua varía de 1 % en volumen a 25 % en volumen del agua en la composición acuosa, y en donde el polímero KHI se selecciona del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, poli(vinilcaprolactama-co-vinilpirrolidona), poliisopropilmetacrilamida, poli(N-vinilo-N-metilacetamida), copolímero de poli(N-vinilo-N-metilacetamida:vinilcaprolactama), poli(isobutilacrilamida), hidroxietilcelulosa y mezclas de estos.

55 En una realización no limitativa, al menos una parte del agua es agua producida. El método puede incluir, además, almacenar el agua producida con el disolvente en una instalación de almacenamiento. Como se define en la presente descripción, una instalación de almacenamiento incluye, pero no se limita necesariamente a, acuíferos subterráneos, formaciones subterráneas, tanques, recipientes, y combinaciones de estos. Se apreciará que, alternativamente, la composición acuosa puede primero almacenarse y a continuación añadir a la misma el disolvente inmiscible en agua siempre que el disolvente inmiscible en agua se mezcle suficientemente con la composición acuosa para evitar o inhibir la precipitación del KHI polimérico de prácticamente toda la composición acuosa almacenada. El agua puede ser “agua producida”, que es agua producida como subproducto en la recuperación de hidrocarburos (*p. ej.*, petróleo y gas) de una formación subterránea.

60 Además, en otra realización no restrictiva, se proporciona una composición acuosa inhibida contra la precipitación de kinetic hydrate inhibitors (Inhibidores de hidratos cinéticos - KHIS) poliméricos que comprende: agua; al menos un KHI polimérico; y un disolvente inmiscible en agua seleccionado de xileno, tolueno, queroseno, alcoholes minerales, trimetilbenceno, cumeno, nafta aromática pesada, etilbenceno, polietilbenceno, naftaleno, y

mezclas de estos, en una cantidad eficaz para inhibir la precipitación del KHI polimérico, en donde la cantidad de disolvente inmiscible en agua varía de 1 % en volumen hasta 25 % en volumen del agua en la composición acuosa, y en donde el KHI polimérico se selecciona del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, poli(vinilcaprolactama-co-vinilpirrolidona), poliisopropilmetacrilamida, poli(N-vinilo-N-metilacetamida), copolímero de poli(N-vinil-N-metilacetamida:vinilcaprolactama), poli(isobutilacrilamida), hidroxietilcelulosa y mezclas de estos. De nuevo, en una versión no limitativa, al menos una parte del agua es agua producida.

Descripción detallada

Se sabe que los inhibidores de hidratos cinéticos (KHIS) poliméricos inhiben la formación de hidratos gaseosos en condiciones de formación de hidratos de alta presión y baja temperatura cuando hay presente agua. Por ejemplo, los polímeros hiperramificados HYBRANE® comercializados por DSM Hybrane son conocidos inhibidores de hidratos gaseosos, pero estos polímeros muestran algunas complicaciones en monoetilenglicol (MEG) a temperaturas elevadas, p. ej., de aproximadamente 38 a aproximadamente 149 °C (de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 °F). Por ejemplo, en algunas realizaciones a temperaturas superiores a aproximadamente 52 °C (125 °F) los KHI precipitan. Cuando se bombean volúmenes del orden de 6000 barriles (954 m³) de agua al día en un acuífero para desecharla, la precipitación de los KHI poliméricos puede taponar u obstruir de forma problemática el acuífero, antes de alcanzarse la máxima capacidad de eliminación de agua del acuífero.

De cualquier otra manera, se ha observado una buena solubilidad en disolventes polares tanto de los polímeros HYBRANO como de la polivinil-caprolactama (PVCap), otro inhibidor de hidratos gaseosos conocido. Estos inhibidores de hidratos gaseosos tienen pesos moleculares relativamente bajos (por ejemplo, un peso molecular promedio en número del orden de aproximadamente 2000 a aproximadamente 3000), pero aun así existe el riesgo de precipitación cuando se introduce agua producida que los contiene en una planta de almacenamiento, tal como un acuífero subterráneo. En general, no se conoce mucha información acerca de dichos acuíferos. Suponiendo que ya existe una gran cantidad de agua presente dentro de la formación del acuífero, solubilizar los KHI poliméricos con monoetilenglicol glicol (MEG), metanol (MeOH) o butil glicol éter (BGE) sería simplemente una medida para erradicar o volver a disolverlo los KHI poliméricos activos desde la periferia exterior o las partes exteriores y más accesibles de la formación de forma temporal puesto que los disolventes polares, tales como los mencionados, desempeñarían un papel en el comportamiento de fase de la precipitación de los KHI poliméricos solamente cuando están presentes en un porcentaje relativamente alto de la fase acuosa. Es decir, cuando entran en contacto con grandes cantidades de agua y se diluyen adicionalmente dentro del acuífero, los KHI poliméricos precipitarían fuera de estos disolventes polares y podrían bloquear además y obstruir la formación.

Puede haber varios protocolos técnicos posibles para resolver el problema de la formación de hidratos dentro del agua producida introducida en los acuíferos, incluida la descomposición de los KHI poliméricos activos por hidrólisis, la separación del precipitante del agua antes de la inyección al fondo del pozo y la disolución de los hidratos de vuelta al sistema de fluidos. Como se ha indicado anteriormente, el uso de disolventes polares puede no ser el enfoque correcto. Por lo tanto, los inventores han tratado de identificar disolventes inmiscibles en agua que puedan ser capaces de extraer todos o la mayor parte de los KHI poliméricos en su propia fase, incluso a temperaturas elevadas, mientras que todo el sistema permanece a una viscosidad relativamente baja.

Se han identificado diversos disolventes inmiscibles en agua a partir de polaridades conocidas de la literatura, y también teniendo en cuenta la disponibilidad de dichos disolventes en volúmenes relativamente grandes a un precio relativamente bajo. De forma adicional, los puntos de ebullición y los puntos de inflamación se consideraron en la selección de los disolventes.

Los disolventes inmiscibles en agua previsiblemente útiles incluyen disolventes polares que tienen un índice de polaridad mayor de aproximadamente 3. El índice de polaridad es una medida de la polaridad de las interacciones soluto-disolvente. Depende en gran medida del disolvente orgánico y en cierta medida de los grupos polares presentes en la fase. Los disolventes utilizados según la invención son uno o más de xileno, tolueno, queroseno, alcoholes minerales, trimetilbenceno (incluidos los isómeros 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno y/o 1,2,3-trimetilbenceno), cumeno, nafta aromática pesada, etilbenceno, polietilbenceno; naftaleno y mezclas de estos. En algunos casos, los disolventes aromáticos son más eficaces, pero depende de la estructura química activa de los KHI poliméricos. Se ha descubierto que para los disolventes polares no se produce ningún efecto evidente en la precipitación con una cantidad de hasta 2 % en volumen basado en el agua presente. Sin embargo, para los solventes no polares se ha observado una mejora espectacular en la prevención de la precipitación de KHI polimérico con COSDENOL 104 comercializado por Total, que es una mezcla de nafta aromática pesada (58 %), trimetilbenceno (25 %), xileno (19 %) y cumeno (7 %), así como con Aromatic 150 y xileno, incluso con volúmenes de disolvente de tan solo aproximadamente 1 % en volumen, basado en el agua presente.

En general, "nafta" no tiene una definición concreta y puede referirse a diversas mezclas de líquidos inflamables diferentes de hidrocarburos. Una definición, dada en *Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Eleventh Edition* de N. Irving Sax, y col., Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, pág. 806 es que nafta es un término general aplicado a productos del petróleo refinados, parcialmente refinados, o sin refinar y productos líquidos de gas natural, de los cuales no menos del 10 % destilan a menos de 175 °C (347 °F) y de los cuales no menos del 95 % destilan a menos de

240 °C (464 °F) cuando se someten a destilación según el método de ensayo estándar para la destilación de gasolina, nafta, queroseno, y productos derivados del petróleo similares (ASTM D86). Las naftas pesadas son tipos bastante más densos y son generalmente más ricas en naftenos y sustancias aromáticas. Una definición de nafta aromática pesada es que consiste predominantemente (más de 50 % en volumen) en hidrocarburos aromáticos o nafténicos de C₉ a C₁₁, la mayoría de los cuales (un subconjunto de más de 50 % en volumen) tiene 10 átomos de carbono.

Otros productos específicos que cabe esperar sean útiles en las composiciones y métodos de la presente invención incluyen, aunque no de forma limitativa, fluido de hidrocarburo Aromatic 150 comercializado por ExxonMobil Chemical (con un contenido aromático de más de 99 % en volumen pero menos de 1 ppm de benceno), fluido de hidrocarburo Aromatic 100 comercializado por ExxonMobil Chemical (1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, y/o 1,2,3-trimetilbenceno, xileno y cumeno con menos de 1 ppm de benceno), AS-160 comercializado por Nisseki Chemicals Texas Inc. (99 % de residuo de polietilbenceno y 1 % de naftaleno), y FINASOL 150 comercializado por Total Petrochemicals (hasta 99 % en peso de naftas aromáticas pesadas, 5-15 % en peso de naftaleno y aproximadamente 0,5 % en peso de sustancias aromáticas polinucleares). Los disolventes orgánicos menos puros que se describen en los párrafos anteriores pueden usarse para conferir un costo inferior a los productos terminados.

Los disolventes polares que no sirvieron para evitar la precipitación de los KHI polímeros incluyeron alcohol isobutílico, metil isobutil cetona (MIBK) y acetato de etilo.

La fase orgánica de la composición acuosa inhibida contra la precipitación de los KHI poliméricos puede incluir, pero no de forma necesariamente limitativa, (1) corrientes independientes de fuentes comerciales, (2) mezclas de diferentes clases, (3) agua producida en la recuperación de hidrocarburos de formaciones subterráneas, por ejemplo, el campo petrolero y (4) mezclas de hidrocarburos producidos con disolventes comerciales.

La cantidad de disolvente inmiscible en agua varía de 1 % en volumen hasta 25 % en volumen del agua en la composición acuosa. Alternativamente, la cantidad de disolvente inmiscible en agua varía de 1 independientemente a 5 % en volumen del agua en la composición acuosa, en otra versión no limitativa, de 1 independientemente a 2 % en volumen. Como se usa en la presente descripción con respecto a intervalos de parámetro, el término "independientemente" significa que cualquier umbral inferior puede combinarse con cualquier umbral superior para proporcionar un intervalo alternativo adecuado para el parámetro. El disolvente inmiscible en agua puede mezclarse o introducirse en la composición acuosa mediante cualquier técnica o equipo adecuado incluidos, aunque no de forma limitativa, mezcladores en línea, agitadores, paletas, etc. y similares.

La composición acuosa que incluye los KHI poliméricos y el disolvente en una realización no limitativa puede tener una viscosidad inferior a 0,1 Pa.s (100 cP) a temperatura ambiente (20 °C), un pH de fase acuosa entre 1 independientemente a 13, y una salinidad hasta 300.000 mg/l con la temperatura del sistema en el intervalo entre 29 a 149 °C (85 a 300 °F). En realizaciones alternativas, la composición acuosa puede tener una viscosidad entre 0,001 Pa.s (1 cP) independientemente a 0,003 Pa.s (3 cP) a temperatura ambiente y un pH entre 3 independientemente a 11 y una salinidad menor que la del agua de mar, es decir, inferior a 3 % en peso de sal. Sin los disolventes inmiscibles en agua, la composición puede ser pegajosa, como una goma o pegamento, lo que dificulta el bombeo y/o la separación. A continuación es necesario calentar las composiciones para reducir su viscosidad y mejorar su movilidad.

En cierta medida, la viscosidad depende de la capacidad de bombeo. En una realización no limitativa, la viscosidad de la fase orgánica no debe ser más viscosa que la del petróleo crudo a partir del cual se obtiene el agua producida (p. ej., 0,1 Pa.s (100 cP) para mantener su movilidad y debe, al menos, tener una viscosidad suficientemente baja para que se pueda bombear fácilmente a la formación, acuífero u otra instalación de almacenamiento. La viscosidad también depende de la separación de fases que se produce en la fase acuosa cuando los KHI poliméricos se separan, y cuyas temperaturas y niveles de salinidad producen esa separación de fases o precipitación.

Otros métodos para resolver el problema de la precipitación de los KIS poliméricos durante el almacenamiento incluyen la extracción de los KIS poliméricos del agua antes del almacenamiento (p. ej., inyección en un acuífero), tal como desde el agua producida, extracción que puede incluir calentar la composición. Alternativamente, añadiendo más sal a la composición acuosa, es decir, el agua producida, puede hacerse precipitar los KIS poliméricos de la fase acuosa para facilitar su retirada.

Las salmueras mencionadas en la presente descripción pueden ser cualquier salmuera típica, tales como las formadas por sales que incluyen, aunque no de forma limitativa, cloruros, bromuros, formiatos. Las sales adecuadas específicas para formar las salmueras incluyen, aunque no de forma necesariamente limitativa, cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de zinc, cloruro de potasio, bromuro de potasio, bromuro de sodio, bromuro de calcio, bromuro de zinc, formiato de sodio, formiato de potasio, formiato de amonio, formiato de cesio y mezclas de estos. Se utilizaron salmueras de NaCl para el estudio experimental, pero se observó poca diferencia entre el NaCl y otras sales con respecto al efecto de precipitación de los inhibidores de KHI activos.

Se pueden hacer muchas modificaciones en las composiciones y métodos de esta invención sin abandonar el ámbito de la misma que se definen únicamente en las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, los inhibidores de hidratos poliméricos y el disolvente inmiscible en agua pueden ser diferentes de los explícitamente mencionados en la presente

5 descripción. También se espera que sean útiles diversas combinaciones de disolventes inmiscibles en agua, solos o juntos, diferentes a los descritos en la presente descripción. Además, cabría esperar que los KIH poliméricos y los disolventes inmiscibles en agua utilizados en la presente invención solos o junto con mezclas de agua, hidrocarburos y moléculas huésped formadoras de hidratos diferentes de los que se ilustran en la presente descripción, den resultados satisfactorios dentro del contexto de esta invención. Además, se espera también que los métodos y composiciones descritos en la presente descripción sean útiles en la retirada y/o almacenamiento de soluciones acuosas en instalaciones distintas de acuíferos subterráneos, por ejemplo, tanques de almacenamiento y separadores.

10 La presente invención puede, de forma adecuada, comprender, consistir o consistir esencialmente en los elementos descritos y pueden practicarse en ausencia de un elemento que no se describe.

15 Además, la composición acuosa inhibida frente a la precipitación de inhibidores de hidratos cinéticos (KHI) poliméricos puede consistir esencialmente en o consistir en agua, al menos un KHI polimérico y un disolvente inmiscible en agua, en una cantidad eficaz para inhibir la precipitación del KHI polimérico, como se define en la reivindicación 7.

Las palabras “que comprende(n)”, “comprendiendo” y “comprende”, tal como se emplean a lo largo de las reivindicaciones se deben interpretar como “que incluye(n), aunque no de forma limitativa”.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la precipitación de un inhibidor de hidratos cinéticos (KHI) polimérico desde una composición acuosa que contiene agua y al menos un KHI polimérico que comprende poner en contacto la composición acuosa con un disolvente inmiscible en agua seleccionado de xileno, tolueno, queroseno, alcoholes minerales, trimetilbenceno, cumeno, nafta aromática pesada, etilbenceno, polietilbenceno, naftaleno y mezclas de estos, en una cantidad eficaz para inhibir la precipitación del KHI polimérico, en donde la cantidad de disolvente inmiscible en agua varía de 1 % en volumen a 25 % en volumen del agua en la composición acuosa, y
en donde el KHI polimérico se selecciona del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, poli(vinilcaprolactama-co-vinilpirrolidona), poliisopropilmetacrilamida, poli(N-vinil-N-metilacetamida), copolímero de poli(N-vinil-N-metilacetamida:vinilcaprolactama), poli(isobutilacrilamida), hidroxietilcelulosa y mezclas de estos.
2. El método de la reivindicación 1 donde al menos una parte del agua se produce a partir de una formación subterránea en una operación de recuperación de hidrocarburos.
3. El método de la reivindicación 1 donde la cantidad de disolvente inmiscible en agua varía de 1 a 3 % en volumen del agua en la composición acuosa.
4. El método de la reivindicación 1, 2 o 3 donde la composición acuosa que comprende el KHI polimérico, agua y el disolvente comprende:
una viscosidad inferior a 0,1 Pa.s (100 cP) a temperatura ambiente (20 °C),
un pH de fase acuosa entre 1 y 13, y
salinidad de hasta 300.000 mg/l con una temperatura del sistema en el intervalo entre 29 a 149 °C (de 85 a 300 °F).
5. El método de la reivindicación 4 que comprende, además, almacenar el agua producida con el disolvente en una instalación de almacenamiento, preferiblemente donde la instalación de almacenamiento es un acuífero subterráneo.
6. El método de la reivindicación 1, 2 o 3 donde el agua en la composición acuosa además comprende al menos una sal y es una salmuera.
7. Una composición acuosa inhibida frente a la precipitación de kinetic hydrate inhibitors (Inhibidores de hidratos cinéticos - KHI) poliméricos que comprende:
agua;
al menos un KHI polimérico; y
un disolvente inmiscible en agua seleccionado de xileno, tolueno, queroseno, alcoholes minerales, trimetilbenceno, cumeno, nafta aromática pesada, etilbenceno, polietilbenceno, naftaleno y mezclas de estos, en una cantidad eficaz para inhibir la precipitación del KHI polimérico, en donde la cantidad de disolvente inmiscible en agua varía de 1 % en volumen a 25 % en volumen del agua en la composición acuosa, y
en donde el KHI polimérico se selecciona del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, poli(vinilcaprolactama-co-vinilpirrolidona), poliisopropilmetacrilamida, poli(N-vinil-N-metilacetamida), copolímero de poli(N-vinil-N-metilacetamida:vinilcaprolactama), poli(isobutilacrilamida), hidroxietilcelulosa y mezclas de estos.
8. La composición de la reivindicación 7 donde al menos una parte del agua se produce a partir de una formación subterránea en una operación de recuperación de hidrocarburos.
9. La composición de la reivindicación 7 donde la cantidad de disolvente inmiscible en agua varía de 1 a 3 % en volumen del agua en la composición.
10. La composición de la reivindicación 7, 8 o 9 donde la composición acuosa que comprende el KHI polimérico, agua y el disolvente comprende:
una viscosidad inferior a 0,1 Pa.s (100 cP) a temperatura ambiente (20 °C),
un pH de fase acuosa entre 1 y 13, y
una salinidad de hasta 300.000 mg/l con una temperatura del sistema en el intervalo entre 29 a 149 °C (de 85 a 300 °F).