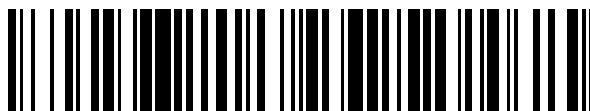


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 454**

51 Int. Cl.:

C09K 8/05

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2017** **E 17156426 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021** **EP 3323869**

54 Título: **Fluidos acuosos de alta densidad para pozos**

30 Prioridad:

17.11.2016 US 201662423348 P

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

10.11.2021

73 Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801, US

72 Inventor/es:

LIU, YUNQI y
LAMBETH, GREGORY

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 875 454 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

Fluidos acuosos de alta densidad para pozos

Campo técnico

Esta invención se refiere a salmueras acuosas de alta densidad adecuadas para su uso como fluidos para pozo.

5 Antecedentes

Los fluidos de salmuera acuosos convencionales, como el bromuro de calcio, que pueden tener densidades de hasta aproximadamente 14.2 libras por galón (1.70 kg/L), se utilizan ampliamente en la producción de yacimientos petrolíferos como fluidos de terminación de aclarado, fluidos de perforación, fluidos de empaque, etc. Para algunos pozos, las presiones de fondo de pozo pueden alcanzar 30,000 psi (2.1×10^8 Pa). Estas altas presiones ocurren en el fondo del pozo al menos en el Golfo de México, y las temperaturas en la línea de lodo en el Golfo de México pueden alcanzar los 40°F (4.4°C). Como observación general, cada 10,000 libras por pulgada cuadrada (6.9×10^7 Pa) de aumento de presión puede incrementar la temperatura de cristalización de una salmuera acuosa en aproximadamente diez grados Fahrenheit (aproximadamente 5.6 grados Celsius).

Los fluidos de salmuera acuosos típicos incluyen bromuro de calcio que tiene densidades de hasta aproximadamente 14.2 ppg (1.70 kg/L). Una salmuera acuosa de bromuro de calcio de aproximadamente 14.2 ppg (1.70 kg/L) de densidad tiene una temperatura de cristalización real de menos de 10°F (-12.2°C). Se pueden preparar salmueras acuosas de bromuro de calcio con densidades de hasta 15 ppg (1.8 kg/L); sin embargo, estas soluciones tienen una temperatura de cristalización real de aproximadamente 61°F (16.1°C). Estas salmueras acuosas de bromuro de calcio de mayor densidad no son adecuadas para su uso en algunas aplicaciones de fondo de pozo, como las condiciones que se encuentran a menudo en el Golfo de México, porque se formarán precipitados en estas salmueras acuosas de bromuro de calcio de mayor densidad debido a sus temperaturas de cristalización reales relativamente altas.

Las salmueras acuosas de bromuro de calcio que contienen zinc de alta densidad, por ejemplo, aproximadamente 14.5 libras por galón (1.74 kg/L) o más, se obtienen fácilmente mezclando suficiente bromuro de zinc en la salmuera acuosa de bromuro de calcio para alcanzar el valor de densidad deseado. Las salmueras acuosas de bromuro de calcio que contienen zinc tienen temperaturas de cristalización verdaderas que suelen ser de aproximadamente 20°F (-6.7°C) o menos, lo que hace que estas salmueras que contienen zinc sean más adecuadas para uso en el fondo del pozo. Sin embargo, la inclusión de zinc requiere una mayor presentación de informes a las agencias gubernamentales por razones ambientales, lo que resulta en medidas de mitigación ambiental más costosas. Por ejemplo, el zinc está regulado como contaminante prioritario por la United States Environmental Protection Agency (EPA).

Las composiciones de salmuera acuosas sin zinc por ejemplo ya se describen en el documento WO 2016/025137 A1.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar fluidos de salmuera acuosa de alta densidad que estén libres de zinc, y que tengan temperaturas de cristalización verdaderas que sean adecuadamente bajas para uso en el fondo del pozo.

Resumen de la invención

Esta invención proporciona salmueras acuosas de alta densidad y baja temperatura de cristalización que no contienen zinc. Se ha descubierto, por ejemplo, que se puede preparar una salmuera acuosa libre de zinc de alta densidad, a partir de una combinación de agua y dos o más sales de bromuro inorgánico en las que las sales de bromuro inorgánico incluyen bromuro de calcio y bromuro de cesio. Dichas salmueras pueden exhibir densidades de aproximadamente 15.0 ppg (1.80 kg/L) o más, y tienen temperaturas de cristalización de aproximadamente 20°F (-6.7 °C) o menos, a menudo aproximadamente 15°F (-9.4°C) o menos. Estas salmueras son adecuadas para su uso como fluidos de pozo de sondeo, tal como fluidos de terminación, especialmente fluidos de terminación de aclarado, fluidos de perforación, fluidos de empaque, fluidos de reacondicionamiento y otros fluidos que emplean salmueras acuosas, particularmente salmueras acuosas de alta densidad. Las salmueras acuosas de esta invención son muy adecuadas para actividades de terminación en alta mar que implican depósitos de alta presión, tales como campos de petróleo y gas ubicados en el Golfo de México.

Una realización de esta invención es una composición de salmuera acuosa libre de zinc. La composición tiene una densidad de aproximadamente 14.3 libras por galón (1.71 kg/L) a aproximadamente 15.8 libras por galón (1.89 kg/L), y una temperatura de cristalización real de aproximadamente 20°F (-6.7°C) o menos, preferiblemente aproximadamente 15°F (-9.4°C) o menos, y comprende agua, bromuro de calcio y bromuro de cesio. También se proporcionan procesos para formar estas composiciones de salmuera acuosas.

Estas y otras realizaciones y características de esta invención serán aún más evidentes a partir de la descripción que sigue y las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada adicional de la invención

Como se usa a lo largo de este documento, la frase "libre de zinc" significa que, excepto por las impurezas adventicias, ni zinc ni compuestos de zinc están presentes o son introducidos en las composiciones o procesos de esta invención. Generalmente, hay aproximadamente 25 ppm o menos de zinc presente en las salmueras acuosas de esta invención.

- 5 El término ppm significa partes por millón (p/p), como se usa a lo largo de este documento, a menos que se indique específicamente lo contrario en este documento. A lo largo de este documento, tanto "ppg" como "lb/gal" son abreviaturas de libras por galón.

- 10 La abreviatura "TCT" significa temperatura de cristalización real (o punto de cristalización verdadero) como se usa en este documento. La temperatura de cristalización real es la temperatura a la que comienza a formarse el precipitado en ausencia de sobreenfriamiento. A continuación se describe un método para determinar la temperatura de cristalización real.

Las frases "sal de bromuro inorgánica", "bromuro inorgánico" y "sal de bromuro" se usan indistintamente en todo este documento.

- 15 Debido a que las composiciones de la invención pueden usarse como fluidos de terminación de aclarado, los precipitados y/o la turbidez en las salmueras acuosas de la invención son indeseables. Para ser adecuadas para su uso también como fluidos, las salmueras acuosas de la invención tienen poca o ninguna formación de precipitado con el tiempo (*por ejemplo*, aproximadamente una semana) a temperatura y presión ambiente (*por ejemplo*, de 17 a 25°C y de 14 a 15 psi) o a temperatura elevada (*por ejemplo*, aproximadamente 60°C) y presión ambiental.

- 20 Las composiciones de la invención son soluciones de salmuera acuosas que comprenden una o más sales de bromuro inorgánicas distintas del bromuro de zinc. Aunque es conveniente referirse a compuestos de sales de bromuro y a cationes metálicos y aniones de bromuro, las especies en las composiciones pueden formar complejos con agua o en alguna otra forma. De manera similar, cualesquiera otras sales inorgánicas solubles en agua que estén comprendidas en las soluciones de salmuera acuosas de la invención que se denominan sales o sus respectivos cationes y/o aniones pueden complejarse con agua, o en alguna otra forma.

- 25 En la práctica de esta invención, las sales de bromuro inorgánicas se seleccionan entre bromuro de calcio y bromuro de cesio. Se pueden usar una o más de otras sales inorgánicas solubles en agua, y preferiblemente se seleccionan de una sal de bromuro inorgánica.

- 30 Cuando las sales inorgánicas de la salmuera acuosa están compuestas únicamente de sales de bromuro inorgánicas, la cantidad total de sales de bromuro inorgánicas en la salmuera acuosa está típicamente en el intervalo de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 60 % en peso, en relación con el peso total de la composición. Las cantidades totales preferidas de sales de bromuro inorgánicas son de aproximadamente 53 % en peso a aproximadamente 58 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

- 35 Las composiciones de la invención tienen densidades de aproximadamente 14.3 libras por galón (1.71 kg/L) a aproximadamente 15.8 libras por galón (1.89 kg/L). Preferiblemente, las composiciones tienen densidades de aproximadamente 14.6 ppg (1.75 kg/L) o más. En algunas realizaciones, las composiciones tienen preferiblemente densidades de aproximadamente 14.8 ppg (1.77 kg/L) o más, o preferiblemente aproximadamente 15.0 ppg (1.80 kg/L) o más, o de preferencia aproximadamente 15.1 ppg (1.81 kg/L) o más.

- 40 Los rangos de densidad para las composiciones de esta invención son preferiblemente de aproximadamente 14.3 ppg (1.71 kg/L) a aproximadamente 15.8 ppg (1.89 kg/L), más preferiblemente de aproximadamente 14.6 ppg (1.75 kg/L) a aproximadamente 15.6 ppg (1.87 kg/L). En algunas realizaciones, las densidades preferidas son de aproximadamente 14.8 ppg (1.77 kg/L) a aproximadamente 15.4 ppg (1.85 kg/L), más preferiblemente de aproximadamente 15.0 ppg (1.80 kg/L) a aproximadamente 15.6 ppg (1.87 kg/L).

Para las composiciones de la invención, las temperaturas de cristalización verdaderas son generalmente alrededor de 20°F (-6.7°C) o menos, preferiblemente alrededor de 15°F (-9.4°C) o menos, más preferiblemente alrededor de 10°F (-12.2°C) o menos, y aún más preferiblemente alrededor de 5°F (-15.0°C) o menos.

- 45 Las composiciones de salmuera acuosas de la invención normalmente tienen valores de pH de aproximadamente 2 o más, preferiblemente de aproximadamente 4 o más, y pueden oscilar entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10. Los valores de pH preferidos están en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; más preferidos son los valores de pH en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 8.

- 50 Como se conoce en la técnica, a menudo es útil incluir uno o más aditivos opcionales en una salmuera acuosa, y la inclusión de tales aditivos está dentro del alcance de esta invención. Los aditivos opcionales pueden incluir, por ejemplo, inhibidores de la corrosión, lubricantes, aditivos para el control del pH, tensioactivos y/o disolventes.

- 55 En algunas composiciones de salmuera acuosas libres de zinc preferidas de la invención, sólo están presentes en la composición agua, sales de bromuro inorgánico, una o más de otras sales inorgánicas solubles en agua y especies derivadas de estos componentes; en estas realizaciones preferidas, las sales de bromuro inorgánico incluyen bromuro de calcio y bromuro de cesio.

En otras composiciones de salmuera acuosas libres de zinc preferidas de la invención, sólo están presentes en la composición agua, sales de bromuro inorgánico y especies derivadas de estos componentes; las sales de bromuro inorgánico incluyen bromuro de calcio y bromuro de cesio.

- Las composiciones preferidas de esta invención incluyen salmueras acuosas sin zinc que comprenden agua, bromuro de calcio y bromuro de cesio; en donde la composición tiene una densidad de aproximadamente 14.3 ppg (1.71 kg/L) o más, preferiblemente aproximadamente 14.6 ppg (1.75 kg/L) o más, de preferencia aproximadamente 15.0 ppg (1.80 kg/L) o más; y una temperatura de cristalización real de aproximadamente 20°F (-6.7°C) o menos, preferiblemente aproximadamente 15°F (-9.4°C) o menos, de preferencia aproximadamente 10 °F (-12.2°C) o menos. En estas composiciones, el bromuro de calcio está preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 45 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición. El bromuro de cesio en estas composiciones está preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 3.0 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 12 % en peso, con respecto al peso total de la composición; preferiblemente, estas composiciones tienen un pH en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8, más preferiblemente de aproximadamente 6 a 8.
- En una realización preferida, las sales de bromuro inorgánico son bromuro de calcio y bromuro de cesio, y la composición tiene una densidad de aproximadamente 14.6 ppg (1.75 kg/L) o más y una temperatura de cristalización real a presión atmosférica de aproximadamente 20°F (-6.7°C) o menos, preferiblemente alrededor de 15°F (-9.4°C) o menos. Particularmente preferidas son las composiciones que contienen bromuro de calcio y bromuro de cesio que tienen densidades de aproximadamente 15 lb/gal (1.8 kg/L) a 15.6 ppg (1.87 kg/L) y temperaturas de cristalización verdaderas a presión atmosférica de aproximadamente 15°F (-9.4°C) o menos, más preferiblemente alrededor de 10 °F (-12.2°C) o menos. Preferiblemente, estas composiciones que contienen bromuro de calcio y bromuro de cesio tienen valores de pH en el intervalo de aproximadamente 4 a 8, más preferiblemente de aproximadamente 6 a 8.

- Las salmueras acuosas sin zinc que tienen una densidad de aproximadamente 14.3 libras por galón (1.71 kg/L) o más y una temperatura de cristalización real de aproximadamente 20°F (-6.7°C) o menos se forman mediante procesos que comprenden combinar, en cualquier orden, componentes que comprenden agua y dos o más sales de bromuro inorgánico, donde las sales de bromuro inorgánico incluyen bromuro de calcio y bromuro de cesio.

- La combinación del agua y las sales de bromuro inorgánico se puede realizar de cualquier manera usada para mezclar sales inorgánicas y agua. Normalmente y preferiblemente, las soluciones concentradas de las sales inorgánicas se pueden mezclar con la adición o eliminación de agua para proporcionar la composición deseada. Alternativamente, las sales de bromuro inorgánicas se añaden al agua. Las sales de bromuro inorgánico se pueden mezclar con una porción de agua antes de combinarse entre sí y, si es necesario, con más agua. Cuando se coalimentan los componentes o mezclas de los mismos, no existe el requisito de que las alimentaciones sean completamente coextensivas en el tiempo, y cada alimentación se puede interrumpir en uno o más puntos durante la coalimentación. Otra forma de funcionamiento preferida es introducir una o más de las sales de bromuro inorgánicas como un sólido en una solución acuosa preformada de las otras sales de bromuro inorgánicas. Se puede utilizar una combinación de métodos según se desee.

- Se pueden formar una o más de las sales de bromuro inorgánicas durante el proceso. La formación de una sal de bromuro inorgánica durante el proceso se puede utilizar para formar una parte o la totalidad de la sal de bromuro inorgánica. Cuando se forma una sal de bromuro inorgánica durante el proceso, se puede formar en agua antes de que se introduzcan algunos o todos los demás bromuros inorgánicos o, preferiblemente, en una solución acuosa de los otros bromuros inorgánicos.

- Se puede formar una sal de bromuro inorgánica durante el proceso diversas formas. En algunas realizaciones, se puede formar una sal de bromuro inorgánica a partir del metal en forma elemental y bromo elemental (Br₂), especialmente cuando el metal es calcio. En otras realizaciones, se puede formar una sal de bromuro inorgánica a partir de un óxido y/o hidróxido inorgánico y una fuente de bromuro que es bromuro de hidrógeno y/o bromo elemental. En realizaciones preferidas, la sal de bromuro inorgánica se forma a partir de (i) un óxido y/o hidróxido inorgánico y (ii) bromuro y/o bromo de hidrógeno.

- Los óxidos y/o hidróxidos inorgánicos que pueden usarse para formar una sal de bromuro inorgánica durante el proceso incluyen uno o más de óxido y/o hidróxido de calcio y óxido y/o hidróxido de cesio, o mezclas de dos o más de los anteriores.

- Cuando se utilizan uno o más óxidos y/o hidróxidos inorgánicos, la fuente de bromuro para formar un bromuro inorgánico durante el proceso es bromuro de hidrógeno, bromo o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, la fuente de bromuro es bromuro de hidrógeno o una mezcla de bromuro de hidrógeno y bromo; más preferida es una mezcla de bromuro de hidrógeno y bromo. En estas mezclas, el bromuro de hidrógeno y el bromo pueden estar en cualquier proporción deseada desde el 100% de bromuro de hidrógeno al 100% de Br₂, o en cualquier proporción relativa entre ellos. Por conveniencia, puede ser preferible emplear una mezcla en donde esté presente bromuro de hidrógeno. Cuando se usa bromo (bromo elemental, Br₂), solo o mezclado con bromuro de hidrógeno, también está presente un agente reductor y es típicamente metanol, etanol, ácido fórmico, hidrazina y similares.

Cuando se forma una salmuera acuosa libre de zinc de la invención, el bromuro de calcio está típicamente en una cantidad en el rango de aproximadamente 45 % en peso a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente de aproximadamente 45 % en peso a aproximadamente 55 % en peso, con respecto al peso total de la composición de salmuera acuosa que se está formando. Las cantidades preferidas de bromuro de cesio en la salmuera acuosa son de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 15 % en peso; más preferiblemente de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 12 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Cuando se forma una sal de bromuro inorgánica durante el proceso, la cantidad de esa sal de bromuro inorgánica se calcula como si se hubiera añadido la sal de bromuro inorgánica. Las cantidades de sal de bromuro inorgánico variarán, dependiendo hasta cierto punto de la(s) cantidad(s) de otro(s) bromuro(s) inorgánico(s), porque se necesita menos sal de bromuro inorgánica para alcanzar un valor de densidad particular como la cantidad de otra (s) sal(s) de bromuro inorgánico aumenta.

La cantidad de agua y/o las sales de bromuro inorgánicas utilizadas para formar las salmueras acuosas de la invención se puede ajustar para alcanzar la densidad deseada. Puede emplearse la eliminación de agua, por ejemplo mediante calentamiento y/o aplicación de vacío, para alcanzar la densidad deseada para la composición de salmuera acuosa libre de zinc.

La salmuera acuosa libre de zinc se puede calentar durante la combinación de los componentes y/o después de que se combinen los componentes, para asegurar la disolución de los componentes. En esta etapa de calentamiento opcional, la mezcla que se forma durante el proceso y/o la salmuera acuosa formada por el proceso se calienta a una temperatura de aproximadamente 40°C o más para formar una solución calentada. Las temperaturas elevadas pueden aumentar la velocidad de disolución de la(s) sal(es) de bromuro inorgánico. Tales temperaturas elevadas para calentar la salmuera acuosa están típicamente en el rango de aproximadamente 40°C hasta el punto de ebullición de la mezcla, preferiblemente de aproximadamente 45°C a aproximadamente 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 95°C, y aún más preferiblemente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 95°C. En algunas realizaciones, se prefiere operar bajo presión incrementada, típicamente alrededor de 20 psi a alrededor de 40 psi (1.4×10^5 a 2.77×10^5 Pa), porque se pueden lograr temperaturas más altas. Tras enfriar la salmuera acuosa a temperatura ambiente (típicamente de aproximadamente 15°C a aproximadamente 25°C, a menudo de aproximadamente 17°C a aproximadamente 23°C), la sal o las sales de bromuro inorgánico normalmente permanecen disueltas.

Opcionalmente, el pH de la salmuera acuosa libre de zinc se puede ajustar añadiendo un ácido o una base según sea necesario. Los ácidos adecuados incluyen ácidos minerales y ácidos orgánicos solubles en agua; las bases adecuadas son habitualmente óxidos y/o hidróxidos inorgánicos. En algunos casos, tras la introducción de un óxido y/o hidróxido inorgánico a la salmuera acuosa libre de zinc, se puede formar un precipitado; después de la filtración, se obtiene una salmuera acuosa clara.

Para el ajuste del pH, pueden usarse óxidos e hidróxidos inorgánicos adecuados que incluyen óxidos e hidróxidos de calcio y cesio, metales alcalinos que incluyen litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos y mezclas de cualquiera de estos óxidos y/o hidróxidos. Los óxidos e hidróxidos inorgánicos preferidos incluyen los de calcio y cesio. En algunas realizaciones preferidas, el(los) óxido(s) y/o hidróxido(s) inorgánicos tienen uno o más de los mismos cationes ya presentes en la salmuera acuosa. En algunas realizaciones, se forma una pequeña cantidad de precipitado cuando se usa un óxido y/o hidróxido inorgánico para aumentar el pH. Una vez que se ha eliminado el precipitado, por ejemplo, mediante filtración, normalmente no se produce la formación de precipitado adicional.

Los ácidos adecuados para el ajuste del pH incluyen ácidos minerales y ácidos orgánicos que son solubles en agua. Los ácidos minerales adecuados incluyen cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y similares. Los ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido fórmico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido málico, ácido maleico, ácido malónico, ácido oxálico y similares. Si se desea, se pueden emplear mezclas de dos o más ácidos cualesquiera. El bromuro de hidrógeno es un ácido preferido y puede usarse en forma gaseosa o, preferiblemente, como solución acuosa.

Cualquier aditivo opcional que esté incluido en las salmueras acuosas puede introducirse de cualquiera de las formas en que se introducen las sales de bromuro inorgánico, o de cualquier otra forma conveniente.

En condiciones de almacenamiento, las salmueras acuosas que tienen una densidad de aproximadamente 15.0 ppg (1.80 kg/L) o más a menudo forman un precipitado. La estabilización de estas salmueras acuosas densas se puede lograr ajustando el pH de la salmuera acuosa. El ajuste del valor de pH se logra agregando un hidróxido y/u óxido inorgánico y/o agregando un ácido, preferiblemente bromuro de hidrógeno, usualmente a un valor en el rango de aproximadamente -2 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; aún más preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 8.

Se ha descubierto que la disminución del pH de las composiciones de salmuera acuosas puede minimizar o prevenir la formación de precipitados adicionales en la salmuera acuosa. En tales casos, el pH se puede ajustar como se describió anteriormente.

En algunos procesos preferidos de esta invención, sólo se combinan agua y las dos o más sales de bromuro inorgánicas para formar las salmueras acuosas libres de zinc de esta invención.

En algunos procesos preferidos de esta invención, solo se combinan agua, sales de bromuro inorgánico, óxidos y/o hidróxidos inorgánicos y/o bromuro y/o bromo de hidrógeno para formar las salmueras acuosas sin zinc de esta invención.

Los procesos preferidos de esta invención comprenden combinar, en cualquier orden, componentes que comprenden agua y dos o más sales de bromuro inorgánicas que incluyen bromuro de calcio y bromuro de cesio.

La composición formada tiene una densidad de aproximadamente 14.3 ppg (1.71 kg/L) a aproximadamente 15.8 ppg (1.89 kg/L), preferiblemente de aproximadamente 14.6 ppg (1.75 kg/L) o más; y una temperatura de cristalización real de aproximadamente 20°F (-6.7°C) o menos, preferiblemente aproximadamente 15°F (-9.4°C) o menos. En algunas realizaciones, las composiciones formadas tienen preferiblemente densidades de aproximadamente 14.8 ppg (1.77 kg/L) o más, o preferiblemente aproximadamente 15.0 ppg (1.80 kg/L) o más, o de preferencia aproximadamente 15.1 ppg (1.81 kg/L) o más. La sal de bromuro de cesio está normalmente en una cantidad de aproximadamente 3.0 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 12 % en peso, con respecto al peso total de la composición formada.

En algunos procesos preferidos, el agua y las sales de bromuro inorgánico se combinan para formar una solución acuosa. En otros procesos preferidos, se forman una o más sales de bromuro inorgánico durante el proceso a partir de bromuro de hidrógeno y/o bromo y un óxido y/o hidróxido inorgánico. El óxido y/o hidróxido inorgánico se selecciona preferiblemente de óxidos y/o hidróxidos de calcio y cesio, y mezclas de dos o más de los anteriores.

Opcionalmente, los procesos comprenden además calentar la salmuera acuosa durante y/o después de combinar los componentes; las temperaturas y preferencias de los mismos son como se describieron anteriormente.

Estos procesos preferidos pueden comprender además ajustar el pH a un valor en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 mediante la adición de un ácido y/o un óxido y/o hidróxido inorgánico a la composición de salmuera acuosa; preferiblemente, el óxido y/o hidróxido inorgánico es un óxido y/o hidróxido de calcio y/o cesio, o mezclas de dos o más de estos. Los intervalos de pH preferidos son los descritos anteriormente.

Los siguientes ejemplos se presentan con fines ilustrativos y no pretenden imponer limitaciones al alcance de esta invención.

En los siguientes Ejemplos, las densidades de las soluciones se determinaron mediante la técnica del tubo en U oscilante, que mide la frecuencia de oscilación de la muestra líquida, a menos que se especifique lo contrario.

En un procedimiento de determinación de densidad alternativo, las densidades se midieron con cilindros graduados calibrados. En este método, se calibró una probeta de 50 mL usando 30.000 g de agua desionizada. Se registró el volumen (por ejemplo, 29.7 mL) para calibrar la escala del cilindro graduado. Se pesó cada muestra de fluido y se calculó la densidad utilizando la siguiente fórmula: densidad (g/mL) = masa (g)/volumen (mL), por ejemplo, masa (g)/29.7 mL. Para tamaños de muestra más pequeños, se calibró un cilindro graduado de 10 mL y se usó de la misma manera para determinar las densidades.

Las determinaciones de la temperatura de cristalización real en los Ejemplos se determinaron mediante uno de los dos procedimientos descritos aquí.

Procedimiento clásico. Un tubo de vidrio con camisa que contenía 50 mL de muestra se agitó mecánicamente mientras se enfriaba usando un baño de recirculación que contenía un fluido refrigerante (por ejemplo, glicol). Cuando la muestra alcanzó una temperatura de aproximadamente 10°C por encima de la temperatura esperada del primer cristal en aparecer (FCTA), la muestra se enfrió a una velocidad de aproximadamente 0.5°C/minuto o un incremento de temperatura más pequeño hasta que se observe la TCT (temperatura de cristalización real). La temperatura de FCTA se registró a la temperatura más baja alcanzada antes de la precipitación, y la TCT se registró a la temperatura más alta alcanzada inmediatamente después de que comenzara la precipitación. La muestra se sacó del baño de recirculación y se calentó; cuando todo el precipitado había desaparecido, se registró la temperatura del último cristal en disolver (LCTD). Cada determinación se realizó con un cristal semilla de sílice ($\leq 50 \mu\text{m}$, $\sim 0.03 \text{ g}$) en la muestra.

Procedimiento instrumental. Se colocó un recipiente de muestra que contenía 0.25 mL de la muestra en un Analizador de Laboratorio de Punto de Congelación, Vertido y Nube (modelo no. 70Xi; Phase Technology, Richmond, Canadá) y la muestra se enfrió a 0.5 grados Celsius por minuto hasta que se detectó la congelación por dispersión de luz difusa.

Ejemplo comparativo 1

Se realizaron mediciones de la temperatura de cristalización real (TCT) en tres muestras de soluciones acuosas de bromuro de calcio. Estas muestras contenían solo agua y bromuro de calcio. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Ejemplo comparativo 2

Se prepararon dos muestras a partir de 50.0 g de una solución acuosa de CaBr_2 con una densidad de 14.2 ppg (1.70 kg/L). A una muestra se le añadió más CaBr_2 (4.32 g); a la otra muestra se le añadió ZnBr_2 (3.19 g). Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

5 Ejemplo comparativo 3

Se prepararon dos muestras a partir de 40.0 g de una solución acuosa de CaBr_2 con una densidad de 12.8 ppg (1.53 kg/L). A una muestra se le añadió más CaBr_2 (13.18 g); a la otra muestra se le añadió ZnBr_2 (11.90 g). Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Ejemplo comparativo 4

- 10 Se preparó una serie de muestras a partir de 50.0 g de una solución acuosa de CaBr_2 con una densidad de 14.2 ppg (1.70 kg/L). Se añadieron las sales LiBr (4.18 g), $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.01 g) y BaBr_2 (2.21 g) para separar las soluciones de CaBr_2 . Se interrumpieron las pruebas de las muestras que contenían estroncio y bario debido a problemas de solubilidad y densidad.

- 15 Se preparó otra serie de muestras, partiendo de 40.0 g de una solución acuosa de CaBr_2 con una densidad de 12.8 ppg (1.53 kg/L). Se añadieron las sales LiBr (15.18 g) y $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para separar las soluciones de CaBr_2 . Se interrumpieron las pruebas de la muestra que contenía magnesio debido a problemas de solubilidad y densidad. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Ej. compar.	Análisis	Bromuros inorgánicos	Cantidad de bromuro diferente de CaBr_2^a	Cantidad total de bromo ^a	Densidad	TCT ^b
1	a	CaBr_2	ninguna	56.3 % en peso	14.76 ppg (1.769 kg/L)	35.6°F (2.0°C)
	b	CaBr_2	ninguna	56.0 % en peso	14.68 ppg (1.759 kg/L)	32.9°F (0.5°C)
	c	CaBr_2	ninguna	55.4 % en peso	14.58 ppg (1.747 kg/L)	24.8°F (-4.0°C)
2	a	CaBr_2	ninguna	56.9 % en peso	14.54 ppg (1.742 kg/L)	22.1°F (-5.5°C)
	b	$\text{CaBr}_2, \text{ZnBr}_2$	6.0 % en peso	56.0 % en peso	14.57 ppg (1.746 kg/L)	< -5.8°F (< -21.0°C)
3	a	CaBr_2	ninguna	58.5 % en peso	14.63 ppg (1.753 kg/L)	26.6°F (-3.0°C)
	b	$\text{CaBr}_2, \text{ZnBr}_2$	22.9 % en peso	57.5 % en peso	14.67 ppg (1.757 kg/L)	< -5.8°F (< -21.0°C)
4	a	$\text{CaBr}_2, \text{LiBr}$	7.7 % en peso	56.8 % en peso	14.55 ppg (1.743 kg/L)	33.8°F (1.0°C)
	b	$\text{CaBr}_2, \text{LiBr}$	27.5 % en peso	66.1 % en peso	14.60 ppg (1.749 kg/L)	39.2°F (4.0°C)

^a Con respecto al peso total de la solución.

^b Temperatura de cristalización real; determinada por el procedimiento clásico.

20 Ejemplo 1

Se prepararon varias muestras por separado a partir de soluciones acuosas de CaBr_2 que tenían una densidad de 14.2 ppg (1.70 kg/L) añadiendo una cantidad de CsBr a las soluciones de CaBr_2 ; se formaron soluciones transparentes e incoloras. Una porción de cada una de las muestras se colocó en un congelador a -16°C durante una semana. Luego se analizaron dos de las muestras para determinar su densidad y temperatura de cristalización real (TCT), que estaban por debajo de -20°C. Los valores de TCT se determinaron mediante el procedimiento instrumental descrito anteriormente. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

TABLA 2

Análisis	Cantidad de CaBr ₂	Cantidad de CsBr ^a	Cantidad total de bromuro ^a	Densidad	Solución mantenida clara a -16°C	TCT ^b
1	47.6 % en peso	10.5 % en peso	58.1 % en peso	15.2 ppg (1.825 kg/L)	al menos una semana	--
2	47.6 % en peso	10.5 % en peso	58.1 % en peso	15.2 ppg (1.825 kg/L)	--	< -21.3°C
3	46.4 % en peso	12.8 % en peso	52.2 % en peso	15.4 ppg (1.85 kg/L)	al menos una semana	--
4	45.2 % en peso	15.0 % en peso	60.2 % en peso	15.6 ppg (1.87 kg/L)	al menos una semana	
5	45.2 % en peso	15.0 % en peso	60.2 % en peso	15.6 ppg (1.87 kg/L)	--	< -22.5°C
C1 ^c	44.0 % en peso	17.2 % en peso	61.2 % en peso	15.9 ppg (1.90 kg/L)	no	--
C2 ^c	42.4 % en peso	20.4 % en peso	62.8 % en peso	16.2 ppg (1.94 kg/L)	no	--

^a Con respecto al peso total de la solución.

^b Temperatura de cristalización real; determinada por el procedimiento clásico.

^c Análisis comparativo.

Ejemplo 2

Se prepararon varias muestras por separado añadiendo CsBr a soluciones acuosas de CaBr₂ que tenían una densidad de 14.2 ppg (Series A, C y E; 1.70 kg/L) o de 14.4 ppg (Series B y D; 1.73 kg/L). La densidad y las temperaturas para el primer cristal en aparecer (FCTA) y el último cristal en disolverse (LCTD) se determinaron para cada solución. El FCTA y el LCTD se determinaron como se describió anteriormente en el procedimiento TCT clásico. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación.

TABLA 3

Análisis	Cantidad de CaBr ₂ ^a	Cantidad de CsBr ₂ ^a	Cantidad total de bromuro ^a	Densidad	FCTA	LCTD
A	50.1 % en peso	4.0 % en peso	54.1 % en peso	14.6 ppg (1.75 kg/L)	0°F (-17.8°C)	2°F (-16.7°C)
B	50.8 % en peso	4.0 % en peso	54.8 % en peso	14.75 ppg (1.7695 kg/L)	12.7°F (-10.7°C)	14.5°F (-9.7°C)
C	49.1 % en peso	5.9 % en peso	55.0 % en peso	14.8 ppg (1.77 kg/L)	< 0°F (-17.8°C)	< 0°F (-17.8°C)
D	49.7 % en peso	6.0 % en peso	55.7 % en peso	14.9 ppg (1.79 kg/L)	11.3°F (-11.5°C)	12.9°F (-10.6°C)
E	48.0 % en peso	8.0 % en peso	56.0 % en peso	15.1 ppg (1.80 kg/L)	< 0°F (-17.8°C)	< 0°F (-17.8°C)

^a Con respecto al peso total de la solución.

- 10 Los componentes a los que se hace referencia por nombre químico o fórmula en cualquier parte de la especificación o las reivindicaciones de la misma, ya sea en singular o en plural, se identifican tal como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia a la que se hace referencia por nombre químico o tipo químico (*por ejemplo*, otro componente, un disolvente, *etc.*). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si las hay, tengan lugar en la mezcla o solución resultante, ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de reunir los componentes especificados en las condiciones requeridas de conformidad con esta divulgación.
- 15 Por tanto, los componentes se identifican como ingredientes que deben combinarse en relación con la realización de una operación deseada o la formación de una composición deseada. Además, aunque las reivindicaciones que siguen pueden referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es", *etc.*), la

referencia es a la sustancia, componente o ingrediente tal como existía en ese momento, justo antes de que entrara en contacto, se combinara o mezclara por primera vez con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el curso de las operaciones de puesta en contacto, combinación o mezcla, si se lleva a cabo de acuerdo con esta divulgación y con la habilidad ordinaria de un químico, está por lo tanto exenta de preocupación práctica alguna.

La invención puede comprender, consistir o consistir esencialmente en los materiales y/o procedimientos enumerados en este documento.

Como se usa en este documento, el término "aproximadamente" al modificar la cantidad de un ingrediente en las composiciones de la invención o ser empleado en los métodos de la invención se refiere a la variación en la cantidad numérica que puede ocurrir, por ejemplo, a través de procedimientos típicos de medición y manejo de líquidos utilizados para hacer concentrados o utilizar soluciones en el mundo real; por error inadvertido en estos procedimientos; a través de diferencias en la fabricación, fuente o pureza de los ingredientes empleados para preparar las composiciones o llevar a cabo los métodos; y similares. El término aproximadamente también abarca cantidades que difieren debido a diferentes condiciones de equilibrio para una composición resultante de una mezcla inicial particular. Ya sea modificadas o no por el término "aproximadamente", las reivindicaciones incluyen equivalentes a las cantidades.

Salvo que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "una" si y como se usa en este documento no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitante, de la descripción o reivindicación de un solo elemento al que se refiere el artículo. Más bien, el artículo "un" o "una" si y como se usa en este documento, pretende cubrir uno o más de dichos elementos, a menos que el texto indique expresamente lo contrario.

Esta invención es susceptible de variaciones considerables en su práctica. Por lo tanto, la descripción anterior no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitante de la invención a las ejemplificaciones particulares presentadas anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que es una salmuera acuosa libre de zinc que tiene una densidad de 1.71 kg/L (14.3 libras por galón) a 1.89 kg/L (15.8 libras por galón), y una temperatura de cristalización real de -6.7°C (20°F) o menos, cuya composición comprende agua, bromuro de calcio y bromuro de cesio.
- 5 2. Una composición como en la Reivindicación 1, que tiene una densidad de 1.75 kg/L (14.6 libras por galón) o más.
3. Una composición como en la Reivindicación 2, en donde las sales de bromuro inorgánico están en una cantidad total del 50 % en peso al 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
4. Una composición como en cualquiera de las Reivindicaciones 1-3, en donde el bromuro de calcio está en una cantidad del 45 % en peso al 60 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- 10 5. Una composición como en cualquiera de las Reivindicaciones 1-3, en donde el bromuro de cesio está en una cantidad de 3.0 % en peso a 15 % en peso con respecto al peso total de la composición.
6. Una composición como en cualquiera de las Reivindicaciones 1-3, en donde la composición tiene un pH en el intervalo de 2 a 10.
- 15 7. Una composición como en la Reivindicación 1, en donde la composición tiene una densidad de 1.75 kg/L (14.6 libras por galón) o más, y un valor de pH en el intervalo de 4 a 8.
8. Una composición como en cualquiera de las Reivindicaciones 1-7, en donde la composición tiene una temperatura de cristalización real de -9.4°C (15°F) o menos.
- 20 9. Un proceso para formar una composición de salmuera acuosa libre de zinc que tiene una densidad de 1.71 kg/L (14.3 libras por galón) a 1.89 kg/L (15.8 libras por galón), y una temperatura de cristalización real de -6.7°C (20°F) o menos, proceso que comprende combinar, en cualquier orden, componentes que comprenden agua, bromuro de calcio y bromuro de cesio.
10. Un proceso como en la Reivindicación 9, en donde la composición formada tiene una densidad de 1.75 kg/L (14.6 libras por galón) o más, y/o en donde las sales de bromuro inorgánico están en una cantidad total de 50 % en peso a 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 25 11. Un procedimiento como en la Reivindicación 9, en donde la composición formada tiene bromuro de calcio en una cantidad del 45 % en peso al 60 % en peso con respecto al peso total de la composición.
12. Un procedimiento como en la Reivindicación 9, en donde la composición formada tiene bromuro de cesio en una cantidad de 3.0 % en peso a 15 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- 30 13. Un proceso como en cualquiera de las Reivindicaciones 9-12 donde la composición formada tiene un pH, el proceso comprende además ajustar el pH a un valor en el rango de 2 a 10 mediante la adición de un óxido y/o hidróxido inorgánico, y/o agregando un ácido.
14. Un proceso como en cualquiera de las Reivindicaciones 9-13 que comprende además calentar durante y/o después de la combinación.
- 35 15. Un proceso como en cualquiera de las Reivindicaciones 9-13, en donde la composición formada tiene una temperatura de cristalización real de -9.4°C (15°F) o menos.
16. Un método de tratamiento de un pozo de sondeo, comprendiendo dicho método introducir en el pozo de sondeo un fluido que es una composición de la Reivindicación 1.
17. Un método como en la Reivindicación 16, en donde el fluido es un fluido de terminación, un fluido de perforación, un fluido de empaque o un fluido de reacondicionamiento.
- 40 18. Un método como en la Reivindicación 16, en donde el fluido es un fluido de terminación de aclarado.