

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 417**

51 Int. Cl.:

**C09K 8/05** (2006.01)

**C02F 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2015 PCT/US2015/041662**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16025137**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2015 E 15744840 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3180408**

54 Título: **Fluidos acuosos de pozos con densidad elevada**

30 Prioridad:

**13.08.2014 US 201462036912 P**

**15.01.2015 US 201562103668 P**

**26.06.2015 US 201562185171 P**

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

**04.06.2019**

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)**

**451 Florida Street**

**Baton Rouge, LA 70801-1765, US**

72 Inventor/es:

**NALEPA, CHRISTOPHER, J.;**

**LOUWEN, JACOBUS, N.;**

**LIU, YUNQI;**

**LAMBETH, GREGORY, H.;**

**GODAVARTHY, SRINIVASA, S. y**

**COPPOLA, KEVIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 715 417 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 pozos con densidad elevada

**Campo técnico**

Esta invención se refiere a salmueras acuosas con densidad elevada adecuadas para su uso también como fluidos.

**5 Antecedentes**

Los fluidos convencionales a base de salmuera acuosa, como bromuro de calcio, que pueden tener densidades de hasta aproximadamente 14,2 libras por galón (1,70 kg/l), se usan ampliamente en la producción de yacimientos petrolíferos como fluidos de terminación claros, fluidos de perforación, fluidos de consolidación, etc. Para algunos pozos, las presiones de fondo de pozo pueden alcanzar los 30.000 psi ( $2,1 \times 10^8$  Pa). Tales presiones altas ocurren en el fondo del pozo al menos en el Golfo de México, y las temperaturas en el fondo marino en el Golfo de México pueden alcanzar los 40 °F (4,4 °C). Como observación general, cada aumento de 10.000 libras por pulgada cuadrada ( $6,9 \times 10^7$  Pa) puede aumentar la temperatura de cristalización de una salmuera acuosa en aproximadamente diez grados Fahrenheit (aproximadamente 5,6 grados Celsius).

Los fluidos acuosos típicos a base de salmuera incluyen bromuro de calcio con 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 verdadera 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 verdadera 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, ya que se formarán precipitados en estas salmueras acuosas de bromuro de calcio de mayor densidad debido a sus temperaturas de cristalización verdaderas relativamente altas.

Las salmueras acuosas de bromuro de calcio que contienen cinc con densidad elevada, p. ej., aproximadamente 14,5 libras por galón (1,74 kg/l) o más, se obtienen fácilmente al combinar 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 generalmente son de aproximadamente 20 °F (-6,7 °C) o más bajas, lo que hace que estas salmueras que contienen zinc sean más adecuadas para el uso en el fondo de pozo. Sin embargo, la inclusión de zinc requiere una mayor información a las agencias gubernamentales por razones ambientales, lo que resulta en medidas de mitigación ambiental más costosas. Por ejemplo, el zinc está regulado como un contaminante prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). El documento WO2004/050557 desvela salmueras acuosas que comprende  $\text{CaBr}_2$  mezclado con  $\text{CaCl}_2$  y salmueras que comprenden mezclas de  $\text{CaBr}_2$  e hidratos de bromuro de calcio.

Por ende, existe la necesidad de desarrollar fluidos a base de salmuera acuosa con densidad elevada que estén exentos de zinc, y que tengan temperaturas de cristalización verdaderas que sean adecuadamente bajas para su uso en el fondo de pozo.

**Sumario de la invención**

Esta invención proporciona salmueras acuosas con densidad elevada y baja temperatura de cristalización que están exentas de zinc. Se ha descubierto, por ejemplo, que se puede preparar una salmuera acuosa exenta de zinc con densidad elevada a partir de una combinación de agua y una o más sales de bromuro inorgánicas, tales como bromuro de calcio, bromuro de manganeso ( $\text{MnBr}_2$ ), bromuro de estaño ( $\text{SnBr}_2$  o  $\text{SnBr}_4$ ), bromuro de bismuto y/o bromuro de indio; el bromuro de calcio se usa en combinación con una o más sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánicas y nitrato de manganeso (II); el bromuro de litio se usa en combinación con una sal de politungstato de metal alcalino; el bromuro de bismuto (III) se usa en combinación con una o más sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica; cuando el bromuro de litio está presente, el bromuro de calcio está ausente. Dichas salmueras pueden exhibir densidades de aproximadamente 15,0 ppg (1,78 kg/l) o más, y tienen temperaturas de cristalización de 20 °F (-6,7 °C) o menos, a menudo de 10 °F (-12,2 °C) o menos. Estas salmueras son adecuadas para su uso como fluidos de pozo, tales como fluidos de terminación, especialmente fluidos de terminación claros, fluidos de perforación, fluidos de consolidación, fluidos de reacondicionamiento, y otros fluidos que emplean salmueras acuosas, particularmente salmueras acuosas con densidad elevada. Las salmueras acuosas de esta invención son muy adecuadas para actividades de terminación en alta mar que involucran yacimientos petrolíferos de alta presión, tales como los campos petrolíferos y gasíferos ubicados en el Golfo de México.

Una realización de esta invención es una composición de salmuera acuosa exenta de zinc. La composición tiene una densidad de 14,3 libras por galón (1,71 kg/l) o más, y una temperatura de cristalización verdadera de 20 °F (-6,7 °C) o menos, preferentemente 10 °F (-12,2 °C) o menos, y comprende agua y una o más sales de bromuro inorgánicas, con la condición de que cuando está presente el bromuro de calcio, también está presente una o más sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica y nitrato de manganeso (II); con la condición de que cuando está presente el bromuro de bismuto (III), también está presente una o más sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica, con la condición de que cuando está presente el bromuro de litio, está ausente el bromuro de calcio, y con la condición de que para temperaturas de cristalización verdaderas de -12,2 °C (10 °F) o menos, cuando está presente bromuro de manganeso (II), también están presentes una o más sales inorgánicas solubles en agua. Asimismo se proporcionan procedimientos para formar estas composiciones de salmuera acuosa.

Estas y otras realizaciones y características de esta invención resultarán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

### Descripción detallada adicional de la invención

Como se usa a lo largo de este documento, la expresión "exento de zinc" significa que, a excepción de las impurezas adventicias, ni zinc ni los compuestos a base de zinc están presentes en, o introducidos en, las composiciones o procedimientos de esta invención. En general, hay aproximadamente 25 ppm o menos de zinc presente en las salmueras acuosas de esta invención.

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

La abreviatura "TCV" significa temperatura de cristalización verdadera (o punto de cristalización verdadera) como se usa a lo largo de este documento. La temperatura de cristalización verdadera es la temperatura a la cual el precipitado comienza a formarse en ausencia de sobreenfriamiento. Un método para determinar la temperatura de cristalización verdadera se describe en lo sucesivo.

Las expresiones "sal de bromuro inorgánica", "bromuro inorgánico" y "sal de bromuro" se usan indistintamente a lo largo de este documento.

Las soluciones que comprenden una o más sales de bromuro inorgánicas y nitrato de manganeso (II) o un politungstato soluble en agua son salmueras acuosas de la presente invención.

Debido a que las composiciones de la invención se pueden usar como fluidos de terminación claros, no son deseables los precipitados y/o la turbidez en las salmueras acuosas de la invención. Para ser adecuados para su uso como fluidos de pozo, las salmueras acuosas de la invención tienen escasa o ninguna formación de precipitados con el tiempo (p. ej., una semana) a temperatura y presión ambientes (p. ej., 17 a 25 °C y 14 a 15 psi) o a temperatura elevada (p. ej., 60 °C) y presión ambiente.

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

En la práctica de esta invención, las sales de bromuro inorgánicas se seleccionan entre bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), bromuro de indio (III) y mezclas de dos o más de estos; cuando se usa bromuro de calcio, también se usa una o más sales inorgánicas solubles en agua, y se selecciona entre una sal de bromuro inorgánica, nitrato de manganeso (II); cuando se usa bromuro de bismuto (III), también se usa una o más sales inorgánicas solubles en agua, y preferentemente se selecciona entre una sal de bromuro inorgánica. El bromuro de manganeso (II) se usa preferentemente en combinación con una o más sales inorgánicas solubles en agua, especialmente cuando se necesita una salmuera con una temperatura de cristalización verdadera de 10 °F (-12,2 °C) o menos; en realizaciones preferidas, la otra sal inorgánica se selecciona preferentemente entre una sal de bromuro inorgánica, nitrato de manganeso (II) y una sal de politungstato soluble en agua, más preferentemente bromuro inorgánico, cuyo bromuro inorgánico es preferentemente bromuro de calcio o una combinación de bromuro de calcio y una o más sales de bromuro inorgánicas. En algunas realizaciones, la sal de bromuro inorgánica es bromuro de litio en combinación con una sal de politungstato de metal alcalino. Las sales de bromuro inorgánicas preferidas cuando solo está presente una sal de bromuro incluyen bromuro de estaño (IV) y bromuro de indio (III), especialmente bromuro de estaño (IV). Cuando

se usan dos sales de bromuro, son preferentemente una combinación de bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II); cuando se usan tres sales de bromuro, son preferentemente una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de estaño (IV), o una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de bismuto (III).

5 En algunas realizaciones preferidas, la sal de bromuro inorgánica es bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos. En otras realizaciones preferidas, la sal de bromuro inorgánica es una combinación de bromuro de calcio y una o más sales de bromuro inorgánicas seleccionadas entre bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos. En otra realización preferida, la sal de bromuro inorgánica es una combinación de bromuro de bismuto (III) y una o más sales de bromuro inorgánicas seleccionadas entre bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos. En otra realización preferida, una sal de bromuro inorgánica está presente, y la sal de bromuro inorgánica es bromuro de estaño (IV) o bromuro de indio (III).

15 Cuando la otra sal inorgánica soluble en agua es una sal de politungstato soluble en agua, puede ser un politungstato de metal alcalino, un politungstato de metal alcalinotérreo, politungstato de manganeso y similares. Politungstatos de metales alcalinos incluyen politungstato de litio, metatungstato de litio, politungstato de sodio, metatungstato de sodio, politungstato de potasio, metatungstato de potasio y similares; los politungstatos de metales alcalinos preferidos incluyen metatungstato de sodio y metatungstato de potasio. Los politungstatos de metales alcalinotérreos incluyen politungstato de calcio, politungstato de magnesio y politungstato de estroncio; los politungstatos alcalinotérreos preferidos incluyen politungstato de calcio. El término "metatungstato" se refiere a menudo a una forma hidratada de una sal de politungstato.

25 Para la combinación de bromuro de litio con una sal de politungstato de metal alcalino, las sales de politungstato de metal alcalino incluyen politungstato de litio, metatungstato de litio, politungstato de sodio, metatungstato de sodio, politungstato de potasio, metatungstato de potasio y similares; los politungstatos de metales alcalinos preferidos incluyen metatungstato de litio y metatungstato de sodio.

Cuando las sales inorgánicas de la salmuera acuosa están compuestas solo por sales de bromuro inorgánicas, la cantidad total de sal(es) de bromuro inorgánica(s) en la salmuera acuosa se encuentra normalmente en el intervalo de 40 % en peso a 75 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Las cantidades totales preferidas de sal(es) de bromuro inorgánica(s) son de 45 % en peso a 75 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

30 En algunas realizaciones, la cantidad total de sal(es) de bromuro inorgánica(s) en la salmuera acuosa está preferentemente en el intervalo de 45 % en peso a 65 % en peso, más preferentemente 55 % en peso a 65 % en peso, con respecto al peso total de la composición, especialmente cuando se usan bromuro de calcio y otra sal de bromuro inorgánica, y la otra sal de bromuro inorgánica se selecciona entre bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III) y bromuro de indio (III).

35 En otras realizaciones, la cantidad total de sal(es) de bromuro inorgánica(s) en la salmuera acuosa está preferentemente en el intervalo de 55 a 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, especialmente cuando las sales de bromuro inorgánicas son bromuro de calcio y otras dos sales de bromuro inorgánicas, cuyas otras sales de bromuro inorgánicas son una combinación de bromuro de manganeso (II) y otro bromuro de metal seleccionado entre bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III) y bromuro de indio (III).

40 Cuando las sales inorgánicas de la salmuera acuosa están compuestas por una o más sales de bromuro inorgánicas y una o más sales inorgánicas solubles en agua, la cantidad total de sal(es) de bromuro inorgánica(s) en la salmuera acuosa está normalmente en el intervalo de 15 % en peso a 60 % en peso, preferentemente 20 % en peso a 55 % en peso, más preferentemente aproximadamente 25 % en peso a 55 % en peso, con respecto al peso total de la composición. La cantidad total de la(s) otra(s) sal(es) inorgánica(s) soluble(s) en agua varía, dependiendo de la identidad de la sal inorgánica. Para el nitrato de manganeso (II), la cantidad total en la salmuera acuosa está generalmente en el intervalo de 5 % a 75 %, a veces preferentemente 35 % a 70 % en peso, a veces preferentemente 10 % a 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición; para sales de politungstato solubles en agua, la cantidad total en la salmuera acuosa está normalmente en el intervalo de 5 % en peso a 40 % en peso, preferentemente de 10 % en peso a 35 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

50 La cantidad total de sales inorgánicas en una salmuera acuosa compuesta por una o más sales de bromuro inorgánicas y una o más sales inorgánicas solubles en agua está en el intervalo de 60 % a 85 % en peso, a veces preferentemente en el intervalo de 65 % en peso a 85 % en peso, con respecto al peso total de la composición cuando la otra sal inorgánica soluble en agua es nitrato de manganeso (II). Cuando la otra sal inorgánica soluble en agua es un politungstato soluble en agua, la cantidad total de sales inorgánicas en una salmuera acuosa compuesta por una o más sales de bromuro inorgánicas y una o más sales inorgánicas solubles en agua está en el intervalo de 55 % en peso a 75 % en peso, preferentemente en el intervalo de 55 % a 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones de la invención tienen densidades de 14,3 libras por galón (1,71 kg/l) o más. Preferentemente, las composiciones tienen densidades de 14,6 ppg (1,75 kg/l) o más. En algunas realizaciones, las composiciones tienen preferentemente densidades de 14,8 ppg (1,77 kg/l) o más, o preferentemente de 15,0 ppg (1,80 kg/L) o más, o más preferentemente de 15,1 ppg (1,81 kg/l) o más. En otras realizaciones, especialmente cuando la sal de bromuro inorgánica es bromuro de calcio y una o más sales de bromuro inorgánicas seleccionadas entre bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III) o bromuro de indio (III), las composiciones preferentemente tienen densidades de 16,0 ppg (1,92 kg/l) o más.

Los intervalos de densidad para las composiciones de esta invención son preferentemente de 14,3 ppg (1,71 kg/l) a 19,0 ppg (2,28 kg/l), más preferentemente de 14,6 ppg (1,75 kg/l) a 18,0 ppg (2,16 kg/l). En algunas realizaciones, las densidades preferidas son de 14,8 ppg (1,77 kg/l) a 16,0 ppg (1,92 kg/l), más preferentemente de 15,0 ppg (1,80 kg/l) a 16,0 ppg (1,92 kg/l), y aún más preferentemente de 15,1 ppg (1,81 kg/l) a 15,6 ppg (1,87 kg/l). En otras realizaciones, las densidades preferidas son de 14,6 ppg (1,75 kg/l) a 15,0 ppg (1,80 kg/l), más preferentemente de 14,6 a 14,8 ppg (1,77 kg/l). En otras realizaciones, las densidades preferidas son de 15,0 ppg (1,80 kg/l) a 18,0 ppg (2,16 kg/l), más preferentemente de 15,5 ppg (1,86 kg/l) a 17,75 ppg (2,13 kg/l). En otras realizaciones, especialmente cuando la sal de bromuro inorgánica es bromuro de calcio y otra sal de bromuro inorgánica seleccionada entre bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III) o bromuro de indio (III), las densidades preferidas son 16,0 ppg (1,92 kg/l) a 17,5 ppg (2,10 kg/l), más preferentemente de 16,2 ppg (1,94 kg/l) a 17,2 ppg (2,06 kg/l). En otra realización, especialmente cuando la sal de bromuro inorgánico es bromuro de calcio y nitrato de manganeso (II) es la otra sal inorgánica soluble en agua, las densidades preferidas son de 14,5 ppg (1,74 kg/l) a 16,0 ppg (1,92 kg/l). En otra realización, las densidades preferidas son de 14,5 ppg (1,74 kg/l) a 17,5 ppg (2,10 kg/l), más preferentemente de 14,5 ppg (1,74 kg/l) a 16,5 ppg (1,98 kg/l), especialmente cuando la sal de bromuro inorgánica es bromuro de calcio o bromuro de manganeso (II) y la otra sal inorgánica soluble en agua es una sal de politungstato soluble en agua, o cuando la sal de bromuro inorgánica es bromuro de litio en combinación con una sal de politungstato de metal alcalino.

Para las composiciones de la invención, las temperaturas de cristalización verdaderas son generalmente de 20 °F (-6,7 °C) o menos, preferentemente de 10 °F (-12,2 °C) o menos, más preferentemente de 8 °F (-13,3 °C) o menos, y aún más preferentemente de 7,5 °F (-13,6 °C) o menos.

Las composiciones de salmuera acuosa de la invención tienen normalmente valores de pH en el intervalo de 0 a 7; los valores más preferidos son pH en el intervalo de 1 a 6; aún más preferidos son los valores de pH en el intervalo de 1,5 a 5, especialmente de 2,5 a 5. Aún más preferidos son los valores de pH en el intervalo de 3 a 4.

Como se sabe 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. El glicerol y el ácido fórmico son aditivos opcionales preferidos.

En algunas composiciones de salmuera acuosa exentas de zinc de la invención, solo el agua, las sales de bromuro inorgánicas, una o más sales inorgánicas solubles en agua y las especies derivadas de estos componentes están presentes en la composición; en algunas de estas realizaciones preferidas, una de las sales de bromuro inorgánicas es bromuro de calcio. En algunas de estas realizaciones preferidas, las otras sales inorgánicas solubles en agua se seleccionan entre nitrato de manganeso (II), y una sal de politungstato soluble en agua, y más preferentemente, una de las sales de bromuro inorgánico es bromuro de calcio.

En otras composiciones de salmuera acuosa exentas de zinc preferidas de la invención, solo el agua, las sales de bromuro inorgánicas y las especies derivadas de estos componentes están presentes en la composición; en algunas de estas realizaciones preferidas, una de las sales de bromuro inorgánico es bromuro de calcio. En otras composiciones preferidas de salmuera acuosa exentas de zinc de la invención, solo el agua, el bromuro de estaño (IV) y las especies derivadas de estos componentes están presentes en la composición.

Las composiciones preferidas de esta invención incluyen salmueras acuosas exentas de zinc que comprenden agua; bromuro de calcio; y una o más sales de bromuro inorgánicas, preferentemente seleccionadas entre bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), bromuro de indio (III), y mezclas de dos o más de estas; en las que la composición tiene una densidad de 14,3 ppg (1,71 kg/l) o más, preferentemente de 14,6 ppg (1,75 kg/l) o más, más preferentemente de 15,0 ppg (1,80 kg/l) o más; y una temperatura de cristalización verdadera de 20 °F (-6,7 °C) o menos, preferentemente de 10 °F (-12,2 °C) o menos, más preferentemente de 8 °F (-13,3 °C) o menos. En estas composiciones que contienen bromuro de calcio, la(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s) distintas del bromuro de calcio está(n) preferentemente en una cantidad de 3,0 % en peso a 40 % en peso, con respecto al peso total de la composición; preferentemente, estas composiciones que contienen bromuro de calcio tienen un pH en el intervalo de 0 a 8, más preferentemente de 1 a 7.

Las composiciones preferidas adicionales de esta invención incluyen salmueras acuosas exentas de zinc que comprenden agua y una sal de bromuro inorgánica seleccionada entre bromuro de estaño (IV) y bromuro de indio

## ES 2 715 417 T3

(III); más preferentemente bromuro de estaño (IV); en la que la composición tiene una densidad de 15,0 ppg (1,80 kg/l) o más, preferentemente de 16,0 ppg (1,92 kg/l) o más, más preferentemente de 18,0 ppg (2,16 kg/l) o más.

5 En una realización preferida, las sales de bromuro inorgánicas son bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II), y la composición tiene una densidad de 14,6 ppg (1,75 kg/l) o más y una temperatura de cristalización verdadera a presión atmosférica de 20 °F (-6,7 °C) o menos, preferentemente de 10 °F (-12,2 °C) o menos. Particularmente preferidas son las composiciones que contienen bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II) que tienen densidades de 5 lb/gal (1,8 kg/l) o más, y temperaturas de cristalización verdaderas a presión atmosférica de 8 °F (-13,3 °C) o menos. Preferentemente, estas composiciones que contienen bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II) tienen valores de pH en el intervalo de 2,5 a 5, más preferentemente de 3 a 4.

10 En algunas realizaciones preferidas, las sales de bromuro inorgánicas son bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II) en combinación con otra sal de bromuro inorgánica seleccionada entre bromuro de estaño (IV), bromuro de estaño (II), bromuro de bismuto (III) y bromuro de indio (III).

15 En otra realización preferida, las sales de bromuro inorgánicas son bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de estaño (IV), y la composición tiene una densidad de 15,0 ppg (1,80 kg/l) o más. Las composiciones particularmente preferidas que contienen bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de estaño (IV) como las sales de bromuro inorgánicas tienen densidades de 16,0 ppg (1,92 kg/l) o más, más preferentemente densidades de 16,5 ppg (1,98 kg/l) o más.

20 En otra realización preferida, las sales de bromuro inorgánicas son bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de bismuto (III), y la composición tiene una densidad de 16,0 ppg (1,92 kg/l) o más. Las composiciones particularmente preferidas que contienen bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de bismuto (III) como las sales de bromuro inorgánicas tienen densidades de 16,3 ppg (1,95 kg/l) o más.

En otra realización preferida, la sal de bromuro inorgánica es bromuro de calcio, y está presente nitrato de manganeso (II); preferentemente, la composición tiene una densidad de 14,5 ppg (1,74 kg/l) o más, más preferentemente de 14,8 ppg (1,77 kg/l) o más.

25 En otra realización preferida, la sal de bromuro inorgánica es bromuro de calcio o bromuro de manganeso (II), y está presente un politungstato soluble en agua, preferentemente un politungstato de metal alcalino, más preferentemente metatungstato de sodio; más preferentemente, la composición tiene una densidad de 14,5 ppg (1,74 kg/l) o más, más preferentemente de 14,8 ppg (1,77 kg/l) o más.

30 En una realización preferida adicional, la sal de bromuro inorgánica es bromuro de litio en combinación con una sal de politungstato de metal alcalino; más preferentemente, la sal de politungstato de metal alcalino es metatungstato de litio o metatungstato de sodio; más preferentemente, la composición tiene una densidad de 14,5 ppg (1,74 kg/l) o más, más preferentemente de 14,8 ppg (1,77 kg/l) o más.

35 Las salmueras acuosas exentas de zinc que tienen una densidad de 14,3 libras por galón (1,71 kg/l) o más y una temperatura de cristalización verdadera de 20 °F (-6,7 °C) o menos se forman mediante procedimientos que comprenden la combinación, en cualquier orden, componentes que comprenden agua y una o más sales de bromuro inorgánicas, con la condición de que cuando está presente el bromuro de calcio, también está presente una o más sales inorgánicas solubles en agua, y preferentemente se selecciona entre una sal de bromuro inorgánico, nitrato de manganeso (II); con la condición de que cuando el bromuro de litio está presente, el bromuro de calcio está ausente; con la condición de que cuando está presente el bromuro de bismuto (III), también están presentes una o más sales inorgánicas solubles en agua; y con la condición de que, para una temperatura de cristalización verdadera de 10 °F o menos, cuando está presente el bromuro de manganeso (II), también están presentes una o más sales inorgánicas solubles en agua.

45 La(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s) incluyen bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), bromuro de indio (III) y mezclas de dos o más de estos. Cuando se usa bromuro de calcio, también se usa una o más sales inorgánicas solubles en agua, seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica, nitrato de manganeso (II). Cuando se usa bromuro de bismuto (III), también se usa una o más sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica. Cuando se usa bromuro de litio, también se usa una sal de politungstato de metal alcalino. El bromuro de manganeso (II) se usa preferentemente en combinación con una o más sales inorgánicas solubles en agua, especialmente cuando se necesita una salmuera con una temperatura de cristalización verdadera de 10 °F (-12,2 °C) o menos; en realizaciones preferidas, la otra sal inorgánica es un bromuro inorgánico, nitrato de manganeso (II) o una sal de politungstato soluble en agua; el bromuro inorgánico es preferentemente bromuro de calcio o una combinación de bromuro de calcio y una o más sales de bromuro inorgánicas. Cuando se usa una sal de bromuro inorgánica, es preferentemente bromuro de estaño (IV) o bromuro de indio (III), más preferentemente bromuro de estaño (IV). El bromuro de manganeso (II) se prefiere como una sal de bromuro inorgánica para usar con bromuro

de calcio, especialmente cuando están presentes bromuro de calcio y otra sal de bromuro; cuando se usan dos sales de bromuro con bromuro de calcio, son preferentemente una combinación de bromuro de manganeso (II) y bromuro de estaño (IV), o una combinación de bromuro de manganeso (II) y bromuro de bismuto (III).

5 La combinación del agua y sal(es) de bromuro inorgánica(s) y, cuando se usan, otras sales inorgánicas solubles en agua pueden realizarse de cualquier manera usada para mezclar sales inorgánicas y agua. Normalmente y preferentemente, las soluciones concentradas de las sales inorgánicas se pueden mezclar con la adición o eliminación de agua para proporcionar la composición deseada. Alternativamente, la(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s) se agrega(n) al agua. Cuando hay dos o más sales de bromuro inorgánicas, las sales de bromuro inorgánicas pueden mezclarse con una porción de agua antes de combinarse entre sí y, si es necesario, más agua.

10 Cuando se cosuministran los componentes o mezclas de los mismos, no hay ningún requisito de que los suministros sean completamente coextensivos en el tiempo, y cada suministro puede ser interrumpido en uno o más momentos durante el cosuministro. Otra forma preferida de operar cuando hay dos o más sales de bromuro inorgánicas es introducir una o más de las sales de bromuro inorgánicas como un sólido en una solución acuosa preformada de la(s) otra(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s). Se puede usar una combinación de métodos como se desee.

15 Una o más de las sales de bromuro inorgánicas se pueden formar durante el procedimiento. La formación de una sal de bromuro inorgánica durante el procedimiento se puede usar para formar una porción o la totalidad de la sal de bromuro inorgánica. Cuando se forma una sal de bromuro inorgánica durante el procedimiento, puede formarse en agua antes de que se introduzca parte o la totalidad de cualquier otro bromuro inorgánico, o, preferentemente, en una solución acuosa del(los) otro(s) bromuro(s) inorgánico(s).

20 Se puede formar una sal de bromuro inorgánico durante el procedimiento de varias maneras. En algunas realizaciones, se puede formar una sal de bromuro inorgánico a partir del metal en forma elemental y bromo elemental (Br<sub>2</sub>), especialmente cuando el metal es calcio, manganeso, estaño, bismuto y/o indio. Por ejemplo, el metal de manganeso y el bromo elemental se pueden usar para formar bromuro de manganeso (II). En otras realizaciones, se puede formar una sal de bromuro inorgánica a partir de un óxido y/o hidróxido inorgánico y una

25 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 procedimiento incluyen uno o más de óxido y/o hidróxido de calcio, óxidos y/o hidróxidos de manganeso, óxido y/o hidróxido de estaño (II), óxido y/o hidróxido de estaño (IV), óxido y/o hidróxido de bismuto (III), óxido y/o hidróxido de indio (III), o mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. Los óxidos e hidróxidos inorgánicos preferidos incluyen uno o más óxidos y/o hidróxidos de manganeso, óxido y/o hidróxido de estaño (IV), y óxido y/o hidróxido de bismuto (III). De los óxidos y/o hidróxidos de manganeso, los más preferidos son óxido de manganeso (II), hidróxido de manganeso (II) y mezclas de los mismos; incluso más preferido es el óxido de manganeso (II).

30

Cuando se usan uno o más óxidos y/o hidróxidos inorgánicos, la fuente de bromuro para formar un bromuro inorgánico durante el procedimiento es bromuro de hidrógeno, bromo o una mezcla de los mismos. Preferentemente, 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 100 % de bromuro de hidrógeno hasta 100 % de Br<sub>2</sub>, o en cualquier proporción relativa entre ellos. Por conveniencia, puede ser preferible emplear una mezcla en la que esté presente

35 bromuro de hidrógeno. Cuando se usa bromo (bromo elemental, Br<sub>2</sub>), ya sea solo o en mezcla con bromuro de hidrógeno, también está presente un agente reductor, y normalmente es metanol, etanol, ácido fórmico, hidrazina.

40

Para la combinación de bromuro de litio y una sal de politungstato de metal alcalino, el bromuro de litio se puede preparar por cualquiera de los métodos descritos anteriormente, que incluyen metal de litio y bromo elemental, y de óxido y/o hidróxido de litio y una fuente de bromuro (normalmente bromuro de hidrógeno o bromo elemental).

45 En algunos procedimientos preferidos, la sal de bromuro inorgánica es bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos. En otros procedimientos preferidos, la sal de bromuro inorgánica es una combinación de bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos. En otra realización preferida, se usa una combinación de bromuro de bismuto

50 (III) y bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos. En otra realización, solo se usa una sal de bromuro inorgánico, y la sal de bromuro inorgánica es bromuro de estaño (IV) o bromuro de indio (III).

Cuando se usa una sal de bromuro inorgánica para formar una salmuera acuosa exenta de zinc de la invención, el bromuro inorgánico está normalmente en una cantidad en el intervalo de 40 % en peso a 75 % en peso, preferentemente de 45 % en peso a 75 % en peso, con respecto al peso total de la composición de salmuera acuosa que se está formando. Cuando hay dos o más sales de bromuro inorgánicas, este intervalo se refiere al peso combinado de todas las sales de bromuro inorgánicas. Cuando la composición contiene bromuro de calcio, las

55

cantidades preferidas de sales de bromuro inorgánicas distintas del bromuro de calcio en la salmuera acuosa son de 5 % en peso a 35 % en peso; más preferentemente de 6 % en peso a 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

5 Cuando se usa un bromuro inorgánico y una o más sales inorgánicas solubles en agua para formar una salmuera acuosa exenta de zinc de la invención, especialmente nitrato de manganeso (II) o una sal de politungstato soluble en agua, el bromuro inorgánico es normalmente de 15 % en peso a 60 % en peso, preferentemente de 20 % a 55 % en peso, más preferentemente de 25 % a aproximadamente 55 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Cuando la otra sal inorgánica soluble en agua es nitrato de manganeso (II), el nitrato de manganeso (II) está generalmente en el intervalo de 5 % a 75 % en peso, a veces preferentemente de 35 % a 70 % en peso, a veces preferentemente de 10 % en peso a 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Cuando la otra sal inorgánica soluble en agua es una sal de politungstato soluble en agua, la sal de politungstato está generalmente en el intervalo de 5 % a 40 % en peso, preferentemente de 10 % a 35 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

15 Cuando se forma una sal de bromuro inorgánica durante el procedimiento, la cantidad de esa sal de bromuro inorgánica se calcula como si se hubiera agregado la sal de bromuro inorgánica. Las cantidades de sal de bromuro inorgánica variarán, dependiendo en cierta medida de la cantidad(s) de otro(s) bromuro(s) inorgánica(s), porque se necesita menos sal de bromuro inorgánica para alcanzar un valor de densidad particular a medida que la cantidad de otra(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s) aumenta.

20 En algunas realizaciones, cuando se forma una salmuera acuosa exenta de zinc de la invención, la cantidad de sal de bromuro inorgánica en la salmuera acuosa está preferentemente en el intervalo de 45 % en peso a 65 % en peso, más preferentemente de 55 % en peso a 65 % en peso, con respecto al peso total de la composición, especialmente cuando se usan bromuro de calcio y otra sal de bromuro inorgánica, y la otra sal de bromuro inorgánica se selecciona entre bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), y bromuro de indio (III).

25 En otras realizaciones, cuando se forma una salmuera acuosa exenta de zinc de la invención, la cantidad de sal de bromuro inorgánica en la salmuera acuosa está preferentemente en el intervalo de 55 a 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, especialmente cuando las sales de bromuro inorgánicas son bromuro de calcio y otras dos sales de bromuro inorgánico, que son una combinación de bromuro de manganeso (II) y otro bromuro metálico seleccionado entre bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III) y bromuro de indio (III).

30 La cantidad de agua y/o la(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s) y/u otra(s) sal(es) inorgánica(s) soluble(s) en agua usada(s) para formar las salmueras acuosas de la invención se puede ajustar para alcanzar la densidad deseada. La eliminación de agua, por ejemplo calentando y/o aplicando un vacío, puede emplearse para alcanzar la densidad deseada para la composición de salmuera acuosa exenta de zinc.

35 La salmuera acuosa exenta de zinc se puede calentar durante la combinación de los componentes y/o después de que los componentes se combinen, para asegurar la disolución de los componentes. En esta etapa de calentamiento opcional, la mezcla que se forma durante el procedimiento y/o la salmuera acuosa formada por el procedimiento se calienta a una temperatura de 40 °C o superior para formar una solución calentada. Las temperaturas elevadas pueden aumentar la velocidad de disolución de la(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s). Tales temperaturas elevadas para calentar la salmuera acuosa están normalmente en el intervalo de 40 °C hasta el punto de ebullición de la mezcla, preferentemente de 45 °C a 100 °C, más preferentemente de 50 °C a 95 °C y aún más preferentemente de 60 °C a 95 °C. En algunas realizaciones, se prefiere operar bajo una presión incrementada, normalmente de 20 psi a 40 psi (1,4x10<sup>5</sup> a 2,77x10<sup>5</sup> Pa), debido a que se pueden alcanzar temperaturas más altas. Al enfriar la salmuera acuosa a temperatura ambiente (normalmente de 15 °C a 25 °C, a menudo de 17 °C a 23 °C), la(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s) permanece(n) generalmente disuelta(s).

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

50 Para el ajuste del pH, se pueden usar óxidos e hidróxidos inorgánicos adecuados que incluyen óxidos e hidróxidos de manganeso (II), estaño (II), estaño (IV), bismuto (III), indio (III), metales alcalinos, incluyendo litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos, incluidos calcio y magnesio, y mezclas de cualquiera de estos óxidos y/o hidróxidos. Los óxidos e hidróxidos inorgánicos preferidos incluyen los de manganeso, estaño, calcio y sodio. En algunas realizaciones preferidas, el(los) óxido(s) y/o hidróxido(s) inorgánico(s) tiene(n) 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 el precipitado se ha eliminado, p. ej., por filtración, la formación de precipitados adicionales generalmente no ocurre.

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, pueden emplearse mezclas de dos o más ácidos. El bromuro de hidrógeno es un ácido preferido y se puede usar en forma gaseosa o, preferentemente, como una solución acuosa.

Cualquier aditivo opcional que se incluya en las salmueras acuosas se puede introducir en cualquiera de las formas en que se introducen las sales de bromuro inorgánicas, o de cualquier otra manera conveniente.

Bajo condiciones de almacenamiento, las salmueras acuosas que tienen una densidad de 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, preferentemente bromuro de hidrógeno, generalmente a un valor en el intervalo de 1 a 7, más preferentemente de 1 a 6; aún más preferentemente de 2,5 a 5.

En ocasiones se forman pequeñas cantidades de precipitados finos en composiciones de salmuera acuosa de la invención que tienen un pH de 3,5 o superior, y en las cuales las sales de bromuro inorgánicas son bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II). En particular, se ha descubierto que disminuir el pH de las composiciones de salmuera acuosa puede minimizar o prevenir la formación de precipitados adicionales en la salmuera acuosa. En tales casos, el pH se puede ajustar como se ha descrito anteriormente.

En algunas realizaciones de esta invención, se prefiere la presencia de glicerol y/o ácido fórmico en la composición. El glicerol se puede introducir en cualquier momento durante el procedimiento de la invención por cualquier método conveniente para combinar el glicerol y/o el ácido fórmico con los componentes del procedimiento. Un método preferido para la inclusión de glicerol y/o ácido fórmico es mediante la adición de glicerol y/o ácido fórmico a la salmuera acuosa. Cuando está presente, la cantidad de glicerol es preferentemente de 3 % a 15 % en peso, más preferentemente de 5 % a 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición. La cantidad de ácido fórmico, cuando está presente, es normalmente de 500 ppm a 5.000 ppm, preferentemente de 750 ppm a 3.000 ppm, más preferentemente de 1.000 ppm a 2.500 ppm, con respecto al peso total de la composición. Se ha observado que la presencia de glicerol en salmueras acuosas que contienen manganeso de la invención puede prevenir o minimizar la precipitación en las salmueras acuosas, especialmente a valores de pH de 3,5 o superiores.

En algunos procedimientos preferidos de esta invención, solo el agua, una o más sales de bromuro inorgánicas y una o más sales inorgánicas solubles en agua se combinan para formar las salmueras acuosas exentas de zinc de esta invención. En algunas de estas realizaciones preferidas, las otras sales inorgánicas solubles en agua se seleccionan entre nitrato de manganeso (II) y una sal de politungstato soluble en agua.

En algunos procedimientos preferidos de esta invención, solo el agua, una o más sales de bromuro inorgánicas, uno o más óxidos y/o hidróxidos inorgánicos, y/o bromuro de hidrógeno y/o bromo se combinan para formar las salmueras acuosas exentas de zinc de esta invención.

Los procedimientos preferidos de esta invención comprenden la combinación, en cualquier orden, de componentes que comprenden agua y una o más sales de bromuro inorgánicas, preferentemente seleccionadas entre el grupo que consiste en bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), bromuro de indio (III) y mezclas de dos o más de estos; cuando está presente bromuro de calcio, también están presentes una o más sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica, nitrato de manganeso (II). Cuando está presente bromuro de bismuto (III), también está presente una o más sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica. El bromuro de litio se usa en combinación con una o más sales de politungstato de metal alcalino. El bromuro de manganeso (II) se usa preferentemente en combinación con una o más de otras sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica, nitrato de manganeso (II) y una sal de politungstato soluble en agua; en realizaciones preferidas, la otra sal inorgánica es un bromuro, y es bromuro de calcio o una combinación de bromuro de calcio y una o más sales de bromuro inorgánica. Cuando solo está presente una sal de bromuro, las sales de bromuro inorgánicas preferidas incluyen bromuro de estaño (IV) y bromuro de indio (III), especialmente bromuro de estaño (IV). Cuando se usan dos sales de bromuro, son preferentemente una combinación de bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II); cuando se usan tres sales de bromuro, preferentemente son una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de estaño (IV), o una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de bismuto (III).

La composición formada tiene una densidad de 14,3 ppg (1,71 kg/l) o más, preferentemente de 14,6 ppg (1,75 kg/l) o más; y una temperatura de cristalización verdadera de 20 °F (-6,7 °C) o menos, preferentemente de 10 °F (-12,2 °C) o menos. Una salmuera acuosa en la que la única sal es bromuro de manganeso (II) a una densidad de 15,0 ppg (1,80 kg/l) tiene una temperatura de cristalización verdadera de -10,3 °C. En algunas realizaciones, las

composiciones formadas tienen preferentemente densidades de 14,8 ppg (1,77 kg/l) o más, o preferentemente de 15,0 ppg (1,80 kg/l) o más, o más preferentemente de 15,1 ppg (1,81 kg/l) o más. En otras realizaciones, especialmente cuando las sales de bromuro inorgánico son bromuro de calcio y otro bromuro inorgánico seleccionado entre bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III) o bromuro de indio (III), las composiciones

5 tienen preferentemente densidades de 16,0 ppg (1,92 kg/l) o más. Cuando se combina con bromuro de calcio, la otra sal de bromuro inorgánica está generalmente en una cantidad de 3,0 % en peso a 45 % en peso, preferentemente de 5 % en peso a 40 % en peso; más preferentemente de 6 % a 35 % en peso, con respecto al peso total de la composición formada. Cuando se usa bromuro de calcio en combinación con nitrato de manganeso (II), el nitrato de manganeso (II) está generalmente en el intervalo de 30 % a 75 % en peso, a veces preferentemente de 35 % a 70 %

10 en peso, a veces preferentemente de 10 % en peso a 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición formada. Cuando se usa bromuro de calcio o bromuro de manganeso (II) en combinación con una sal de politungstato soluble en agua, la sal de politungstato soluble en agua está normalmente en el intervalo de 5 % a 40 % en peso, preferentemente de 10 % a 35 % en peso, con respecto al peso total de la composición formada. Cuando se usa una combinación de bromuro de litio y una o más sales de politungstato de metal alcalino, la sal de politungstato de metal alcalino está generalmente en el intervalo de 5 % a 40 % en peso, preferentemente de 10 % a 35 % en peso, con respecto al peso total de la composición formada.

En algunos procedimientos preferidos, el agua, la(s) sal(es) de bromuro inorgánica(s) y, cuando se usan, una o más sales inorgánicas solubles en agua se combinan para formar una solución acuosa. En otros procedimientos preferidos, se forman una o más sales de bromuro inorgánicas durante el procedimiento a partir de bromuro de hidrógeno y/o bromo y un óxido y/o hidróxido inorgánico. El óxido y/o hidróxido inorgánico se selecciona preferentemente entre óxidos y/o hidróxidos de calcio, manganeso (II), estaño (II), estaño (IV), bismuto (III), indio (III) y mezclas de dos o más de los anteriores. Cuando se usan óxidos y/o hidróxidos de calcio, también se incluyen una o más sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánico, nitrato de manganeso (II), y una sal de politungstato soluble en agua. Cuando se usan óxidos y/o hidróxidos de manganeso, se usan preferentemente en combinación con una o más de otras sales inorgánicas solubles en agua, preferentemente seleccionadas entre una sal de bromuro inorgánica, nitrato de manganeso (II) y una sal de politungstato soluble en agua. Para bromuro de litio en combinación con una sal de politungstato soluble en agua, se puede formar bromuro de litio a partir de óxido y/o hidróxido de litio con bromuro de hidrógeno y/o bromo.

Las combinaciones preferidas de óxidos y/o hidróxidos inorgánicos son óxidos y/o hidróxidos de manganeso (II), estaño (II), estaño (IV), indio (III) y/o bismuto (III), en combinación con bromuro de calcio u óxidos y/o hidróxidos de calcio. También se prefieren como óxidos y/o hidróxidos inorgánicos las combinaciones de bromuro de calcio u óxidos y/o hidróxidos de calcio con óxidos y/o hidróxidos de manganeso (II); y/o estaño (IV); combinaciones de bromuro de calcio u óxidos y/o hidróxidos de calcio con óxidos y/o hidróxidos de manganeso (II) y óxidos y/o hidróxidos de estaño (IV), o una combinación de bromuro de calcio con óxidos y/o hidróxidos de bromuro de manganeso (II), y óxidos y/o hidróxidos de bromuro de bismuto (III). Cuando solo está presente una sal de bromuro inorgánica, los óxidos y/o hidróxidos inorgánicos preferidos son óxidos y/o hidróxidos de estaño (IV), y óxidos y/o hidróxidos de indio (III), especialmente óxidos y/o hidróxidos de estaño (IV).

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

Estos procedimientos preferidos pueden comprender además ajustar el pH a un valor en el intervalo de 1 a 7 mediante la adición de un ácido y/o un óxido y/o hidróxido inorgánico a la composición de salmuera acuosa; preferentemente, el óxido y/o hidróxido inorgánico es un óxido y/o hidróxido de calcio, manganeso (II) o estaño (IV), bismuto (III), indio (III), o mezclas de dos cualquiera o más de estos. Los intervalos de pH preferidos son los que se han descrito anteriormente.

El manganeso de origen natural está presente en los nódulos de manganeso, más precisamente llamados nódulos polimetálicos, en el lecho marino. Estos nódulos se forman en los océanos de todo el mundo y los metales más abundantes en estos nódulos son el manganeso y el hierro.

Los siguientes ejemplos se presentan con fines ilustrativos y no tienen por objeto imponer limitaciones en el alcance de esta invención.

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

Las determinaciones de la temperatura de cristalización verdadera en los Ejemplos se determinaron mediante uno de los dos procedimientos descritos en este caso.

**Procedimiento clásico.** Un tubo de vidrio con camisa que contiene 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 del primer

crystal en aparecer esperado (TPCA), la muestra se enfrió a una velocidad de aproximadamente 0,5 °C/min o un incremento de temperatura menor hasta que se observe la TCV (temperatura de cristalización verdadera). La temperatura TPCA se registró a la temperatura más baja alcanzada antes de la precipitación, y la TCV se registró a la temperatura más alta alcanzada inmediatamente después de que comenzara la precipitación. La muestra se retiró del baño de recirculación y se calentó; cuando todo el precipitado había desaparecido, se registró la temperatura del último cristal en disolver (TUCD). Cada determinación se realizó con un cristal simiente de sílice ( $\leq 50 \mu\text{m}$ , -0,03 g) en la muestra.

**Procedimiento del instrumento.** Se colocó una taza de muestra que contenía 0,25 ml de la muestra en un analizador de laboratorio Cloud, Pour y Freeze Point (modelo n.º 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

Las mediciones de la temperatura de cristalización verdadera (TCV) se realizaron 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  $\text{CaBr}_2$  con una densidad de 14,2 ppg (1,70 kg/l). A una muestra se le añadió más  $\text{CaBr}_2$  (4,32 g); a la otra muestra, se agregó  $\text{ZnBr}_2$  (3,19 g). Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

### EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se prepararon dos muestras a partir de 40,0 g de una solución acuosa de  $\text{CaBr}_2$  con una densidad de 12,8 ppg (1,53 kg/l). A una muestra se le añadió más  $\text{CaBr}_2$  (13,18 g); a la otra muestra, se agregó  $\text{ZnBr}_2$  (11,90 g). Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

### EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se preparó una serie de muestras a partir de 50,0 g de una solución acuosa de  $\text{CaBr}_2$  con una densidad de 14,2 ppg (1,70 kg/l). Las sales de  $\text{LiBr}$  (4,18 g),  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7,01 g) y  $\text{BaBr}_2$  (2,21 g) se añadieron a soluciones de  $\text{CaBr}_2$  distintas. Las pruebas de las muestras que contienen estroncio y que contienen bario se suspendieron debido a problemas de solubilidad y densidad.

Se preparó otra serie de muestras, a partir de 40,0 g de una solución acuosa de  $\text{CaBr}_2$  con una densidad de 12,8 ppg (1,53 kg/l). Las sales de  $\text{LiBr}$  (15,18 g) y  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se agregaron a las soluciones de  $\text{CaBr}_2$  distintas. La prueba de la muestra que contenía magnesio se suspendió debido a problemas de solubilidad y densidad. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

**TABLA 1**

Ej. comp.	Ensayo	Bromuros inorgánicos	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro sin $\text{CaBr}_2$	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro total	Densidad	TCV <sup>b</sup>
1	a	$\text{CaBr}_2$	ninguna	56,3 % en peso	14,76 ppg (1,769 kg/l)	35,6 °F (2,0 °C)
	b	$\text{CaBr}_2$	ninguna	56,0 % en peso	14,68 ppg (1,759 kg/l)	32,9 °F (0,5 °C)
	c	$\text{CaBr}_2$	ninguna	55,4 % en peso	14,58 ppg (1,747 kg/l)	24,8 °F (4,0 °C)
2	a	$\text{CaBr}_2$	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	$\text{CaBr}_2$	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)

Ej. comp.	Ensayo	Bromuros inorgánicos	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro sin CaBr <sub>2</sub>	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro total	Densidad	TCV <sup>b</sup>
4	a	CaBr <sub>2</sub> , LiBr	7,7 % en peso	56,8 % en peso	14,55 ppg (1,743 kg/l)	33,8 °F (1,0 °C)
	b	CaBr <sub>2</sub> , LiBr	27,5 % en peso	66,1 % en peso	14,60 ppg (1,749 kg/l)	39,2 °F (4,0 °C)
<sup>a</sup> Con respecto al peso total de la solución						
<sup>b</sup> Temperatura de cristalización verdadera, determinada por el procedimiento clásico.						

#### EJEMPLO 1

Se preparó una muestra a partir de 50,0 g de una solución acuosa de CaBr<sub>2</sub> con una densidad de 14,2 ppg (1,70 kg/l). Se añadió MnBr<sub>2</sub> (3,27 g) a la solución de CaBr<sub>2</sub>. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

#### 5 EJEMPLO 2

Se preparó una muestra a partir de 40,0 g de una solución acuosa de CaBr<sub>2</sub> con una densidad de 12,8 ppg (1,53 kg/l). Se añadió MnBr<sub>2</sub> (10,18 g) a la solución de CaBr<sub>2</sub>. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

#### EJEMPLO 3

10 Se prepararon cinco muestras separadas agregando una cantidad de MnBr<sub>2</sub> a soluciones acuosas de CaBr<sub>2</sub> de densidades que van de 13,4 a 14,0 ppg (1,61 a 1,68 kg/l) para obtener salmueras acuosas con densidades de aproximadamente 14,6 a 15,1 ppg (1,75 a 1,81 kg/l). Algunas de las muestras fueron filtradas para eliminar la turbidez. Todas las muestras se analizaron para determinar su densidad y la temperatura de cristalización verdadera (TCV). Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

#### EJEMPLO 4

15 En un matraz de 500 ml se colocaron 160 gramos de una solución de CaBr<sub>2</sub> con una densidad de 14,2 ppg (1,70 kg/l). La solución se calentó a 60 °C y luego se añadieron con agitación 30 gramos de SnBr<sub>2</sub> en polvo. Después de agitar durante aproximadamente 1 hora a 60 °C, todos los SnBr<sub>2</sub> se habían disueltos, para dar una solución de color tostado claro borroso. La solución se enfrió a temperatura ambiente y luego se filtró al vacío a través de un medio de filtro de 1 micrómetro, para obtener una solución clara e incolora con una densidad de 16 ppg (1,9 kg/l). A una  
20 porción (aproximadamente 90 g) de esta solución, se añadió agua desionizada (9 g) para dar, después del mezclado, una solución con una densidad de 15 ppg (1,8 kg/l). Ambas muestras se almacenaron en un congelador de 6 a 7 °F (-14,4 a -13,9 °C) durante la noche, y después de 24 horas permanecieron claras e incoloras sin precipitar. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

#### EJEMPLO 5

25 En un matraz de fondo redondo con camisa de 3 l equipado con un agitador mecánico, un termopar y un embudo de adición se cargó CaBr<sub>2</sub> acuoso (14,2 ppg; 673,68 g), agua desionizada (126,32 g) y polvo de MnO (99 % en peso, 67,92 g). Mientras se mezclaba, esta suspensión se calentó a 67 °C y se añadió HBr acuoso (48 % en peso; 320,96 g) durante 1 hora a través del embudo de adición. Después de mantener a 67 °C durante 40 minutos, se usó NaOH acuoso (50 % en peso) o HBr acuoso (48 % en peso) para valorar el pH a 4,89; se observó cierta formación sólida.  
30 La cantidad total de HBr y/o solución de NaOH añadida fue inferior a 10 g. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se filtró al vacío, se añadió más HBr acuoso (48 % en peso) para ajustar el pH de 3,0 a 3,5. Se añadió un total de 2,04 g de solución de NaOH; se añadieron menos de 5 g de HBr acuoso. El agua (159 g) se eliminó bajo vacío débil a 54 °C para dar una solución rosa clara (1.004 g) con una densidad de 1,78 g/ml (14,8 ppg) y un pH de 3,4. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

#### 35 EJEMPLO 6

40 En un matraz de fondo redondo con camisa de 3 l equipado con un agitador mecánico, un termopar y un embudo de adición se cargó CaBr<sub>2</sub> acuoso (14,2 ppg; 673,68 g), agua desionizada (126,32 g) y polvo de MnO (99 % en peso, 67,92 g). Mientras se mezclaba, esta suspensión se calentó a 67 °C y se añadió HBr acuoso (48 % en peso; 320,96 g) durante 1 hora a través del embudo de adición. Después de mantener a 67 °C durante 35 minutos, se añadió HBr acuoso (48 % en peso; 0,12 g) para valorar el pH a 3,18; se observó cierta formación sólida. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se filtró al vacío. El agua (165,6 g) se eliminó bajo vacío débil a 54 °C para dar una

solución rosa clara (1.010 g) con una densidad de 1,78 g/ml (14,9 ppg) y un pH de 3,03. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

**TABLA 2**

Ej. comp.	Ensayo	Bromuros inorgánicos	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro sin CaBr <sub>2</sub>	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro total	Densidad	TCV <sup>b</sup>
1	--	CaBr <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub>	6,1 % en peso	56,1 % en peso	14,76 ppg (1,769 kg/l)	10,4 °F (12,0 °C)
2	--	CaBr <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub>	20,3 % en peso	56,0 % en peso	14,63 ppg (1,753 kg/l)	<-13 °F (25 °C)
3	a	CaBr <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub>	9,3 % en peso	56,5 % en peso	14,89 ppg (1,784 kg/l)	<-7,6 °F (22 °C)
	b	CaBr <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub>	14,4 % en peso	56,5 % en peso	15,01 ppg (1,799 kg/l)	-9,4 °F (23,0 °C)
	c	CaBr <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub>	13,6 % en peso	55,3 % en peso	15,10 ppg (1,809 kg/l)	7,7 °F (-13,5 °C)
	d	CaBr <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub>	13,6 % en peso	57,6 % en peso	14,67 ppg (1,758 kg/l)	<-7,7 °F (-25 °C)
	e	CaBr <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub>	20,1 % en peso	57,2 % en peso	14,63 ppg (1,753 kg/l)	<-13 °F (-25 °C)
4	a	CaBr <sub>2</sub> , SnBr <sub>2</sub>	15,8 % en peso	60,6 % en peso	16 ppg (1,9 kg/l)	baja <sup>c</sup>
	b	CaBr <sub>2</sub> , SnBr <sub>2</sub>	6,4 % en peso	47,1 % en peso	15 ppg (1,8 kg/l)	baja <sup>c</sup>
5	-	CaBr <sub>2</sub> , MnO/HBr	20,0 % en peso <sup>d</sup>	55,7 % en peso	14,8 ppg (1,78 kg/l)	-14,8 °F (-26 °C)
6	-	CaBr <sub>2</sub> , MnO/HBr	20,1 % en peso <sup>d</sup>	55,6 % en peso	14,9 ppg (1,78 kg/l)	-13 °F (-25 °C)

<sup>a</sup>Con respecto al peso total de la solución  
<sup>b</sup>Temperatura de cristalización verdadera, determinada por el procedimiento clásico.  
<sup>c</sup>Por debajo de la temperatura del congelador (6 a 7 °F; -14,4 a -13,9 °C); no se formó ningún precipitado en las muestras después de 1 semana en el congelador.  
<sup>d</sup>Calculado como MnBr<sub>2</sub>.

**5 EJEMPLO 7**

Se prepararon varias muestras de salmuera acuosa CaBr<sub>2</sub>/MnBr<sub>2</sub> con diferentes valores de pH a partir de una salmuera acuosa CaBr<sub>2</sub>/MnBr<sub>2</sub> preparada como en el Ejemplo 5. El valor de pH de cada muestra se ajustó mediante la adición de HBr acuoso (48 % en peso) y/o NaOH acuoso (50 %) hasta alcanzar el valor de pH deseado. En cada muestra, la cantidad total de HBr y/o solución de NaOH agregada fue menor a 5 g. Algunas de las muestras a las que se añadió NaOH formaron una pequeña cantidad de precipitado; estas muestras fueron filtradas. Estas muestras con diferentes valores de pH se colocaron en un horno a 60 °C hasta que se calentaron durante una semana. La turbidez y la presencia o ausencia de un precipitado se observaron visualmente y se registraron al final de la semana. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación.

**EJEMPLO 8**

Se prepararon varias muestras de salmuera acuosa CaBr<sub>2</sub>/MnBr<sub>2</sub> con diferentes valores de pH a partir de una salmuera acuosa CaBr<sub>2</sub>/MnBr<sub>2</sub> preparada como en el Ejemplo 5. El valor de pH de cada muestra se ajustó mediante la adición de HBr acuoso (48 % en peso) y/o NaOH acuoso (50 %) hasta alcanzar el valor de pH deseado. En cada muestra, la cantidad total de HBr y/o solución de NaOH añadida fue inferior a 10 g. Algunas de las muestras a las que se añadió NaOH formaron una pequeña cantidad de precipitado; estas muestras fueron filtradas. A algunas de las muestras, se agregó suficiente glicerol para preparar una solución que contenía 5 % en peso o 10 % en peso de glicerol. Estas muestras se colocaron en un horno a 60 °C hasta que se calentaron durante una semana. La turbidez y la presencia o ausencia de un precipitado se observaron visualmente y se registraron al final de la semana. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación.

**EJEMPLO 9**

Se repitió el Ejemplo 8, excepto que las muestras se dejaron reposar a temperatura ambiente en lugar de envejecer térmicamente. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación.

**EJEMPLO 10**

- 5 Se usaron varias muestras de salmuera acuosa  $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$  que tienen un pH de aproximadamente 3,5 o menos como en el Ejemplo 5. A estas muestras, se agregó suficiente glicerol para obtener una solución que contenía 5 % en peso o 10 % en peso de glicerol. Todas estas soluciones quedaron claras; no se observó ningún precipitado en ninguna de las soluciones con el tiempo a temperatura ambiente.

**TABLA 3**

Ej.	Bromuros inorgánicos	Glicerol amt. <sup>a</sup>	pH	Turbidez	Precip.	Temp. de envejecimiento
7	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	0	1,00	clara	ninguno	60 °C
			1,99	clara	ninguno	
			3,00	clara	ninguno	
			3,16	clara	ninguno	
			3,30	clara	ninguno	
			3,40	clara	ninguno	
			3,62	turbia	ninguno	
			3,99	turbia	sí	
8	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	0	4,58	turbia	sí	60 °C
		5 %	4,58	turbia	ninguno	
		0	4,28	turbia	sí	
		5 %	4,28	clara	ninguno	
		10 %	4,28	clara	ninguno	
9	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	0	4,58	turbia	sí	ambiente
		5 %	4,58	clara	ninguno	
		0	4,28	turbia	sí	
		5 %	4,28	clara	ninguno	
		10 %	4,28	clara	ninguno	

<sup>a</sup>Con respecto al peso total de la solución.

10

**EJEMPLO 11**

Se preparó una muestra a partir de 100,0 g de un fluido de salmuera claro de  $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$  acuosa (1,75:1 (peso:peso)  $\text{CaBr}_2:\text{MnBr}_2$ ) con una densidad de 15,0 ppg (1,80 kg/l).  $\text{SnBr}_2$  (7,00 g) se mezcló con el fluido de salmuera de  $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$  claro a 48 °C. Una vez que los sólidos se disolvieron, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y luego se filtró al vacío a través de un filtro de vidrio de 2 micrómetros, para obtener un líquido claro con una densidad de 15,8 ppg (1,89 kg/l). Cierta cantidad de agua se eliminó al vacío a 54 °C para obtener un fluido de salmuera claro con una densidad de 16,0 ppg (1,92 kg/l). Se analizó una muestra de este fluido de salmuera claro para determinar su temperatura de cristalización verdadera (TCV), que estaba por debajo de -23 °C. Los resultados se resumen en la Tabla 4 a continuación.

15

20

En los Ejemplos 12, 13, 14, 15 y 16, las densidades se midieron con cilindros graduados calibrados. En este método, se calibró un cilindro graduado de 50 ml con 30.000 g de agua desionizada. El volumen (29,7 ml) se registró para calibrar la escala en el cilindro graduado. Se pesó cada muestra de fluido de pozo (29,7 ml) y se calculó la densidad usando la siguiente fórmula: densidad (g/ml) = 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.

**EJEMPLO 12**

5 Se prepararon varias muestras mezclando una cantidad de SnBr<sub>4</sub> (4,00 g; 9,00 g) o BiBr<sub>3</sub> (4,00 g; 6,00 g) con 27,00 g de un fluido de salmuera CaBr<sub>2</sub>/MnBr<sub>2</sub> acuoso claro (1,75: 1 (peso:peso) CaBr<sub>2</sub>:MnBr<sub>2</sub>) con una densidad de 14,8 ppg (1,77 kg/l). Todas las muestras fueron analizadas para determinar su densidad. Cada muestra se filtró a través de un filtro de jeringa de 1 micrómetro, y una porción de cada muestra se colocó en un congelador a -16 °C, y otra porción de cada muestra se colocó en un horno a 60 °C. Todas las muestras tanto en el horno como en el congelador permanecieron claras después de 3 días o más. Los resultados se resumen en la Tabla 4 a continuación.

**TABLA 4**

Ej.	Ensayo	bromuros inorgánicos	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro sin CaBr <sup>2</sup>	Cantidad <sup>a</sup> de MnBr <sup>2</sup>	Cantidad <sup>a</sup> total de bromuro	Densidad	La solución permaneció clara a -16 °C
11	--	CaBr <sub>2</sub> MnBr <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	26,3 % en peso	19,6 % en peso	60,6 % en peso	16,0 ppg (1,92 kg/l)	al menos una semana
12	a	CaBr <sub>2</sub> MnBr <sub>2</sub> SnBr <sub>4</sub>	30,6 % en peso	17,7 % en peso	61,5 % en peso	16,1 ppg (1,93 kg/l)	al menos una semana <sup>b</sup>
	b	CaBr <sub>2</sub> MnBr <sub>2</sub> SnBr <sub>4</sub>	40,3 % en peso	15,3 % en peso	66,9 % en peso	17,5 ppg (2,10 kg/l)	al menos 3 días <sup>c</sup>
	c	CaBr <sub>2</sub> MnBr <sub>2</sub> SnBr <sub>4</sub>	34,9 % en peso	16,7 % en peso	64,0 % en peso	16,7 ppg (2,00 kg/l)	al menos un día
	d	CaBr <sub>2</sub> MnBr <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub>	30,6 % en peso	17,7 % en peso	61,5 % en peso	16,3 ppg (1,95 kg/l)	al menos una semana <sup>c</sup>
	e	CaBr <sub>2</sub> MuBr <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub>	41,0 % en peso	20,7 % en peso	61,5 % en peso	16,5 ppg (1,98 kg/l)	al menos una semana

<sup>a</sup>Con respecto al peso total de la solución.

<sup>b</sup>Temperatura de cristalización verdadera -34,95 °C; determinada por el procedimiento del instrumento.

<sup>c</sup>Temperatura de cristalización verdadera por debajo de -32 °C; determinada por el procedimiento del instrumento.

**10 EJEMPLO 13**

15 Se prepararon dos muestras mezclando una cantidad de SnBr<sub>2</sub> (1,30 g; 4,00 g) con 27,00 g de un fluido de salmuera claro de CaBr<sub>2</sub>/MnBr<sub>2</sub> (1,75:1 (peso:peso) CaBr<sub>2</sub>:MnBr<sub>2</sub>) con una densidad de 15,3 ppg (1,83 kg/l). Ambas muestras fueron analizadas para determinar su densidad. Cada muestra se filtró a través de un filtro de jeringa de 1 micrómetro, luego se añadió suficiente ácido fórmico para obtener una concentración de 2.000 ppm en la solución. Acto seguido, una porción de cada muestra se colocó en un congelador a -16 °C, y otra porción de cada muestra se colocó en un horno a 60 °C. Las muestras tanto en el horno como en el congelador permanecieron claras después de una semana. Los resultados se resumen en la Tabla 5 a continuación.

**EJEMPLO 14**

20 Se prepararon dos muestras separadas mezclando SnBr<sub>2</sub> (6,00 g) o BiBr<sub>3</sub> (6,00 g) con una solución acuosa de CaBr<sub>2</sub> que contenía ácido fórmico (2.000 ppm) y con una densidad de 14,2 ppg (1,70 kg/l). Ambas muestras fueron analizadas para determinar su densidad. Cada muestra se filtró a través de un filtro de jeringa de 1 micrómetro, luego se añadió suficiente ácido fórmico para obtener una concentración de 2.000 ppm en la solución. Acto seguido, una porción de cada muestra se colocó en un congelador a -16 °C, y otra porción de cada muestra se colocó en un horno a 60 °C. Las muestras tanto en el horno como en el congelador permanecieron claras durante la noche o más.  
25 Los resultados se resumen en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Ej.	Ensayo	bromuros inorgánicos	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro sin CaBr <sup>2</sup>	Cantidad <sup>a</sup> de MnBr <sup>2</sup>	Cantidad <sup>a</sup> total de bromuro	Densidad	La solución permaneció clara a -16 °C
13	a	MnBr <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	24,0 % en peso	19,4 % en peso	57,9 % en peso	15,9 ppg (1,90 kg/l)	al menos una semana
	b	CaBr <sub>2</sub> MnBr <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	30,6 % en peso	17,7 % en peso	61,5 % en peso	16,3 ppg (1,95 kg/l)	al menos una semana
14	a	CaBr <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	18,2 % en peso	ninguno	61,7 % en peso	16,2 ppg (1,94 kg/l)	al menos durante la noche
	b	CaBr <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub>	18,2 % en peso	ninguno	61,7 % en peso	16,6 ppg (1,99 kg/l)	al menos durante 2 días

<sup>a</sup>Con respecto al peso total de la solución.

**EJEMPLO 15**

5 Se prepararon varias muestras mezclando una cantidad de una o más sales de bromuro inorgánicas y, en algunos casos, agua desionizada y ácido fórmico, con una cantidad de una solución acuosa de bromuro de calcio con una densidad de 14,2 ppg (1,70 kg/l; WellBrom®, Albemarle Corporation). Cada mezcla se calentó para disolver los sólidos. Los detalles para cada solución son los siguientes:

se añadieron ácido fórmico (80,0 mg) e InBr<sub>3</sub> (6,00 g); agua desionizada (0,50 g) a 27,00 g de la solución de bromuro de calcio; el calentamiento se realizó a 50 °C;

10 InBr<sub>3</sub> (6,90 g) y 27,00 g de la solución de bromuro de calcio; el calentamiento se realizó de 48 a 50 °C;

una solución acuosa de MnBr<sub>2</sub> (14,10 g; 50,3 % en peso) e InBr<sub>3</sub> (6,96 g); 13,15 g de la solución de bromuro de calcio; el calentamiento se realizó de 48 a 50 °C; y

ácido fórmico (80,0 mg) y SnBr<sub>4</sub> con 27,00 g de la solución de bromuro de calcio, a la que se le agregó agua desionizada (0,73 g); el calentamiento se realizó a 49 °C.

15 Una vez que los sólidos se habían disuelto, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se analizó cada solución para determinar su densidad. Una muestra de cada solución se colocó en un congelador a -16 °C, y otra muestra de cada solución se colocó en un horno a 60 °C. Los resultados se resumen en la Tabla 6 a continuación.

**EJEMPLO 16**

20 Se preparó una muestra mezclando SnBr<sub>4</sub> (10,17 g) y agua desionizada (4,11 g) que contenía HBr (0,02 g; 48 %). La mezcla se calentó a 35 °C para disolver los sólidos. Una vez que se disolvieron los sólidos, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, produciendo un líquido claro con una densidad de 18,8 ppg (2,25 kg/l). Una muestra de la solución se colocó en un congelador a -16 °C, y otra muestra de la solución se colocó en un horno a 60 °C. Las muestras tanto en el horno como en el congelador permanecieron claras después de 72 horas. Los resultados se resumen en la Tabla 6 a continuación.

**EJEMPLO 17**

Se preparó una muestra mezclando InBr<sub>3</sub> y agua desionizada en cantidades para formar una solución clara con una densidad de 16,0 ppg (1,92 kg/l), una muestra de la cual se colocó en un congelador a -16 °C. Los resultados se resumen en la Tabla 6 a continuación.

30

TABLA 6

Ej.	Ensayo	bromuros inorgánicos	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro sin CaBr <sup>2</sup>	Cantidad <sup>a</sup> total de bromuro	Ácido fórmico <sup>a</sup>	Densidad	La solución permaneció clara a -16 °C
15	a	CaBr <sub>2</sub> InBr <sub>3</sub>	17,9 % en peso	60,8 % en peso	2.280 ppm	16,0 ppg (1,92 kg/l)	al menos 6 días
	b	CaBr <sub>2</sub> MnBr <sub>2</sub> InBr <sub>3</sub>	36,6 % en peso	64,9 % en peso	ninguno	17,2 ppg (1,95 kg/l)	al menos 72 horas <sup>b</sup>
	c	CaBr <sub>2</sub> MnBr <sub>2</sub> InBr <sub>3</sub>	41,0 % en peso	61,5 % en peso	ninguno	16,6 ppg (1,99 kg/l)	al menos 96 horas
	d	CaBr <sub>2</sub> SnBr <sub>4</sub>	24,5 % en peso	63,7 % en peso	2.700 ppm	16,5 ppg (1,98 kg/l)	al menos 6 días
16	--	SnBr <sub>4</sub>	71,1 % en peso	71,1 % en peso	ninguno	18,8 ppg (2,25 kg/l)	al menos 72 horas
17	--	InBr <sub>3</sub>	60 % en peso	60 % en peso	ninguno	16,0 ppg (1,92 kg/l)	al menos 24 horas

<sup>a</sup>Con respecto al peso total de la solución.  
<sup>b</sup>Temperatura de cristalización verdadera por debajo de -32 °C; determinada por el procedimiento del instrumento.

**EJEMPLO 18**

5 Se prepararon varias muestras disolviendo una cantidad de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O en agua desionizada a temperatura ambiente, agregando CaBr<sub>2</sub> a la solución, y en algunos casos también agregando HNO<sub>3</sub> o HCl. Cada mezcla se calentó para disolver los sólidos. Los detalles para cada solución son los siguientes:

a) Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O (24,4 g) y agua desionizada (10,70 g), CaBr<sub>2</sub> (20,45 g) agregados a 56 °C;

b) se agregaron luego Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O (12,20 g) y agua desionizada (5,35 g), CaBr<sub>2</sub> (10,23 g), HNO<sub>3</sub> (conc., 65 mg);

10 c) Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O (12,20 g) y agua desionizada (2,09 g), CaBr<sub>2</sub> (5,02 g);

d) Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O (12,20 g) y agua desionizada (5,5 g), luego se agregó HCl (conc.; 58 mg), luego CaBr<sub>2</sub> (10,23 g).

15 Una vez que los sólidos se habían disuelto, cada mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Las soluciones enfriadas fueron claras. Después de enfriar a temperatura ambiente, cada muestra se filtró a través de un filtro de jeringa de 1 micrómetro y se analizó para determinar su densidad. Una porción de cada muestra se colocó en un congelador a -16 °C. Todas las muestras en el congelador permanecieron exentas de cristal durante al menos una semana. Los resultados se resumen en la Tabla 7 a continuación.

**EJEMPLO 19**

20 Se preparó una muestra añadiendo Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O (3,00 g) a una solución acuosa de CaBr<sub>2</sub> (57,6 % en peso, 25,05 g). La mezcla se calentó a 50 °C y luego se enfrió a temperatura ambiente para obtener una solución clara de color rosa claro con una densidad de 15,3 ppg (1,83 kg/l). Después de filtrar a través de un filtro de jeringa de 1 micrómetro, una porción de la muestra se colocó en un congelador a -16 °C, y otra porción de la muestra se colocó en un horno a 60 °C. Ambas muestras permanecen claras después de 24 horas. Los resultados se resumen en la Tabla 7 a continuación.

25

TABLA 7

Ej.	Ensayo	bromuro inorgánico	Cantidad total de bromuro	Cantidad <sup>a</sup> total de Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ácido	Densidad	La solución permaneció clara a -16 °C
18	a	CaBr <sub>2</sub>	36,8 % en peso	43,9 % en peso	--	14,9 ppg (1,79 kg/l)	al menos una semana
18	b	CaBr <sub>2</sub>	36,7 % en peso	43,8 % en peso	HNO <sub>3</sub>	14,9 ppg (1,79 kg/l)	al menos una semana
18	c	CaBr <sub>2</sub>	26,0 % en peso	57,2 % en peso	--	15,1 ppg (1,99 kg/l)	al menos una semana
18	d	CaBr <sub>2</sub>	36,7 % en peso	39,7 % en peso	HCl	15,0 ppg (1,80 kg/l)	al menos una semana
19	--	CaBr <sub>2</sub>	51,4 % en peso	10,7 % en peso	--	15,3 ppg (1,83 kg/l)	al menos 24 horas

<sup>a</sup>Con respecto al peso total de la solución.

**EJEMPLO 20**

5 Se prepararon varias muestras diluyendo una solución acuosa de CaBr<sub>2</sub> o MnBr<sub>2</sub> con agua desionizada y agregando una cantidad de metatungstato de sodio a la solución diluida a temperatura ambiente. Entonces se calentó cada mezcla. Los detalles para cada solución son los siguientes:

a) CaBr<sub>2</sub> (ac., 53,2 % en peso, 15,05 g), agua desionizada (2,81 g), hidrato de metatungstato de sodio (4,50 g); el calentamiento se realizó a 54-56 °C;

10 b) MnBr<sub>2</sub> (ac., 50 % en peso, 15,00 g), agua desionizada (2,00 g), hidrato de metatungstato de sodio (3,29 g); el calentamiento se realizó a 35 °C;

c) MnBr<sub>2</sub> (ac., 50 % en peso, 15,00 g), agua desionizada (2,00 g), hidrato de metatungstato de sodio (6,00 g); el calentamiento se realizó de 50 a 58 °C.

15 Una vez que los sólidos se habían disueltos, cada mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar a temperatura ambiente, cada muestra se filtró a través de un filtro de jeringa de 1 micrómetro y se obtuvieron soluciones claras e incoloras. Luego se analizó cada muestra para determinar su densidad. Una porción de cada muestra se colocó en un congelador a -16 °C. Todas las muestras en el congelador permanecieron claras al menos durante la noche. Los resultados se resumen en la Tabla 8 a continuación.

**EJEMPLO 21**

20 Se prepararon dos muestras mezclando una cantidad de bromuro de litio con una sal de metatungstato. Los detalles para cada solución son los siguientes:

A) Se disolvió LiBr (8,00 g) en agua desionizada (12,04 g). A esta solución se le añadió hidrato de metatungstato de sodio (8,33 g), para obtener una solución incolora con una densidad de 15,0 ppg (1,80 kg/l); y

25 B) Se disolvió LiBr (10,00 g) en agua desionizada (10,00 g). A esta solución se le añadió una solución acuosa de metatungstato de litio (ρ = 2,95 g/ml) para obtener una solución incolora con una densidad de 16,3 ppg (1,95 kg/l).

30 Cada solución se filtró a través de un filtro de jeringa de 1 micrómetro, después de lo cual una porción de cada muestra se colocó en un congelador a -16 °C, y otra porción de cada muestra se colocó en un horno a 60 °C. Las muestras del congelador y del horno del ensayo A permanecieron claras después de una semana. Tanto las muestras del congelador como del horno del ensayo B permanecieron claras después de al menos 20 horas. Los resultados se resumen en la Tabla 8 a continuación.

TABLA 8

Ej.	Ensayo	Bromuros inorgánicos	Cantidad <sup>a</sup> de bromuro total	Cantidad <sup>a</sup> total de sal de metatungstato	Densidad	TCV <sup>b</sup>
20	a	CaBr <sub>2</sub>	35,8 % en peso	20,0 % en peso	14,9 ppg (1,79 kg/l)	-27,8 °C
20	b	MnBr <sub>2</sub>	37,0 % en peso	18,8 % en peso	15,3 ppg (1,83 kg/l)	-- <sup>c</sup>
20	c	MnBr <sub>2</sub>	32,6 % en peso	25,9 % en peso	16,4 ppg (1,97 kg/l)	-31,01 °C
21	A	LiBr	28,2 % en peso <sup>d</sup>	29,4 % en peso	15,0 ppg (1,80 kg/l)	-29,8 °C
21	B	LiBr			16,3 ppg (1,95 kg/l)	-- <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Con respecto al peso total de la solución.

<sup>b</sup>Temperatura de cristalización verdadera; determinada por el procedimiento del instrumento.

<sup>c</sup>La solución se mantuvo clara a -16 °C durante la noche.

<sup>d</sup>La solución permaneció clara a -16 °C durante al menos 20 horas.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que es una salmuera acuosa exenta de zinc que tiene una densidad de 1,71 kg/l (14,3 libras por galón) o más, y una temperatura de cristalización verdadera de -6,7 °C (20 °F) o menos, cuya composición comprende agua y una o más sales de bromuro inorgánicas, con la condición de que:
- 5 cuando está presente bromuro de calcio, también están presentes una o más sales inorgánicas solubles en agua, en la que la otra sal inorgánica soluble en agua se selecciona entre una sal de bromuro inorgánica y nitrato de manganeso (II),  
cuando está presente bromuro de litio, el bromuro de calcio está ausente,  
cuando está presente bromuro de bismuto (III), también están presentes una o más sales inorgánicas solubles en  
10 agua, y  
para una temperatura de cristalización verdadera de -12,2 °C (10 °F) o menos, cuando está presente bromuro de manganeso (II), también están presentes una o más sales inorgánicas solubles en agua.
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que la sal de bromuro inorgánica es:
- 15 bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos; o  
una combinación de bromuro de calcio y una o más sales de bromuro inorgánicas seleccionadas entre bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos; o  
20 una combinación de bromuro de bismuto (III) y una o más sales de bromuro inorgánicas seleccionadas entre bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos; o  
en la que solo está presente una sal de bromuro inorgánica, y la sal de bromuro inorgánica es bromuro de estaño (IV) o bromuro de indio (III).
3. Una composición según la reivindicación 2, en la que la sal de bromuro inorgánica es una combinación de  
25 bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II), una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de estaño (IV), o una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de bismuto (III).
4. Una composición según la reivindicación 1, en la que la otra sal inorgánica soluble en agua presente con bromuro de bismuto (III) es una sal de bromuro inorgánica.
- 30 5. Una composición según la reivindicación 1, en la que la sal de bromuro inorgánica es bromuro de manganeso (II), en la que está presente una o más sales inorgánicas solubles en agua, y en la que una o más sales inorgánicas solubles en agua es nitrato de manganeso (II) o una sal de politungstato soluble en agua.
6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la composición tiene una densidad de 1,75 kg/l (14,6 libras por galón) o más.
- 35 7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la composición tiene una densidad de 1,80 kg/l (15,0 libras por galón) o más.
8. Una composición según la reivindicación 1, en la que:
- 40 la sal de bromuro inorgánica es una combinación de bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II), y 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 2,5 a 5; o  
la sal de bromuro inorgánica es una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de estaño (IV), y la composición tiene una densidad de 1,80 kg/l (15,0 libras por galón) o más; o  
la sal de bromuro inorgánica es una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de bismuto (III), y la composición tiene una densidad de 1,92 kg/l (16,0 libras por galón) o más; o  
45 la sal de bromuro inorgánica es bromuro de calcio, y la otra sal inorgánica soluble en agua es nitrato de manganeso (II), y la composición tiene una densidad de 1,74 kg/l (14,5 libras por galón) o más; o  
la sal de bromuro inorgánica es bromuro de manganeso (II), y la otra sal inorgánica soluble en agua es una sal de politungstato soluble en agua, y la composición tiene una densidad de 1,74 kg/l (14,5 libras por galón) o más.
9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 5 u 8, en la que la sal de politungstato soluble en agua  
50 es un politungstato de metal alcalino, un politungstato de metal alcalinotérreo, o politungstato de manganeso.
10. Un procedimiento de formación de una composición de salmuera acuosa exenta zinc con una densidad de 1,71

kg/l (14,3 libras por galón) o más, y una temperatura de cristalización verdadera de -6,7 °C (20 °F) o menos, procedimiento que comprende combinar, en cualquier orden, componentes que comprenden agua y una o más sales de bromuro inorgánicas, con la condición de que:

- 5 cuando la sal de bromuro inorgánica es bromuro de calcio, también se incluye una o más sales inorgánicas solubles en agua, en la que la otra sal inorgánica soluble en agua se selecciona entre una sal de bromuro inorgánica y nitrato de manganeso (II),  
 cuando la sal de bromuro inorgánica es bromuro de litio, no se usa bromuro de calcio,  
 cuando la sal de bromuro inorgánica es bromuro de bismuto (III), también se incluye una o más sales inorgánicas solubles en agua, y  
 10 para una temperatura de cristalización verdadera de -12,2 °C (10 °F) o menos, cuando el bromuro inorgánico es bromuro de manganeso (II), también se incluye una o más sales inorgánicas solubles en agua.

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que se forman una o más sales de bromuro inorgánicas durante el procedimiento a partir de (i) un óxido y/o hidróxido inorgánico y (ii) bromuro de hidrógeno y/o bromo.

- 15 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el óxido y/o el hidróxido inorgánico es uno o más óxidos y/o hidróxidos de calcio, manganeso (II), estaño (II), estaño (IV), indio (III), o una mezcla de dos o más de los anteriores; o  
 uno o más óxidos y/o hidróxidos de manganeso (II), estaño (IV) y / o bismuto (III) en combinación con bromuro de calcio y/u óxidos y/o hidróxidos de calcio.

- 20 13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el que la sal de bromuro inorgánica es bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos; o  
 una combinación de bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de bismuto (III), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos; o  
 25 una combinación de bromuro de bismuto (III) y bromuro de manganeso (II), bromuro de estaño (II), bromuro de estaño (IV), bromuro de indio (III), o una mezcla de dos o más de estos; o en el que solo está presente una sal de bromuro inorgánica, y la sal de bromuro inorgánica es bromuro de estaño (IV) o bromuro de indio (III).

- 30 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que la sal de bromuro inorgánica es una combinación de bromuro de calcio y bromuro de manganeso (II), una combinación de bromuro de calcio, bromuro de manganeso (II) y bromuro de estaño (IV), o una combinación de bromuro de calcio, bromo de manganeso (II) y bromuro de bismuto (III).

15. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que cuando la sal de bromuro inorgánica es bromuro de bismuto (III), la otra sal inorgánica soluble en agua es una sal de bromuro inorgánica.

- 35 16. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que la sal de bromuro inorgánica es bromuro de manganeso (II), en el que se usa una o más sales inorgánicas solubles en agua, y en el que la otra o más sales inorgánicas solubles en agua es nitrato de manganeso (II) o una sal de politungstato soluble en agua.

17. Un procedimiento según la reivindicación 16, en el que la sal de politungstato soluble en agua es un politungstato de metal alcalino, un politungstato de metal alcalinotérreo, o politungstato de manganeso.

- 40 18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10-14 en el que la composición tiene una densidad de 1,75 kg/l (14,6 libras por galón) o más, y/o en el que la sal de bromuro inorgánica está en una cantidad total del 40 % en peso a 75 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

19. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10-14, que comprende además un calentamiento durante y/o después de la combinación.

20. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10-18, en el que la composición formada tiene una temperatura de cristalización verdadera de -12,2 °C (10 °F) o menos.

- 45 21. Uso de una composición definida en la reivindicación 1 como fluido de pozo.

22. Uso según la reivindicación 21, en el que el fluido es un fluido de terminación, fluido de perforación, fluido de consolidación o fluido de reacondicionamiento.

23. Uso según la reivindicación 21, en el que el fluido es un fluido de terminación claro.

24. Uso según la reivindicación 21 en actividades de terminación en alta mar que involucran yacimientos petrolíferos de alta presión.