

MNL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		23 de Mayo 1.978

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
799.857	23 de Mayo de 1.977	ESTADOS UNIDOS
896.221	17 de Abril de 1.978	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E21B	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO DE INACTIVACION DEL SULFURO IONIZABLE EN UN FLUIDO PARA LA PERFORACION DE POZOS.

71 SOLICITANTE (S)
HALLIBURTON COMPANY.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Drawer 1431- Duncan, Oklahoma 73533- ESTADOS UNIDOS
72 INVENTOR (ES)
Leroy Lloyd Carney.
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
D.BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Los fluídos para pozos de sondeo, terminación o servicio se tratan para eliminar o inactivar la contaminación por sulfuro de hidrógeno mediante la adición de por lo menos un quelato orgánico de cinc.

5

COMPENDIO DE LA INVENCION

La invención de esta memoria se refiere a la eliminación o inactivación de la contaminación por sulfuro de hidrógeno o por ion sulfuro soluble que se encuentra frecuentemente en los pozos que atraviesan formaciones subterráneas como pozos de petróleo, pozos de gas y similares. Los fluídos en los sistemas de aguas residuales, los fluídos producidos en pozos y los fluídos de relleno también contienen frecuentemente sulfuro de hidrógeno. Mediante esta invención, estos fluídos pueden ser tratados previamente antes de encontrarse con sulfuro de hidrógeno o tratados para eliminar la contaminación por sulfuro de hidrógeno después de que ha ocurrido. La eliminación o inactivación de este ion sulfuro es necesaria para evitar el envenenamiento del personal circundante, la contaminación de la zona y la corrosión excesiva de las tuberías y herramientas de acero utilizadas en el pozo.

10

15

20

25

30

En la práctica de esta invención, el quelato orgánico de cinc se agrega simplemente al fluído perforador que es preferiblemente un fluído acuoso disperso o no disperso. El fluído perforador también puede ser una base oleosa o un fluído en emulsión. El aceite puede ser cualquier hidrocarburo normalmente líquido tal como un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo aromático o mezclas de los mismos. El fluído circula típicamente por el pozo durante el sondeo y otras operaciones de manera que la concentración de quelato orgánico

1 co de cinc debe ser comprobada para mantener una cierta con-
centración, preferiblemente desde algunas partes por millón
(ppm) hasta varias unidades por ciento, de acuerdo con la
5 es suficiente una concentración de hasta unas 5 libras por
barril (ppb) (. 26,16 Kg/litro) de fluido. El fluido también
debe ser comprobado para indicar la presencia de cualquier
sulfuro de hidrógeno o iones sulfuro que indicaría la nece-
sidad de la adición de quelato orgánico de cinc o la necesi-
10 dad de aumentar el nivel de concentración del quelato orgá-
nico de cinc en el fluido. Como salvaguarda cuando no es
probable que el sulfuro de hidrógeno resulte un problema
grave, deben utilizarse unas concentraciones de quelato del
orden de 0,25 a 0,5 ppb (. 1258 a .2516 .g/litro.), para eli-
15 minar las cantidades traza de sulfuros que pueden no ser de-
tectadas por los ensayos en la superficie.

Se ha descubierto que ciertos quelatos orgánicos eli-
minan o inactivan eficazmente al sulfuro de hidrógeno o al
ion sulfuro soluble presente en la mayoría de los fluidos de
20 pozos y especialmente en los fluidos perforadores de base
acuosa. Lo que es más importante, los quelatos orgánicos de
cinc no solamente eliminan el sulfuro de hidrógeno sino que
lo hacen sin afectar adversamente a las propiedades reológi-
cas del fluido, tales como espesamiento o gelificación de los
25 lodos o aumento significativo de las pérdidas de fluidez. En
la perforación, terminación o servicio de un pozo esto es
importante porque es esencial mantener la circulación y el
control del pozo cuando se encuentran condiciones peligro-
sas, como sulfuro de hidrógeno. Los quelatos orgánicos de
30 cinc particulares de esta invención son únicos en el senti-

1 do de que el cinc está combinado con el quelante orgánico
de manera que la combinación presenta una constante de ioni-
zación o estabilidad que impide la formación de hidróxido de
5 cinc insoluble que evitaría la reacción del ion cinc con el
sulfuro o suprimiría la disponibilidad de ion cinc para la
reacción con el sulfuro de hidrógeno. Además, la constante
de estabilidad es tal que se evita la formación de sales
muy solubles que afectarían adversamente a la reología del
fluido del pozo y por lo tanto al control de este último.

10 Los quelatos organometálicos de cinc de esta invención
requieren el uso de ciertos tipos de agentes quelantes orgá-
nicos. Estos agentes quelantes secuestran los iones cinc de
manera que se evita la formación de compuestos insolubles
15 como hidróxido de cinc y óxido de cinc. Además, los quela-
tos de cinc tienen una constante que evita la formación de
compuestos solubles de cinc en los que el cinc está ionizado
y por lo tanto formaría fácilmente iones cinc y afectaría
adversamente a la reología del fluido del pozo, por ejemplo
floculando las arcillas de los lodos. Estos agentes quelan-
20 tes preferidos están constituidos por un material de base
hidrocarbonada y bajo peso molecular, relativamente sencillo,
que contiene grupos funcionales acético o nitrogenados, con
una constante de estabilidad comprendida aproximadamente
entre 10 y 16, como ha descrito Martell en Organic Sequeste-
25 ring Agents. Los quelantes preferidos son ácidos o sales
de aminas alifáticas relativamente sencillos que contienen
por lo menos un grupo amino terciario y más de dos grupos
carboxilo o sal. Además, los quelatos deben contener por lo
menos alrededor del 10 % en peso de cinc. Los quelatos pre-
30 feridos contienen alrededor de 15 a 25 % de cinc. Los quela-

1 tos preferidos pueden mezclarse como concentrados y agregar-
se directamente al fluido perforador o premezclarse con agua
y después agregarse al lodo perforador. Se ha hallado que
5 los quelatos de cinc con una constante de estabilidad fuera
de estos límites de 10 a 16 aproximadamente no son eficaces
para eliminar el ion sulfuro soluble o afectan adversamente
a la reología del fluido del pozo. Los siguientes son ejem-
plos de quelatos orgánicos de cinc, con la constante de esta-
10 bilidad entre paréntesis, que pueden utilizarse: ácido ditio-
tartárico (15,85), trietilentetramina (12,1), etilen-bis-
 α, α' -(2-aminometil)pirideno (11,5), β, β', β'' -triaminotrietil-
amina (14,65), tetraquis-(2-aminoetil)etilendiamina, ácido
 α, β -diaminopropiónico (11,5), ácido β -mercaptoetiliminodi-
acético (15,92), ácido etilendiamino-N,N'-diacético (11,1),
15 ácido etilendiamino-N,N'-diacético (11,93), ácido etilen-bis-
N,N'-2(aminometil)piriden-N,N'-diacético (15,2), ácido N-
hidroxietil-etilen-diaminotetraacético (HEDTA) (14,5), áci-
do etilendiamino-N,N'-dipropiónico-N,N'-diacético (14,5),
ácido hidroxiacético y ácido nitrilotriacético (NTA) (11,0).
20 El agente quelante orgánico preferido es el NTA que es espe-
cialmente eficaz para reaccionar con o absorber grandes pro-
porciones de sulfuro de hidrógeno con poco o ningún efecto
adverso sobre la reología del fluido perforador. Los otros
25 quelantes con estructuras similares al NTA y una constante
de estabilidad próxima a la del NTA son más eficaces en las
condiciones típicas de sondeo.

30 El cinc es el ion metálico preferido para reaccionar
con el sulfuro debido a los límites particulares de la cons-
tante de estabilidad y a la compatibilidad con la reología
del fluido taladrador. El ion cinc es especialmente eficaz

1 para reaccionar con el sulfuro soluble o el ion sulfuro y
evitar el cuarteamiento bajo tensión del tubo de acero y
de las herramientas utilizadas en el pozo e impedir el es-
cape de sulfuro de hidrógeno que actuaría como veneno para
5 el personal y el ambiente que rodean al pozo. El ion cinc
secuestrado descrito para esta invención precipita eficaz-
mente el ion sulfuro en el fluido del pozo. El cinc detie-
ne eficazmente el cuarteamiento bajo tensión de los meta-
les ferrosos sin depositarse sobre el metal y producir co-
rosión galvánica. Además, el cinc no produce cuarteamien-
to bajo tensión a través de reacciones secundarias con el
10 oxígeno. Este precipitado de sulfuro de cinc no afecta ad-
versamente a la reología del fluido del pozo y puede ser
separado fácilmente por métodos convencionales como cen-
trifugación, filtración o sedimentación en las fosas de
15 lodos. El quelato de cinc-NTA también se prefiere porque
es eficaz dentro de amplios límites de pH y reacciona prác-
ticamente de forma instantánea cuando se agrega al fluido
perforador para inactivar eficazmente el sulfuro de hidró-
geno e impedir el cuarteamiento bajo tensión de los metales
20 y la liberación de sulfuro de hidrógeno a la superficie.
Otros agentes para eliminar el sulfuro de hidrógeno requie-
ren un periodo de digestión o de reacción efectiva con el
sulfuro de hidrógeno, indicando que se produce por lo me-
25 nos una reacción retardada. Muchos compuestos conocidos de
sulfuro de hidrógeno son también muy sensibles a factores
tales como concentración y pH. Además, los agentes conoci-
dos y los productos de reacción afectan adversamente a la
reología del fluido del pozo. Los quelatos orgánicos de
30 cinc utilizados en esta invención son eficaces dentro de

1 una amplia región de pH de 5 a 12 aproximadamente pero se
utilizan preferiblemente entre 6 y 11 aproximadamente. Los
quelatos orgánicos de cinc de esta invención pueden utili-
zarse solos o en combinación con aditivos convencionales de
5 los fluidos para sondeos, incluso otros materiales elimina-
dores de sulfuro. Los quelatos orgánicos de cinc de esta
invención pueden eliminar eficazmente unas concentraciones
de sulfuro de hidrógeno que oscilan entre solamente, cantida-
des traza como 1 ppm hasta grandes cantidades como millares
10 de ppm o más, simplemente agregando la cantidad de quelato
necesaria para reaccionar estequiométricamente con el sulfu-
ro. El quelato orgánico de cinc de esta invención debe encon-
trarse en el fluido del pozo como factor de seguridad a una
concentración de unas 0,25 a 0,5 ppb (1258-2516 g/litro).

15 El quelato orgánico de cinc de esta invención puede
agregarse al fluido del pozo como quelato orgánico de cinc
previamente preparado, en forma de líquido o de polvo seco.
Además, el quelato orgánico de cinc de esta invención puede
formarse in situ en el fluido del pozo simplemente agregan-
do un compuesto de cinc soluble en agua y el quelante orgá-
nico en la proporción deseada. El quelante orgánico debe com-
binarse con el ion cinc soluble en una cierta relación pon-
20 deral que depende de su capacidad secuestradora. Para el NTA
y otros quelantes similares, la relación es alrededor de
25 4:1 a 99:1 y preferiblemente alrededor de 4:1 a 9:1. Los com-
puestos de cinc preferidos para formar el quelato orgánico
de cinc son el sulfato de cinc, cloruro de cinc o cualquier
compuesto de cinc soluble fácilmente asequible. El compues-
to de cinc puede contener un ion como acetato, sulfato, amo-
nio, bromato, bromuro, clorato, cloruro, formiato, yoduro,
30

1 nitrato, silicofluoruro, sulfoxilato o hidrosulfito.

5 Para ciertas aplicaciones donde son un problema a la vez el
sulfuro de hidrógeno y la corrosión por el oxígeno, es prefe-
rible agregar el cinc al fluido perforador en forma de hidro-
sulfito de cinc suspendido en un vehículo orgánico líquido.
Preferiblemente el hidrosulfito de cinc es de tamaño de partí-
cula fino para facilitar la suspensión y acelerar la velocidad
de reacción. El hidrosulfito de cinc debe estar constituido
en gran parte por hidrosulfito de cinc puro, v.g. de una pure-
za del 80 % aproximadamente, pero también puede haber otros
10 compuestos de cinc y otros compuestos de hidrosulfito en el
hidrosulfito de cinc.

15 El fluido vehículo para el hidrosulfito de cinc es preferi-
blemente un líquido orgánico. Puede ser un hidrocarburo alifá-
tico, aromático o sustituido o mezclas de los mismos, siempre
que el vehículo líquido sea esencialmente no reactivo con el
hidrosulfito de cinc, el oxígeno, el sulfuro de hidrógeno o
la mayor parte de los aditivos comunes de los fluidos para po-
zos. El vehículo líquido orgánico debe tener una viscosidad
20 suficiente para suspender el hidrosulfito de cinc y cualquier
otro aditivo, por ejemplo por lo menos alrededor de 5 centi-
poises. Para obtener la viscosidad deseada, pueden utilizarse
espesantes no reactivos como sílice o polímeros. También pue-
den utilizarse otros aditivos para modificar el punto de flui-
25 dez, la inflamabilidad, la volatilidad, el color, etc. Los
vehículos preferidos son los aceites minerales, diésel y que-
roseno. El hidrosulfito de cinc se encuentra en el vehículo
a una concentración alrededor del 10 al 90 % en peso y prefe-
riblemente alrededor del 15 al 75 %. También pueden utilizarse
30 emulgentes, agentes tensoactivos o agentes dispersantes para

1 modificar las características de dispersión de la suspensión.
La suspensión de hidrosulfito de cinc puede utilizarse en
fluidos acuosos, fluidos de base oleosa o emulsiones que son
utilizados como fluidos rellenadores o como fluidos de pozos.

5 Para preparar el quelato pueden utilizarse compuestos me-
nos solubles como carbonato de cinc o carbonato básico de
cinc pero entonces son necesarios unos tiempos de reacción
mayores. Para utilizar compuestos de cinc menos solubles, los
quelatos pueden ser mezclados previamente y separados del
10 anión. El anión del compuesto utilizado para proporcionar el
ion cinc para el quelante debe ser controlado para evitar
efectos adversos. Por ejemplo, si se emplea carbonato de cinc,
el quelato debe ser premezclado y purificado para eliminar el
carbonato ya que el ion carbonato floclula a las arcillas en-
15 contradas en los fluidos perforadores.

Para los lodos de base oleosa o para los fluidos de emul-
sion externa oleosos, un secuestrador preferido del sulfuro de
hidrogeno es el carbonato básico de cinc. Este material secues-
trador puede ser agregado directamente al fluido perforador
20 como material en partículas finamente divididas o suspendido
en una suspensión que utiliza un vehículo orgánico líquido co-
mo se ha descrito anteriormente. Para los fluidos de emulsión
externa oleosos, el secuestrador puede suspenderse en un vehí-
culo líquido acuoso u orgánico. El carbonato básico de cinc
25 puede suspenderse en el fluido vehículo a concentraciones del
orden del 10 al 90 % en peso y preferiblemente del 15 al 75 %
en peso. Pueden utilizarse otros aditivos para modificar las
propiedades del fluido vehículo tales como viscosidad, infla-
mabilidad, volatilidad, color, etc, como se ha indicado aquí.
30 Un lodo o fluido oleoso de base es el que contiene por lo me-

1 nos una fase líquida oleosa u orgánica tal como un hidrocarburo normalmente líquido.

5 El quelato también puede formarse in situ en el fluido; sin embargo, el quelante y el compuesto soluble de cinc deben ser agregados juntos y mezclados de manera que el ion cinc no precipite las arcillas y el quelante no sea adsorbido sobre las partículas sólidas. El quelante debe agregarse en exceso. Para los fluidos perforadores con altas concentraciones de sólidos, el quelante y el cinc o la mezcla quelante
10 te deben ser agregados lentamente y mezclados bien con el fluido perforador antes de hacerle circular por el pozo.

La preparación y uso de los quelatos organometálicos de esta invención resultará evidente para un experto en este campo a la vista de esta descripción. Las siguientes referen
15 cias se citan e incorporan aquí por referencia:

- Patente estadounidense 2.801.994 de Gray
- Patente estadounidense 3.099.874 de Chisholm
- Patente estadounidense 3.107.739 de Mathews
- 20 Patente estadounidense 3.146.199 de Salathiel y colaboradores.
- Patente estadounidense 3.431.202 de VanBlaricom y colaboradores.
- Patente estadounidense 3.441.504 de Browning y colaboradores.
- 25 Patente estadounidense 3.462.239 de Swanson y colaboradores.
- Patente estadounidense 3.506.572 de Van Dyke y colaboradores
- Patente estadounidense 3.578.508 de Pearlman
- 30 Patente estadounidense 3.580.934 de Murray colaboradores.

1

Patente estadounidense 3.669.613 de Knox y colaboradores

5

Patente estadounidense 3.697.498 de Browning y colaboradores

Patente estadounidense 3.699.042 de Browning y colaboradores

10

Patente estadounidense 3.810.882 de Browning y colaboradores

15

Patente estadounidense 4.059.533 de Watson y colaboradores

Patente estadounidense 3.928.211 de Browning y colaboradores

20

Patente estadounidense 4.000.083 de Heesen

Stanley Chaber y Arthur E. Martell, Organic Sequestering Agents, John Wiley & Sons, Inc., New York

25

Lars Gunnar Sillen y Arthur E. Martell, Stability Constants Of Metal-Ion Complexes, Metcalfe & Cooper Limited, Londres, 1964

30

K.B. Yatsimirskii y V.P. Vasil'ev, Instability Constants Of

1

Complex Compounds, Consultants Bureau, New York, 1960.

Estas referencias describen secuestradores anteriores, métodos de preparación de diversos quelantes y prácticas en el campo de lodos de perforación.

5

EJEMPLOS

10

Se estudió la reacción de diversas muestras de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en un fluido perforador normal de base acuosa ($pH = 9,0$). El nivel de tratamiento con los aditivos fué calculado para dar la misma concentración molar de cinc metálico en todas las muestras ensayadas. El sulfuro de hidrógeno fué generado a partir de sulfuro sódico (Na_2S) 0,1M con ácido sulfúrico y el H_2S se hizo borbotear a través de la muestra de fluido perforador en una mezcladora Waring. Por cada 100 ml de Na_2S 0,1M utilizados, se produjeron 970 ppm de H_2S para la reacción en el fluido perforador. El sulfuro de hidrógeno se hizo pasar a través de la muestra hasta que se detectó la emisión de H_2S mediante el papel de acetato de plomo, que indica la saturación de los lodos con H_2S .

15

20

El efecto del aditivo sobre el cuarteamiento bajo tensión fué evaluado utilizando cojinetes de acero pretensados en diversos fluidos perforadores a $150^\circ F$ ($65,5^\circ C$) con rodadura; es decir, envejecimiento o rodadura en caliente de la muestra durante un periodo de tiempo establecido.

25

La mayoría de los quelatos que se sintetizaron implicaban las siguientes etapas:

30

1. Se agitan cantidades equimoleculares del agente quelante y sal de cinc en una cantidad mínima de agua durante 30 minutos.
2. La solución se basifica (pH 8-9) con KOH.

1 3. Se agrega etanol absoluto para precipitar los quelatos,
que se filtran y secan.

5 La estabilidad de los quelatos organometálicos de plomo,
cinc y cobre varía con el metal, agente quelante, pH,
etc. Con el ión metálico de cinc quelatado con ácido nitrilotriacético (NTA), los compuestos ejercen poco efecto perjudicial sobre las propiedades del fluido perforador. El sulfuro de hidrógeno reacciona rápidamente con los quelatos de cobre, plomo y cinc de NTA, precipitando el ion sulfuro como
10 CuS, PbS o ZnS insolubles. Aunque estos compuestos son eliminadores muy eficaces del H₂S, solamente el ZnNTA impide también el cuarteamiento bajo tensión por sulfuro de los cojinetes pretensados de acero y no ejerce ningún efecto perjudicial sobre los lodos perforadores. De hecho, los cojinetes colocados en lodos tratados con PbNTA y CuNTA frecuentemente se cuarteán antes que los cojinetes del lodo no tratado.

15 Los lignosulfonatos de cinc que contienen cinc son eficaces para evitar el cuarteamiento bajo tensión de los cojinetes. Sin embargo, la formación de espuma constituye un grave problema y la concentración de cinc es muy baja en este quelato.

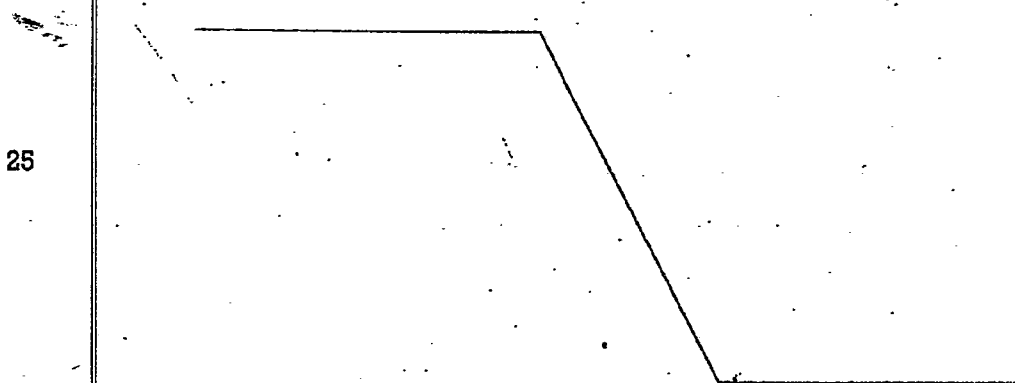
20 Los compuestos inorgánicos de cinc (cincato sódico) y de plomo (plumbito sódico) son eficaces eliminadores del H₂S. Pero estos compuestos no evitan el cuarteamiento bajo tensión por el sulfuro de los cojinetes en el lodo tratado.

25 Las muestras se ensayaron como se ha descrito. Las muestras de lodo de base acuosa se formularon como sigue,
basándose en un barril de 42 galones (159 litros) conteniendo agua con los siguientes aditivos: 0,9 ppb NaCl (2,57 g/l),
30

1 1,75 ppb CaCO_3 (4,98 g/l), 16 ppb de bentonita Wyoming
5 (45,6 g/l), 28 ppb de bentonita del Sur (79,8 g/l), 4 ppb
de lignosulfonato de cromo (11,4 g/l) como dispersante y
un aditivo de pérdida de fluidez. El pH se ajustó a 9,0 con
NaOH. Se agregaron diversos quelatos y agentes eliminadores
de H_2S en las cantidades y con los resultados indicados en
la tabla. Una ppb es una libra por barril de 42 galones de
fluido total y es igual a 1 gramo por cada 350 mililitros
de fluido o alrededor de 3 g por litro de fluido (2,85 g/l).

10 La reología, la pérdida de fluidez y el pH de cada
muestra se midieron empleando un viscosímetro de lectura di-
recta de tipo Fann, una célula de pérdida de fluidez o un
pehachímetro de acuerdo con el método API 13B.

15 Las mezclas de cinc-NTA se prepararon haciendo reac-
cionar NTA sódico (NTANa_3) con cada uno de los compuestos
 ZnCl_2 y ZnSO_4 . Estas mezclas se ensayaron como suspensiones
y como sólidos secados en estufa. Los ensayos indican que
estas mezclas dan resultados aceptables en la prevención
20 del cuarteamiento bajo tensión de los cojinetes de acero;
sin embargo, los mejores resultados se obtienen con ZnNTA
premezclado y purificado.



30

1

TABLA I

Identificación de las muestras (Tablas II-XI)

Cada muestra está constituida por 350 ml de lodos de base acuosa, con o sin la cantidad de aditivos o tratamiento indicados.

5

<u>Muestra N°</u>	<u>Descripción</u>
1, 3, 6, 8, 10, 12	Lodos de base acuosa
2, 5, 9, 11, 13	2,86 ppb (8,15 g/l) de ZnNTA, sal de cinc de ácido nitrilotriacético
10 4	24 ppb (68,4 g/l) de solución de lignosulfonato de cinc al 15 %
5	3,98 ppb (11,34 g/l) de sal de cinc de ácido etilendiaminotetraacético (ZnEDTA)
7	1,12 ppb (3,19 g/l) de carbonato básico de cinc (ZnCO ₃)
15 14, 19	2 ppb (5,7 g/l) de ZnNTA
15	Lodo de base con tratamiento con H ₂ S
16	2 ppb (5,7 g/l) de ZnCO ₃
17	Lodo de base sin H ₂ S
18	Lodo de base con H ₂ S
20 20	2 ppb (5,7 g/l) de carbonato de cobre (CuCO ₃)
21	2 ppb (5,7 g/l) de ZnEDTA
22	2 ppb (5,7 g/l) de ZnDET (dietilentriamina)
23	2 ppb (5,7 g/l) de ZnTETA (trietilentetramina)
25 24	Lodo de base normal con 1 ppb (2,85 g/l) de sulfuros o 2494 ppm de sulfuros. Envejecimiento por laminado en caliente a 150°F (65,6°C) durante 16 horas. Este lodo de base contiene 4,5 ppb (12,82 g/l) del dispersante lignosulfonato de cromo VC-10
30 25	Igual que la Muestra 24 con 2,08 ppb (5,93 g/l) de carbonato básico de cinc conteniendo 45 % de cinc.

1

TABLA I (continuación)

<u>Muestra n°</u>	<u>Descripción</u>
26	Igual que la Muestra 24 con 8,66 ppb (24,68 g/l) de ZnNTA conteniendo 21 % de cinc
27	Lodo de base normal sin sulfuro
28	Igual que la Muestra 24 con 8,6 ppb (24,51 g/l) de una mezcla de ZnSO ₄ y Na ₃ NTA conteniendo 21 % de cinc
29	Lodo de base normal igual que en la Muestra 24 sin sulfuros
30	Igual que la Muestra 29 con 5 ppb (14,25 g/l) de una mezcla de ZnSO ₄ /Na ₃ NTA en una relación ponderal de 35:65
31	Igual que la Muestra 30 con una relación de 40:60
32	Igual que la Muestra 30 con una relación de 45:55
33	Igual que la Muestra 30 con una relación de 50:50

5

10

15

20

25

30

TABLA II

Efecto del aditivo sobre la reología y la reacción con el sulfuro de hidrógeno

Reología inicial y absorción de H₂S

Muestra n°	Serie 1			Serie 2			Serie 3		
	1	2	3	4	5	6	7		
Viscosidad aparente	19,5	16,5	19,5	47,5	28,5	21,5	21,0		
Lectura a 600 rpm	39	33	39	95	57	43	42		
Lectura a 300 rpm	24	20	26	72	40	28	27		
Viscosidad plástica (VP)	15	13	13	23	17	15	15		
Límite elástico (LE)	9	7	13	49	23	13	12		
Resistencia a gelificar (10 seg.)	3	3	-	-	-	5	4		
Resistencia a gelificar (10 min.)	-	-	-	-	-	23	27		
Volumen de Na ₂ S 0,1M (ml) absorbidos	15	217	12	52**	14	24	24		
Temperatura final, °F (°C)	80 (26,7)	102 (38,9)	86 (30,0)	-	80 (26,7)	90 (32,2)	-		
pH final	-	-	8,1	6,5	8,1	-	-		

* espumado

** gelificado

Las Muestras 3, 4 y 5 indican que el ligrosulfonato de cinc y la sal de cinc de ácido etilendiaminotetraacético (ZnEDTA) producen un exceso de espuma y gelificación del fluido perforador.

Las Muestras 6 y 7 indican que el carbonato básico de cinc presenta muy poca capacidad de reacción con el H₂S.

TABLA II

Efecto del aditivo sobre la reología y la reacción con el

Reología inicial y absorción de

Muestra n°	Serie 1		Serie 2			S
	1	2	3	4	5	6
Viscosidad aparente	19,5	16,5	19,5	47,5	28,5	21,
Lectura a 600 rpm	39	33	39	95	57	43
Lectura a 300 rpm	24	20	26	72	40	28
Viscosidad plástica (VP)	15	13	13	23	17	15
Límite elástico (LE)	9	7	13	49	23	13
Resistencia a gelificar (10 seg.)	3	3	-	-	-	5
Resistencia a gelificar (10 min.)	-	-	-	-	-	23
Volumen de Na ₂ S 0,1M (ml) absorbidos	15	217	12	*	52**	14
Temperatura final, °F (°C)	80 (26,7)	102 (38,9)	86 (30,0)	-	-	80 (26,7)
pH final	-	-	8,1	6,5	8,1	-

* espumado

** gelificado

Las Muestras 3, 4 y 5 indican que el lignosulfonato de cinc y la sal de (ZnEDTA) producen un exceso de espuma y gelificación del fluido perfora

Las Muestras 6 y 7 indican que el carbonato básico de cinc presenta muy

25

30

TABLA II

bre la reología y la reacción con el sulfuro de hidrógeno

Reología inicial y absorción de H₂S

Serie 1		Serie 2			Serie 3	
1	2	3	4	5	6	7
19,5	16,5	19,5	47,5	28,5	21,5	21,0
39	33	39	95	57	43	42
24	20	26	72	40	28	27
15	13	13	23	17	15	15
9	7	13	49	23	13	12
3	3	-	-	-	5	4
-	-	-	-	-	23	27
15	217	12	*	52**	14	24
80	102	86	-	-	80	90
(26,7)	(38,9)	(30,0)	-	-	(26,7)	(32,2)
-	-	8,1	6,5	8,1	-	-

el lignosulfonato de cinc y la sal de cinc de ácido etilendiaminotetraacético
 una y gelificación del fluido perforador.

carbonato básico de cinc presenta muy poca capacidad de reacción con el H₂S.

1

TABLA III

Reología después de la reacción con H₂S

	<u>Serie 1</u>	
	<u>1</u>	<u>2</u>
<u>Muestra n°</u>		
5 Viscosidad aparente	18,5	17,5
Lectura a 600 rpm	37	35
Lectura a 300 rpm	22	21
Viscosidad plástica (VP)	15	14
Límite elástico (LE)	7	7
10 Resistencia a gelificar (10 segundos)	4	4
Resistencia a gelificar (10 minutos)	12	25
API (ml/30 minutos)	8	8

Estos ensayos demuestran que el quelato de ZnNTA presenta una gran capacidad de reacción con el H₂S, con buena reología y pérdida de fluidez.

15

TABLA IV

Reología inicial y pérdida de fluidez

	<u>Serie 1</u>	
	<u>8</u>	<u>9</u>
<u>Muestra n°</u>		
20 Viscosidad aparente	18	16,5
Lectura a 600 rpm	36	33
Lectura a 300 rpm	23	20
Viscosidad plástica (VP)	13	13
Límite elástico (LE)	10	7
25 Resistencia a gelificar (10 segundos)	3	6
Resistencia a gelificar (10 minutos)	14	38
Filtrado API (ml/30 minutos)	7,1	6,4

30

1

TABLA V

Reología y pérdida de fluidez después de rodadura en caliente
durante 16 horas a 150°F (65,6°C)

5

<u>Muestra n°</u>	<u>Serie 1</u>	
	<u>8</u>	<u>9</u>
Viscosidad aparente	18,5	19,5
Lectura a 600 rpm	37	39
Lectura a 300 rpm	22	22
Viscosidad plástica (VP)	15	17
Límite elástico (LE)	7	5
Resistencia a gelificar (10 segundos)	3	3
Resistencia a gelificar (10 minutos)	9	3
Filtrado API (ml/30 minutos)	6,6	7,6

10

Estos ensayos demuestran que el fluido perforador con ZnNTA presenta buena reología y pérdida de fluidez después de envejecer o rodar en caliente.

15

TABLA VI

Reología inicial

20

<u>Muestra n°</u>	<u>Serie 2</u>		<u>Serie 4</u>	
	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
Viscosidad aparente	22	22,5	18	19
Lectura a 600 rpm	44	45	36	38
Lectura a 300 rpm	37	39	22	25
Viscosidad plástica	7	6	14	13
Límite elástico (LE)	30	33	8	12
Resistencia a gelificar (10 segundos)	5	17	6	13
Resistencia a gelificar (10 minutos)	14	82	27	58

25

30

1

TABLA VII

Reología, pérdida de fluidez y absorción de H₂S después de

rodadura en caliente durante 16 horas a 325°F (162°C)

5

<u>Muestra n°</u>	<u>Serie 2</u>	
	<u>10</u>	<u>11</u>
Viscosidad aparente	46.5	38
Lectura a 600 rpm	93	76
Lectura a 300 rpm	62	59
Viscosidad plástica (VP)	31	17
Límite elástico (LE)	31	42
Resistencia a gelificar (10 seg.)	14	4
Resistencia a gelificar (10 min.)	244	45
Filtrado API (ml/30 minutos)	12,7	13,5
Volumen de Na ₂ S 0,1M (ml) absorbido	19	116

10

15

Estos ensayos demuestran que el lodo perforador con ZnNTA presenta buena reología y pérdida de fluidez después de reaccionar con H₂S y envejecer.

TABLA VIII

Reología y absorción de H₂S después de envejecer durante

8 días a 78°F (25,6°C)

20

<u>Muestra n°</u>	<u>Serie 4</u>	
	<u>12</u>	<u>13</u>
Viscosidad aparente	19	23,5
Lectura a 600 rpm	38	47
Lectura a 300 rpm	24	29
Viscosidad plástica (VP)	14	18
Límite elástico	10	11
Resistencia a gelificar (10 seg.)	4	5
Resistencia a gelificar (10 min.)	21	26
Volumen de Na ₂ S 0,1M (ml) absorbido	22	60

25

30

1 Estos ensayos demuestran que el lodo perforador con ZnNTA presenta buena reología después de envejecimiento térmico durante periodos prolongados con reacción con H₂S.

TABLA IX

5 Serie 1 - Rodadura durante 16 horas

<u>Muestra n°</u>	<u>Descripción del cojinete</u>
14	Oscuro medio; superficie áspera; sin fisuras
15	Oscuro; superficie lisa; cuarteado
10 16	Oscuro; superficie lisa; cuarteado

Serie 2 - Rodadura durante 5 horas con 2 cojinetes

20	Color oscuro; uno cuarteado
21	Negro; sin fisuras
22	Negro; sin fisuras
15 23	Oscuro; sin fisuras

Serie 2 - Rodadura durante 22 horas

17	Ambos negros y cuarteados
18	Ambos negros y cuarteados
19	Ambos oscuros; sin fisuras
20 20	Recubiertos de cobre; cuarteados
21	Ambos negros; uno cuarteado
22	Ambos negros; uno cuarteado
23	Ambos negros; uno cuarteado

25

30

TABLA X

	Eliminadores de sulfuros							
	Comparación de la eficacia				Formación in situ			
	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido
	24	25	26	27	28			
Muestra n°	8	11	12	10	18	15	13	22
Viscosidad aparente	15	22	21	20	33	30	26	44
600 rpm	8	11	12	12	25	16	18	30
300 rpm	7	11	9	8	8	14	8	14
Viscosidad plástica	1	0	3	4	17	2	10	16
Límite elástico (#/100 pies ² , 9 m ²)	1	1	1	1	3	1	8	7
Gel inicial	4	3	20	4	65	15	31	82
Gel a los 10 minutos	12,4	11,2	12,3	11,0	12,2	10,3	-	12,0
pH	1800	1080	1800	<1,0	15	17	-	-
H ₂ S residual	-	-	-	-	-	-	-	10
Sulfuros residuales	-	-	-	-	-	-	-	3-4

TABLA XI

	Relación de cinc a quelante							
	Inicial				Envejecido			
	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido
	29	30	31	32	33			
Muestra n°	16	12	16	15	20	15	23	16
Viscosidad aparente	32	24	33	30	40	30	47	32
600 rpm	20	14	21	16	25	17	32	19
300 rpm	13	10	12	14	15	13	15	13
Viscosidad plástica	7	4	9	2	10	4	17	6
Límite elástico (#/100 pies ² , 9 m ²)	4	1	2	1	8	1	13	1
Gel inicial	90	3	109	5	144	10	187	20
Gel a los 10 minutos	-	8,9	-	8,55	-	8,5	-	8,6
pH	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLA X

1

5

10

15

20

25

30

		Eliminadores				
		Comparación de la eficacia				
		Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial
		24	25	24	25	24
<u>Muestra n°</u>						
	Viscosidad aparente	8	11	12	10	18
	600 rpm	15	22	21	20	33
	300 rpm	8	11	12	12	25
	Viscosidad plástica	7	11	9	8	8
	Límite elástico (#/100 pies ² , 9 m ²)	1	0	3	4	17
	Gel inicial	1	1	1	1	3
	Gel a los 10 minutos	4	3	20	4	65
	pH	12,4	11,2	12,3	11,0	12,
	H ₂ S residual	1800	1080	1800	<1,0	15
	Sulfuros residuales	-	-	-	-	-

TABLA XI

		Relación de c				
		Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inic
		29	30	29	30	29
<u>Muestra n°</u>						
	Viscosidad aparente	16	12	16	15	2
	600 rpm	32	24	33	30	4
	300 rpm	20	14	21	16	2
	Viscosidad plástica	13	10	12	14	1
	Límite elástico (#/100 pies ² , 9 m ²)	7	4	9	2	1
	Gel inicial	4	1	2	1	
	Gel a los 10 minutos	90	3	109	5	14
	pH	-	8,9	-	8,55	-

TABLA X

Eliminadores de sulfuros

Comparación de la eficacia						Formación in situ			
al Envejecido		Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido
24	25		26		27		28		
3	11	12	10	18	15	13	-	22	15
5	22	21	20	33	30	26	-	44	29
3	11	12	12	25	16	18	-	30	17
7	11	9	8	8	14	8	-	14	12
1	0	3	4	17	2	10	-	16	5
1	1	1	1	3	1	8	-	7	2
4	3	20	4	65	15	31	-	82	50
2,4	11,2	12,3	11,0	12,2	10,8	-	-	12,0	-
0	1080	1800	<1,0	15	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	10	3-4

TABLA XI

Relación de cinc a quelante

cial Envejecido		Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido	Inicial	Envejecido
29	30		31		32		33		
16	12	16	15	20	15	23	16	31	16
32	24	33	30	40	30	47	32	62	33
20	14	21	16	25	17	32	19	49	20
13	10	12	14	15	13	15	13	13	13
7	4	9	2	10	4	17	6	36	17
4	1	2	1	8	1	13	1	22	2
90	3	109	5	144	10	187	20	239	28
-	8,9	-	8,55	-	8,5	-	8,6	-	8,6

1 La Tabla X, Muestras 24 a 26, demuestra que el
ZnNTA elimina eficazmente el H_2S de los lodos perforadores
con rapidez y durante un periodo prolongado de tiempo, con
buena reología del lodo. El ZnNTA reduce la concentración
5 de ion sulfuro prácticamente de forma instantánea en compa-
ración con el $ZnCO_3$ básico.

Las Muestras 27 y 28 de la Tabla X indican que el
quelato ZnNTA puede formarse in situ y reaccionar práctica-
mente de forma instantánea para eliminar el ion sulfuro. El
10 ZnNTA reduce la concentración de ion sulfuro a cantidades
traza solamente.

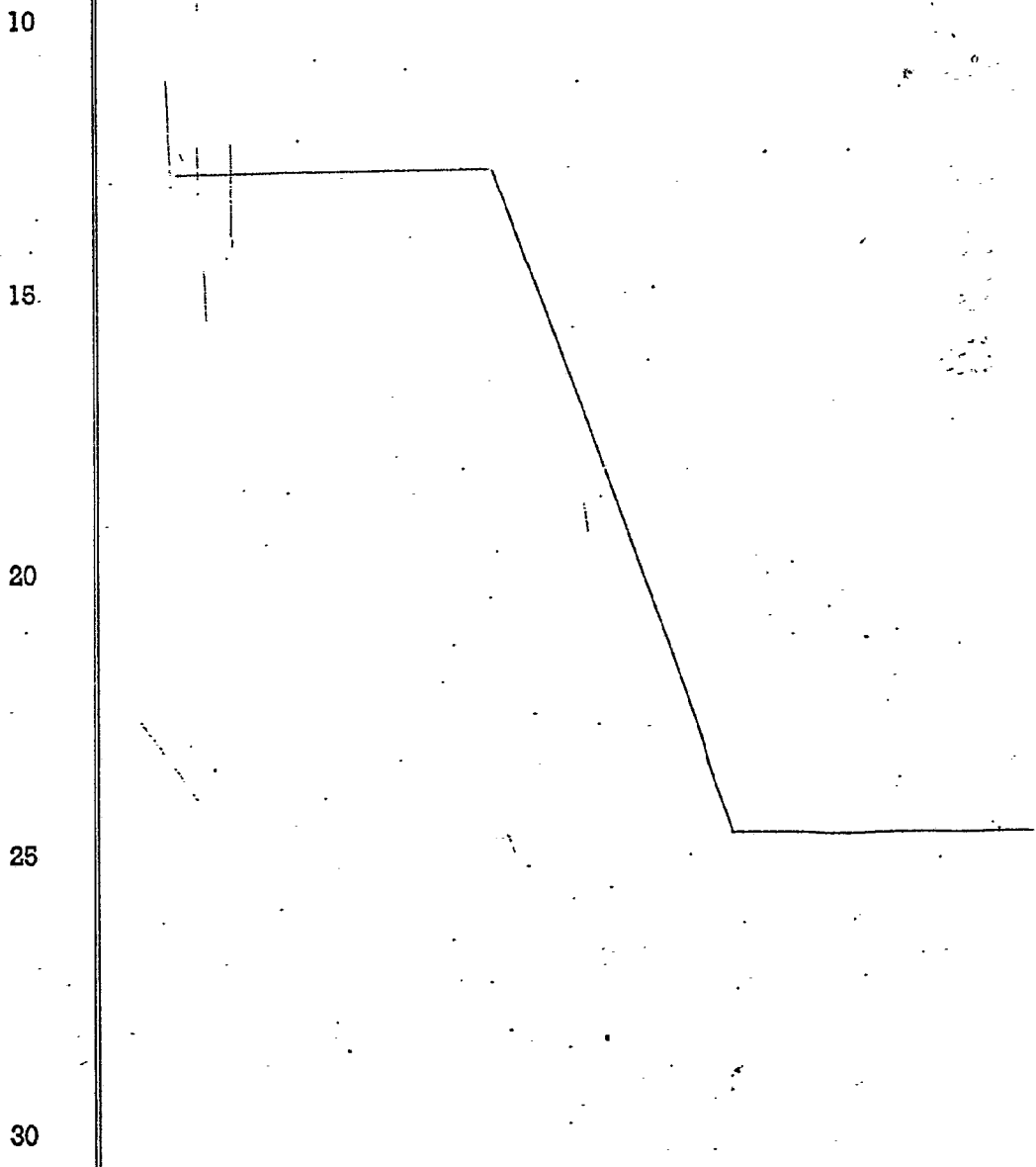
La Tabla XI, Muestras 29 a 33, indica que las rela-
ciones altas de ion cinc a NTA producen una mayor resisten-
cia del gel o mayor viscosidad y límite elástico a la eleva-
15 da concentración de aditivo de 5 ppb (14,25 g/l). La rela-
ción ponderal de ion cinc a NTA debe ser tal que el NTA se
encuentre en exceso molar con respecto al ion cinc.

EJEMPLO (Muestras 34-40)

20 Se preparó un lodo base empleando 350 ml de agua
desionizada, 88 g de sal, 10 g de arcilla atapulgita, 5 g
de almidón y 0,25 g de hidróxido sódico cáustico para cada
muestra. A tres muestras se agregaron porciones de bisulfito
amónico (NH_4HSO_3), como solución al 60 % en agua y se regis-
traron como libras por cada barril de 42 galones (ppb) o
25 gramos por cada 350 ml de muestra. A otras muestras se agre-
gó hidrosulfito de cinc como suspensión al 30 % en white-oil
y se registró como ppb, que es equivalente a g/350 ml de
muestra. Se midió el pH de varias muestras y se ajustó emplean-
do cáustica. Se agregaron a cada muestra 14 ml de una solu-
30 ción de sulfuro sódico a una concentración de 187,5 g de

1 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ por cada 1000 ml de solución en agua desionizada. Catorce ml son equivalentes a 1000 ppm de H_2S en 350 ml de lodo. Se midió el pH resultante y el H_2S presente. La concentración de H_2S se midió en un filtrado API utilizando un tren de gases Garrett. Después de hacer rodar en caliente las muestras en una estufa a 150°F ($65,5^\circ\text{C}$) durante 16 horas se midieron de nuevo el pH y la concentración de H_2S .

Las propiedades medidas en las muestras están tabuladas en la siguiente Tabla XII.



1

TABLA XII

Muestra	34	35	36	37	38	39	40
NH ₄ HSO ₃ (g o ppb)	lodo base	1	2	4	-	-	-
Hidrosulfito de cinc (g o ppb)	-	-	-	-	1	2	4
pH (antes del NaOH)	-	6,0	6,0	5,6	-	-	-
Cáustica (g o ppb)	-	0,25	0,25	0,75	-	-	-
pH (después del NaOH)	-	7,4	7,4	7,6	-	-	-
pH (después del Na ₂ S)	11,6	10,4	9,6	9,3	11,4	11,1	7,7
H ₂ S (ppm)	960	550	400	250	400	640	100
		Después de rodadura en caliente					
pH	11,1	10,3	9,7	9,1	11,1	10,9	9,2
H ₂ S (ppm)	480	300	175	25	340	120	trazas

10

TABLA XIII (Muestras 41-43)

	Muestra 41		Muestra 42		Muestra 43	
	Inicial	Después del ensayo	Inicial	Después del ensayo	Inicial	Después del ensayo
Secuestrador		NH ₄ HSO ₃		Hidrosulfito de cinc		Na ₂ SO ₃
Viscosidad Fann						
600 rpm	26	16	22	18	25	28
300 rpm	16	10	14	11	15	19
Viscosidad aparente (VA)	13	8	11	9	12,5	14
Viscosidad plástica (VP)	10	6	8	7	10	9
Límite elástico (LE)	6	4	6	4	5	10
Resistencia a gelificar, inicial	3	1	2	1	2	6
Resistencia a gelificar, 10 min.	22	1	19	2	22	31
pH	11,6	6,5	11,3	7,5	11,3	10,5
Temperatura, °C	24	24	24,5	24,5	23	23
Concentración de oxígeno (ppm)	7,8	-	8,2	-	8,3	-

15

20

25

30

1

TABLA XII

Muestra	34	35	36
NH ₄ HSO ₃ (g o ppb)	lodo base	1	2
Hidrosulfito de cinc (g o ppb)	-	-	-
pH (antes del NaOH)	-	-	6,0
Cáustica (g o ppb)	-	-	0,25
pH (después del NaOH)	-	-	7,4
pH (después del Na ₂ S)	11,6	10,4	9,6
H ₂ S (ppm)	960	550	400
		Después de rodadura en c	
pH	11,1	10,3	9,7
H ₂ S (ppm)	480	300	175

10

TABLA XIII (Muestras

15

	Muestra 41		Muestra 42	
	Inicial	Después del ensayo	Inicial	Después ensayo
Secuestrador		NH ₄ HSO ₃		Hidrosulf
Viscosidad Fann				
600 rpm	26	16	22	18
300 rpm	16	10	14	11
Viscosidad aparente (VA)	13	8	11	9
Viscosidad plástica (VP)	10	6	8	7
Límite elástico (LE)	6	4	6	4
Resistencia a gelificar, inicial	3	1	2	1
Resistencia a gelificar, 10 min.	22	1	19	2
pH	11,6	6,5	11,3	7
Temperatura, °C	24	24	24,5	24
Concentración de oxígeno (ppm)	7,8	-	8,2	

30

TABLA XIII

34	35	36	37	38	39	40
base	1	2	4	-	-	-
-	-	-	-	1	2	4
-	-	6,0	5,6	-	-	-
-	-	0,25	0,75	-	-	-
-	-	7,4	7,6	-	-	-
1,6	10,4	9,6	9,3	11,4	11,1	7,7
0	550	400	250	400	640	100
Después de rodadura en caliente						
1,1	10,3	9,7	9,1	11,1	10,9	9,2
0	300	175	25	340	120	trazas

TABLA XIII (Muestras 41-43)

muestra 41	Muestra 42		Muestra 43	
Después del ensayo	Inicial	Después del ensayo	Inicial	Después del ensayo
NH_4HSO_3	Hidrosulfito de cinc		Na_2SO_3	
16	22	18	25	28
10	14	11	15	19
8	11	9	12,5	14
6	8	7	10	9
4	6	4	5	10
1	2	1	2	6
1	19	2	22	31
6	6,5	11,3	7,5	11,3
24	24,5	24,5	23	23
8	-	8,2	-	8,3

1

EJEMPLO (muestra 41)

Se preparó un lodo base acuoso de tipo polimérico utilizando la siguiente receta, calculada en gramos (g) por cada muestra de 300 mililitros (ml), que es proporcional a libras por barril de 42 galones (ppb):

5

350 ml - agua desionizada

12 g - arcilla bentonítica

0,05 g - extendedor de la bentonita de un copolímero de poli(acetato de vinilo)/anhídrido maleico

10

0,5 g - polímero de poli(acrilamida AMOCO Drillaid 425

0,25 g - NaOH cáustico.

Las propiedades de este lodo Muestra 41 se midieron antes de airear con aire pasado a través de un tubo de dispersión del tren de gases Garrett y añadiendo gota a gota bisulfito sódico (al 60 % en agua) al lodo. Las propiedades medidas y calculadas están tabuladas en la Tabla XIII.

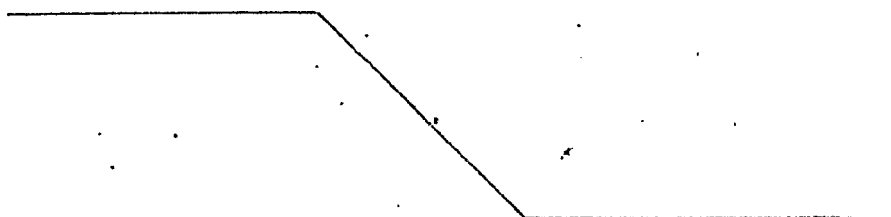
15

Después de medir las propiedades iniciales, se agregó gota a gota a la Muestra 41 la solución amónica, a razón de 3 gotas cada 60 segundos, con agitación (1 gota = 0,027933 g de NH_4HSO_3) y se registró la concentración de oxígeno en ppm. Al cabo de 20 minutos se reanudó la adición de la solución de NH_4HSO_3 . Los valores registrados para las gotas de solución añadidas, la concentración de oxígeno medida con un aparato YSI para la medida de oxígeno en partes por millón (ppm) y el tiempo en minutos se encuentran en la siguiente tabla:

20

25

30



1

TABLA XIV

<u>Tiempo</u>	<u>Gotas</u>	<u>O₂ ppm</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Gotas</u>	<u>O₂ ppm</u>
0	0	7,8	19:00	57	0,07
1:00	3	7,5	20:00	60	0,07
2:00	6	7,0	21:00*	-	0,70
3:00	9	6,4	22:00*	-	0,80
4:00	12	5,8	23:00*	-	2,00
5:00	15	5,0	24:00*	-	1,85
6:00	18	3,7	25:00*	-	1,75
7:00	21	0,9	26:00	-	1,60
8:00	24	0,45	27:00	63	1,40
9:00	27	0,33	28:00	66	0,55
10:00	30	0,25	29:00	69	0,43
11:00	33	0,20	30:00	72	0,37
12:00	36	0,15	31:00	75	0,32
13:00	39	0,10	32:00	78	0,26
14:00	42	0,09	33:00	81	0,23
15:00	45	0,07	34:00	84	0,18
16:00	48	0,07	35:00	87	0,15
17:00	51	0,07	36:00	90	0,14
18:00	54	0,07			

* Muestra aireada.

EJEMPLO (muestra 42)

25

Otra porción del lodo base polimérico (Muestra 42) fué ensayada, aireada y tratada con una suspensión al 30 % de hidrosulfito de cinc en White-oil. Las propiedades de la Muestra 42 se encuentran en la Tabla XIII. El hidrosulfito de cinc se agregó gota a gota a razón de 3 gotas por minuto (1 gota = 0,018484 g de hidrosulfito de cinc). El tiempo en minutos, las gotas de suspensión y la concentración de oxígeno

30

1 no en ppm están tabulados a continuación:

TABLA XV

	Tiempo	Gotas	O ₂ ppm	Tiempo	Gotas	O ₂ ppm
5	0	0	8,20	18:00	54	0,11
	1:00	3	8,20	19:00	57	0,10
	2:00	6	8,07	20:00	60	0,10
	3:00	9	7,80	21:00*	-	2,00
	4:00	12	7,48	22:00*	-	3,85
10	5:00	15	7,03	23:00*	-	5,20
	6:00	18	6,45	24:00*	-	4,70
	7:00	21	5,78	25:00*	-	4,30
	8:00	24	5,00	26:00	-	4,00
	9:00	27	4,20	27:00	-	1,40
15	10:00	30	3,35	28:00	-	0,90
	11:00	33	2,55	29:00	-	0,57
	12:00	36	1,65	30:00	-	0,46
	13:00	39	0,75	31:00	-	0,43
	14:00	42	0,30	32:00	63	0,37
20	15:00	45	0,20	33:00	66	0,35
	16:00	48	0,15	34:00	69	0,31
	17:00	51	0,14	35:00	72	0,38

* Muestra aireada.

EJEMPLO (Muestra 43)

25. Una tercera porción del lodo base polimérico (Muestra 43) fué ensayada, aireada y tratada con una solución de 20 g de sulfito sódico anhidro, (Na₂SO₃) por 100 ml de solución en agua desionizada. Las propiedades de la Muestra 43 se encuentran en la Tabla XIII. La solución de sulfito sódico se
30 agregó a razón de 3 y 5 gotas por minuto, con agitación como

1 en el caso de las muestras anteriores (1 gota = 0,0262415 g de Na_2SO_3). El tiempo en minutos, las gotas de solución y la concentración de oxígeno en ppm están tabuladas a continuación:

5

TABLA XVI

10

15

20

25

30

<u>Tiempo</u>	<u>Gotas</u>	<u>O₂ ppm</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Gotas</u>	<u>O₂ ppm</u>
0	0	8,30	24:00	100	5,20
1:00	3	8,28	25:00	105	4,85
2:00	6	8,28	26:00	110	4,50
3:00	9	8,28	27:00	115	4,15
4:00	12	8,20	28:00	120	3,80
5:00	15	8,10	29:00	125	3,50
6:00	18	8,18	30:00	130	3,15
7:00	21	8,11	31:00	135	2,73
8:00	24	8,10	32:00	140	2,34
9:00	27	8,05	33:00	145	1,90
10:00	30	8,0	34:00	150	1,40
11:00	35	7,98	35:00	155	1,00
12:00	40	7,9	36:00	160	0,65
13:00	45	7,8	37:00	165	0,42
14:00	50	7,71	38:00	170	0,31
15:00	55	7,51	39:00	175	0,25
16:00	60	7,35	40:00	180	0,21
17:00	65	7,12	41:00	185	0,20
18:00	70	6,92	42:00	190	0,18
19:00	75	6,80	43:00	195	0,15
20:00	80	6,52	44:00	200	0,15
21:00	85	6,30	45:00	205	0,13
22:00	90	6,00	46:00	210	0,11
23:00	95	5,70	47:00	215	0,10

1

TABLA XVI (continuación)

Tiempo	Gotas	O ₂ ppm	Tiempo	Gotas	O ₂ ppm
48:00	220	0,10	63:00	255	0,37
49:00	225	0,10	64:00	260	0,34
50:00	230	0,10	65:00	265	0,31
51:00*	-	0,75	66:00	270	0,28
52:00*	-	1,62	67:00	275	0,25
53:00*	-	2,30	68:00	280	0,23
54:00*	-	2,55	69:00	285	0,20
55:00*	-	2,85	70:00	290	0,19
56:00	-	0,30	71:00	295	0,16
57:00	-	0,70	72:00	300	0,15
58:00	-	0,65	73:00	305	0,14
59:00	235	0,55	74:00	310	0,13
60:00	240	0,50	75:00	315	0,11
61:00	245	0,45	76:00	320	0,10
62:00	250	0,41			

* Muestra aireada.

20

En las Muestras 34-43 se observa que el hidrosulfito de cinc elimina eficazmente el oxígeno y el sulfuro de hidrógeno de los fluidos perforadores sin afectar adversamente a la reología del fluido perforador.

EJEMPLO (Muestras 44-54)

25

Once porciones (Muestras 44-54) de aceite diesel n° 2 se saturan de sulfuro de hidrógeno (H₂S) haciendo borbotear el sulfuro de hidrógeno a través del aceite diesel durante hora y media. En cada muestra se introduce una porción de un material secuestrador finamente dividido a una concentración de 10 g por cada 350 ml de muestra o 10 libras por ca-

30

1 da barril de 42 galones (ppb). Cada muestra se cierra her-
méticamente y se agita magnéticamente durante hora y media.
Se analiza la concentración de sulfuro de hidrógeno en cada
5 muestra empleando un aparato de combustión Wickhold, antes
y después de la adición de cada material secuestrador en-
sayado. El material secuestrador de sulfuro de hidrógeno y
el porcentaje de sulfuro de hidrógeno eliminado están tabu-
lados a continuación:

10

TABLA XVII

<u>Muestra</u>	<u>Secuestrador ensayado</u>	<u>% de H₂S eliminado</u>
44	CaO	9,2
15. 45	CaCO ₃	32,9
46	Ca(OH) ₂	82,2
47	Zn ₂ (OH) ₂ CO ₃	84,2
48	Zn ₂ (OH) ₂ CO ₃	84,7
49	ZnO	31,8
20 50	ZnSO ₄	23,8
51	Zn (polvo)	25,0
52	ZnNTS	25,4
25 53	Fe ₃ O ₄	32,8
54	Na ₂ SO ₃	29,6

ZnNTS es un complejo de cinc-ácido nitrilotriacético.

30

En las Muestras 45-54 se observa que el carbonato bá-
sico de cinc (Zn₂(OH)₂CO₃) y el hidróxido cálcico (Ca(OH)₂)

1 elimina eficazmente el sulfuro de hidrógeno de los fluidos en los que la fase continua o externa es un líquido orgánico o un lodo base oleoso.

5 En resumen la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un método de inactivación del sulfuro ionizable en un fluido para la perforación de pozos que tiene un pH de 5 a 12 aproximadamente, sin afectar adversamente a la reología de dicho fluido, cuyo método comprende:

15 a) hacer reaccionar, dentro o fuera del seno del fluido, por lo menos un componente destinado a suministrar ión cinc con un agente quelatante orgánico en cantidad suficiente para quelatar a dicho ión cinc hasta que el ión cinc reacciona con ión sulfuro, obteniéndose un compuesto de agente quelatante y cinc con una constante de estabilidad comprendida entre aproximadamente 10 y 16 que impide la formación de un hidróxido de cinc insoluble, manteniéndose la concentración de dicho componente a nivel suficiente para inactivar el sulfuro ionizable en dicho fluido del pozo;

20 b) hacer reaccionar en el seno del fluido, el complejo de agente quelante y cinc, procedente de la etapa anterior, con el ión sulfuro presente en dicho fluido, para formar sulfuro de cinc que precipita, evitándose así los inconvenientes que la presencia del sulfuro ionizable puede ocasionar.

25 2. Un método según la reivindicación 1, donde el quelato orgánico de cinc, se forma in situ y su constante de estabilidad es tal que impide la formación de hidróxido de cinc hasta valores del pH de 10-11 aproximadamente.

30

1 3. Un método según la reivindicación 1, donde el -
quelato orgánico de cinc se forma fuera del seno del fluido
y su constante de estabilidad es tal que impide la formación
de hidróxido de cinc hasta valores del PH de 10-11 aproxima-
5 damente.

 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el agente quelatante del quelato de ion cinc es ácido nitrilo-
lotriacético, una sal de nitrilotriacetato o una mezcla de
ambos.

10 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde
el agente quelatante es ácido nitrilotriacético o una sal
del mismo.

 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el componente cinc es por lo menos un compuesto de cinc que
15 contiene un anión que es acetato, sulfato, bromato, bromuro,
clorato, cloruro, formiato, yoduro, nitrato, silicofluoruro,
sulfoxilato o hidrosulfito.

 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el agente quelante es ácido β -mercaptoetiliminodiacético,
20 ácido ditiotartárico, ácido etilen-bis-N,N'-2- (aminometil)
piriden-N,N'-diacético, β, β', β'' - triaminotrietilamina;
ácido N-hidroxi-etilendiaminotetraacético, ácido etilendia-
mino-N,N'-dipropiónico-N,N'-diacético, trietilentetramina,
25 ácido etilendiamino-N,N'-diacético, etilen-bis- α, α' (2-emi-
nometil) pirideno, ácido α, β -diaminopropiónico, ácido etilen
diamino-N, N'-diacético o ácido nitrilotriacético.

 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el quelato orgánico de cinc, comprende por lo menos un com-
ponente destinado a suministrar ion cinc con un anión que
30 no produce la floculación de las arcillas en dicho fluido.

1 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde
el componente de cinc es por lo menos un compuesto de cinc
con un anión que es acetato, sulfato, bromuro, cloruro, for-
miato, yoduro, nitrato, sulfoxilato o hidrosulfito, en una
5 base oleosa.

10 10. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde
el componente de cinc es por lo menos un compuesto de cinc
con un anión que es acetato, sulfato, carbonato, bromato,
bromuro, clorato, cloruro, formiato, yoduro, nitrato, sili-
cofluoruro, sulfoxilato o hidrosulfito en una base oleosa.

15 11. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
por: UN METODO DE INACTIVACION DEL SULFURO IONIZABLE EN UN
FLUIDO PARA LA PERFORACION DE POZOS.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y cuatro
páginas mecanografiadas.

25
30
Madrid, 23 de Mayo de 1978
BERNARDO UNGRIA
P.P.

