



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 92597 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C09K007/06 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.12.15

(30) *Prioridade:* 1988.12.19 DE 3842659

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.06.29

(45) *Data e BPI da concessão:*
05/95 1995.05.10

(73) *Titular(es):*

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN
HENKELSTRASSE 67 D-40 589 DUSSELDORF DE

BAROID LIMITED
ST.MAGNUS HOUSE GUILD STREET ABERDEEN,
AB1 2NJ GB

(72) *Inventor(es):*

HEINZ MULLER DE
CLAUS-PETER HEROLD DE
STEPHAN VON TAPAVICZA DE
STEPHEN GRIMES US
JEAN-MARC BRAUN DE

(74) *Mandatário(s):*

AMÉRICO DA SILVA CARVALHO
RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES AUXILIARES DAS PERFURAÇÕES DE POÇOS DE PETRÓLEO OU DE GÁS NATURAL EM ESPECIAL, PARA A EXPLORAÇÃO AO LARGO DE JAZIDAS DE PETRÓLEO OU GÁS NATURAL, CONTENDO ÓLEOS CONSTITUÍDOS POR ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXILICOS INSATURADOS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

Wifama

P.I.Nº.92.597

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES AUXILIARES DAS PERFURAÇÕES DE POÇOS DE PETRÓLEO OU DE GÁS NATURAL EM ESPECIAL, PARA A EXPLORAÇÃO AO LARGO DE JAZIDAS DE PETRÓLEO OU GÁS NATURAL, CONTENDO ÓLEOS CONSTITUÍDOS POR ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS INSATURADOS"

que apresenta

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, alemã, industrial, com sede em Henkelstrasse 67, 4000 Dusseldorf, República Federal da Alemanha e BARRON'S LIMITED, escocesa, industrial, com sede em St. Magnus House, Guild Street Aberdeen, Escócia AB1 2NJ

RESUMO:

A invenção refere-se ao processo para a preparação de composições auxiliares da perfuração de poços de petróleo contendo ésteres seleccionados escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperaturas entre 0° e 5°C, provenientes de álcoois monofuncionais com 2 a 12 átomos de carbono e de ácidos monocarboxílicos uma e/ou várias vezes olefinicamente insaturados, com 16 a 24 átomos de carbono como fase oleosa de lamas dos líquidos de perfuração invertida, que são adequados para uma exploração não poluidora do ambiente, ao largo

- 2 -
Wifama

de jazidas de petróleo ou de gás natural e contêm, numa fase oleosa pronta, uma fase aquosa dispersa, assim como emulsio-
nantes, cargas, aditivos para perda de fluidez e, se assim
se desejar, outros aditivos usuais, juntamente, com uma reser-
va de álcoois, com a condição de que seja dispensado o empre-
go simultâneo de quantidades significativas de bases forte-
mente hidrófilas, como um hidróxido alcalino, e/ou dietano-
lamina, e uma eventual adição de calcário seja limitada ao
valor máximo de cerca de $5,7 \text{ Kg/m}^3$ (2 lb/bbl) do líquido
oleoso de perfuração.

A invenção refere-se a novos líquidos para perfu-
rações à base de óleos de ésteres e às lamas de perfurações
inversas subsequentemente formadas, os quais se caracterizam
por uma elevada compatibilidade ecológica com simultâneas
boas propriedades de estabilidade e de uso. Um sector de apli-
cação importante para os novos sistemas de perfurações são
as perfurações ao largo da costa marítima para a exploração
das jazidas de petróleo e /ou de gás natural, de forma que
a invenção propõe-se, especialmente neste caso, pôr à dispo-
sição líquidos para perfuração tecnicamente utilizáveis, com
elevada compatibilidade ecológica. A aplicação dos novos sis-
temas de líquidos de perfurações tem especial importância no
sector marítimo, todavia não se limita a este sector. Os no-
vos sistemas de líquidos de perfuração podem ter em geral
aplicação também nas perfurações em terra, por exemplo nas
perfurações em geotermia, nas perfurações para a obtenção de
água, na realização de perfurações científicas e nas perfu-
rações na área mineira. Basicamente também é neste caso vá-
lido o facto de que, através dos líquidos de perfuração oleo

- 3 -
Wifama

sos seleccionados de acordo com a presente invenção, à base de ésteres, o sector dos problemas de toxicidade ecológica é particularmente simplificado.

Os sistemas de líquidos de perfuração para a realização de perfurações em rochas mediante a aplicação de resíduos de perfuração dissolvidos são, como se sabe, limitados aos sistemas fluídos espessados, à fase de água ou à base de óleos. Estes últimos sistemas referidos, à base de óleos, têm na prática uma importância crescente e, neste caso, especialmente no sector das perfurações ao largo da costa marítima ou no atravessamento de camadas sensíveis à água.

Os líquidos de perfurações à base de óleo são aplicados, em geral, como as assim chamadas lamas de emulsão invertidas, que são constituídas por um sistema trifásico: óleo, água e sólidos em partículas finas. Trata-se, neste caso, de preparados do tipo de emulsões água-em-óleo, ou seja, a fase aquosa é finamente dispersa, de modo heterogéneo, na fase de óleo fechada. Para a estabilização do sistema total e para a regulação das desejadas propriedades de aplicação é prevista uma pluralidade de substâncias aditivas, em especial emulsificantes ou sistemas de emulsionantes, cargas, aditivos de reposição do fluído, reservas de compostos alcalinos, reguladores da viscosidade e semelhantes. Para mais detalhes indicam-se, por exemplo, a publicação de P. A. Boyd e outros, "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds", Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 a 142, assim como R. B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud", Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 a 981, assim como a literatura nele citada.

Os líquidos de perfurações à base de óleos eram inicialmente produzidos em fracções de óleo Diesel com um teor de substâncias aromáticas. Para o desvenenamento e a redução da problemática ecológica deles decorrente foi então

Wifama

proposto, empregar fracções de hidrocarbonetos amplamente isentas de substâncias aromáticas - actualmente designadas também como "óleos não poluentes" como fase de óleo fechada - vide sobre este tema a literatura acima referida.

Quando desta forma foram alcançados determinados progressos com a exclusão dos compostos aromáticos, então tornou-se urgentemente necessária uma redução da problemática em relação ao meio ambiente - solucionada com os líquidos de perfuração do tipo aqui revelado. Isto tem validade especial para a realização de perfurações ao largo da costa, para a exploração de jazidas de petróleo ou de gás natural, porque o sistema ecológico marinho reage de modo especialmente sensível ao emprego de substâncias tóxicas e dificilmente decomponíveis.

A tecnologia proposta reconheceu, há algum tempo, a importância das fases oleosas à base de ésteres para a solução destes problemas. Assim, as patentes norte-americanas 4 374 737 e 4 481 121 descrevem líquidos de perfurações à base de óleos, nos quais se empregam óleos não poluentes. Como óleos não poluentes citam-se, sequencialmente e com o mesmo valor, as fracções de óleos minerais e óleos vegetais isentos de compostos aromáticos, do tipo de óleo de amendoim, óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de milho, óleo de arroz ou também óleos de origem animal, como o óleo de baleia. Trata-se, em suma, nos óleos de ésteres ali mencionados, de origem vegetal e animal, de triglicéridos de ácidos gordos naturais, que possuem reconhecidamente uma elevada compatibilidade com o meio ambiente e, em relação às fracções de hidrocarbonetos - mesmo que estas estejam isentas de compostos aromáticos - possuem, em questões ecológicas, uma nítida superioridade.

De modo interessante, todavia, nenhum exemplo das referidas patentes norte-americanas ilustra o emprego dos citados óleos de ésteres naturais nos líquidos de perfurações

- 5 -
Wifaria

inversas do tipo aqui revelado. Directamente empregam-se fracções de óleos minerais como fase oleosa fechada.

As experiências que estão na base da invenção demonstraram que o emprego recomendado no estado da técnica de óleos facilmente decomponíveis, de origem vegetal e/ou animal, não pode ser levado em consideração por razões práticas. Não são consideradas as propriedades reológicas de tais fases oleosas para largo intervalo de temperaturas exigidas pela prática, compreendido entre 0 e 5°C por um lado, e até 250°C ou mais, por outro lado.

O ensinamento da patente americana US-PS 4 481 121 menciona, na sua parte de descrição geral, como fase oleosa aplicável, além dos triglicéridos, também um produto comercializado "Arizona 208", da firma Arizona Chemical Company, Wayne, N.Y., o qual é formado por um éster de isooctil-monoálcool purificado, de ácidos gordos de óleo de pinheiro altamente puros. Um éster, mencionado pela primeira vez na referida patente, proveniente de um álcool monofuncional e de ácidos carboxílicos monofuncionais é ilustrado como tendo o mesmo valor que os triglicéridos de origem natural e/ou fracções de hidrocarbonetos isentas de compostos aromáticos.

Na mencionada patente norte-americana não se encontram quaisquer outros exemplos de processamento ulterior para emprego de um éster desse tipo, a partir de componentes monofuncionais.

A revelação da invenção a seguir descrita parte do reconhecimento de que é realmente possível preparar líquidos de perfurações inversas à base de óleos, do tipo aqui tratado, à base de óleos de ésteres com elevada compatibilidade com o meio ambiente, que, em seu comportamento na armazenagem e na aplicação, correspondem aos melhores sistemas de líquidos de perfuração inversas à base de óleos, no entanto possuem, igualmente, a vantagem adicional da elevada tolerân-

- 6 -
Wifama

cia por parte do meio ambiente. Dois conhecimentos essenciais predominam, neste caso, na revelação de acordo com a invenção:-

Para a formação dos líquidos de perfurações inversas à base de óleos não são adequados os triglicéridos que ocorrem sob a forma de óleos naturais; todavia são aplicáveis os ésteres que derivam destes óleos ou gorduras, dos ácidos carboxílicos monofuncionais com álcoois monofuncionais. O segundo conhecimento essencial é que os óleos de ésteres do tipo aqui descrito não se comportam, na aplicação, realmente da mesma maneira como as fracções de óleos minerais até agora utilizadas, à base de hidrocarbonetos puros. Os óleos de ésteres aqui revelados, provenientes de componentes monofuncionais, sofrem na aplicação prática uma hidrólise parcial. Por este motivo, formam-se ácidos gordos livres. Estes, por seu turno, reagem com os componentes alcalinos que sempre existem nos sistemas de líquidos para perfurações do tipo aqui tratado - por exemplo, com a reserva de compostos alcalinos aplicada para protecção contra a corrosão - para originarem os correspondentes sais. Os sais provenientes de bases fortemente hidrófilas e de ácidos que ocorrem frequentemente nos óleos e gorduras de origem natural e se situam na gama compreendida entre cerca de C16 a C24 são todavia, como se sabe, compostos com valores HLB relativamente elevados, que levam especialmente a uma regulação e estabilização das emulsões do tipo óleo-em-água. A técnica de lavagem e purificação faz um largo uso, como se sabe, do referido aspecto. A formação de grandes quantidades indesejáveis de tais sistemas de emulsionantes do tipo óleo-em-água, no entanto, deve interferir nas emulsões água-em-óleo necessárias no sentido da realização do objectivo consoante a invenção e, por isso, causa problemas. O ensinamento da invenção, ilustrado a seguir, descreve como, apesar destas dificuldades inerentes ao sistema, os líquidos de perfurações inversas, aplicá

- 7 -
W. F. A. M. A.

veis na prática, à base de óleos de ésteres, podem encontrar aplicação.

Consequentemente, o objecto da invenção, numa primeira forma de realização, é o emprego de ésteres seleccionados, escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperaturas entre 0 e 5°C, provenientes de álcoois monofuncionais com 2 a 12 átomos de carbono de ácidos monocarboxílicos uma e/ou várias vezes olefinicamente insaturados com 16 a 24 átomos de carbono ou as respectivas misturas com menores quantidades de outros ácidos monocarboxílicos especialmente saturados, sob a forma de fase oleosa ou pelo menos uma fracção substancial da citada fase oleosa das lamas dos líquidos auxiliares usados nas operações de perfuração que, numa fase oleosa fechada, contêm uma fase aquosa dispersa, assim como emulsionantes, cargas, aditivos de reposição do fluido e, se assim se desejar, outras substâncias aditivas usuais, juntamente com uma reserva de produtos alcalinos, com a condição de se dispensar o coemprego de quantidades essenciais de bases hidrófilas fortes, como hidróxidos alcalinos e/ou dietanolamina. Como reserva de compostos alcalinos, em especial para a protecção contra as penetrações de CO₂ e/ou H₂S no líquido das perfurações, e, portanto, para protecção contra a corrosão, é prevista frequentemente a adição de calcário (hidróxido de cálcio ou cal). O emprego de uma tal adição de calcário como reserva alcalina é possível no âmbito da invenção. Em todo o caso, deve-se ter em atenção, neste ponto, a aplicação de somente quantidades relativamente limitadas dos citados componentes alcalinos a serem misturados. O valor máximo para a adição de calcário situa-se, na forma de realização preferida de acordo com a invenção, em cerca de 2 lb/bbl (calcário/líquido para perfuração) e, portanto, nitidamente abaixo dos valores que são usualmente utilizados na prática dos líquidos de perfuração inversas, à base de óleos.

Numa outra forma de realização, a invenção refere-se a líquidos para perfurações inversas isentos de óleos minerais, que são adequados para a exploração ao largo da costa marítima de jazidas de petróleo ou gás natural e que, numa fase de óleo fechada à base de óleos de ésteres contêm uma fase aquosa dispersa, juntamente com emulsionantes, espessantes, cargas, aditivos de reposição de fluídos e, se assim se desejar, outras substâncias aditivas usuais. Os novos sistemas de líquidos de perfuração são caracterizados pelo facto de a fase oleosa ser formada, pelo menos numa proporção substancial, por ésteres de álcoois monofuncionais com 2 a 12 átomos de carbono e de ácidos monocarboxílicos uma e/ou várias vezes olefinicamente insaturados, com 16 a 24 átomos de carbono; e, além disso, ser condicionada como fracamente alcalina a emulsão água-em-óleo e, na adição de calcário, a mencionada reserva alcalina não ultrapassar a quantidade preferida de cerca de 2 lb/bbl (calcário/líquido auxiliar de perfuração). Pode ser preferível que o teor de calcário fique ligeiramente abaixo do citado valor-limite.

Em seguida tratar-se-á, primeiramente, dos óleos de ésteres seleccionados de acordo com a invenção, que, correspondentemente, formam exclusivamente ou pelo menos em proporção substancial a fase oleosa fechada das lamas de perfurações inversas.

Como já foi indicado, um critério essencialmente decisivo está na escolha dos ésteres, que se incluem na classe dos produtos reaccionais e partir de ácidos carboxílicos monofuncionais com álcoois monofuncionais. Neste caso, a invenção prevê a aplicação de, nesta classe, exclusivamente ou pelo menos predominantemente, ácidos carboxílicos da gama acima referida de 16 a 24 átomos de carbono. Os ácidos carboxílicos podem, neste caso, derivar de cadeias de hidrocarbonetos ramificados ou não ramificados, em que se dá especial importância aos de cadeias lineares. Os ácidos monocarboxí-

licos deste tipo e da gama, aqui indicada, de 16 a 24 átomos de carbono, ou os seus ésteres são inadequados como compostos de hidrocarbonetos predominantemente saturados devido aos seus pontos de solidificação relativamente elevados. Os ésteres do tipo aqui tratado são, em todo o caso, eles próprios escoáveis e bombeáveis em temperaturas baixas, no intervalo entre 0 e 5°C, quando é assegurado um grau suficiente de componentes éster olefinicamente insaturados. Na forma de realização preferida da invenção, consequentemente, empregam-se os ésteres do tipo já citado, que derivam em mais de 70% em peso, e preferivelmente em mais de 80% em peso, de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, da gama de 16 a 24 átomos de carbono. Materiais de iniciação naturais importantes dão origem a misturas de ácidos carboxílicos, que contêm pelo menos em 90% em peso, ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados da gama de átomos de carbono já referida aqui. Neste caso, os ácidos carboxílicos insaturados podem ser uma e/ou várias vezes olefinicamente insaturados. No emprego de ácidos carboxílicos ou misturas de ácidos carboxílicos de origem natural, desempenha um certo papel, além de uma ligação dupla etilénica simples na molécula, em especial uma ligação dupla duas vezes e, em medida inferior, também ainda triplamente etilénica por cada molécula de carbono. São ainda dados a seguir pormenores sobre este aspecto.

A escolha de uma proporção de ácidos carboxílicos altamente insaturados nos óleos de ésteres - em ligação com a escolha consoante a invenção de ésteres dos reagentes monofuncionais - assegura que os óleos de ésteres e, por fim, as emulsões de inversão preparadas a partir dos ditos óleos, satisfazam as propriedades reológicas exigidas na prática, em especial também nas temperaturas mais baixas. Os óleos de ésteres relativamente fortemente insaturados, aplicados consoante a invenção, da gama de carbono citada, de 16 a 24 átomos de carbono, na fracção do ácido monocarboxílico, possuem, na

na forma de realização preferida, valores de solidificação (ponto de fluidez e ponto de solidificação) abaixo de -10°C e, em especial, abaixo de -15°C . Apesar desta elevada mobilidade a baixas temperaturas, garante-se, através da dimensão molecular do óleo de éster prevista pela invenção, que os pontos de inflamabilidade dos óleos de ésteres tenham valores suficientemente altos. Eles situam-se, pelo menos, em 80°C , todavia em geral excedem o limite de temperatura de cerca de 100°C . São preferidos os óleos de ésteres, que têm pontos de inflamabilidade acima dos 160°C , de forma que podem ser preparados sem dificuldades, também a baixas temperaturas, óleos de ésteres facilmente móveis do tipo já descrito, cujos pontos de inflamabilidade se situam a 185°C ou mais.

Em ligação com estes elevados pontos de inflamabilidade, determinados pelo tamanho molecular, pode ser simultaneamente assegurado, que os valores de viscosidade coincidem com os usuais valores-limite exigidos. Assim, nos óleos de ésteres preferidos, do tipo referido, a viscosidade segundo Brookfield (RVT) no intervalo de temperatura entre 0 e 5°C , situa-se em valores não superiores a 55 mPas e, preferencialmente, em valores de no máximo 45 mPas ou menos. É possível regular valores no intervalo de 30 e menos, por exemplo no intervalo entre 20 e 25 mPas, como intervalo de temperaturas indicado.

No âmbito dos óleos de ésteres insaturados, a serem empregados conforme a invenção, podem se formular duas subclasses com especial significado.

A primeira destas subclasses deriva de ácidos monocarboxílicos com 16 a 24 átomos de carbono, que em mão mais de 35% em peso são duas e eventualmente várias vezes olefinicamente insaturados. Neste caso, portanto, o teor de ésteres dos ácidos carboxílicos várias vezes insaturados é relativamente limitado. No âmbito desta subclasse prefere-se então,

em todo o caso, que os radicais de ácido carboxílico sejam uma vez olefinicamente insaturados em pelo menos cerca de 60% em peso.

Diferenciando-se da primeira subclasse acima ilustrada, a segunda subclasse, importante para a prática, deriva dos óleos de ésteres das citadas misturas de ácidos monocarboxílicos com 16 a 24 átomos de carbono, as quais em mais de 45% em peso e, neste caso, preferivelmente em mais de 55% em peso derivam de ácidos duas vezes e/ou várias vezes olefinicamente insaturados, da mencionada gama de átomos de carbono.

Os ácidos carboxílicos etilenicamente uma vez insaturados, mais importantes, da gama aqui citada, são o ácido hexadecénico (ácido palmitoleico, C_{16}), o ácido oleico (C_{18}), o seu homólogo ácido de óleo de récino (C_{18}) e o ácido erúico (C_{22}). O mais importante ácido carboxílico duas vezes insaturado da gama de carbono já aqui indicada é o ácido linoléico (C_{18}), e o mais importante ácido carboxílico três vezes etilenicamente insaturado é o ácido linoléico (C_{18}).

Como óleo de éster podem ser aplicados, no sentido da invenção, compostos isolados do tipo éster de ácido monocarboxílico/monoálcool insaturados. Um exemplo destes são os ésteres do ácido oléico, do tipo do iso-butiléster do ácido oléico. Para a reologia do sistema e/ou por motivos de acessibilidade, é desejável, frequentemente, aplicar misturas de ácidos. Nisto reside a máxima importância para a satisfação das especificações acima citadas das duas subclasses dos óleos de ésteres preferidos.

A primeira destas duas subclasses caracteriza-se, conforme já foi mencionado, pelo facto de o seu teor de ácidos duas e várias vezes insaturados ser limitado e não exceder cerca de 35%. Óleos vegetais de origem natural, que, na sua saponificação ou transesterificação, originam misturas de ácidos carboxílicos ou ésteres de ácidos carboxílicos do tipo

exigido neste caso, são por exemplo óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de rícino e, em especial, óleo de colza. Neste caso interessam, tanto as variedades de óleo de colza com elevado teor de ácido erúico, como também as mais modernas variedades de óleo de colza com reduzido teor de ácido erúico e, por isso, um teor aumentado de ácido oléico.

Os óleos de ésteres à base desta definição para a primeira subclasse podem ter importância especial pelo motivo de que os problemas que neste caso possivelmente ocorrem, provenientes da instabilidade da oxidação, são atenuados na actividade prática. No processamento prático, o líquido de perfuração é bombeado de facto continuamente em circuito e, por isso, é posto em contacto permanente com o oxigénio do ar - frequentemente em grande superfície e pelo menos a temperaturas ligeiramente aumentadas -, a fim de se separar, por exemplo através de peneiração, os detritos da perfuração puxados para cima.

No entanto, também as misturas de ácidos carboxílicos da segunda subclasse supracitada têm importância prática considerável para a aplicação no sentido conforme esta invenção. Uma característica de não menos apreço para essa aplicação é a sua ampla acessibilidade no âmbito dos sólidos naturais de origem vegetal e/ou animal. Exemplos clássicos de óleos com alto teor de ácidos carboxílicos da gama de C_{16} - C_{18} ou C_{16} - C_{22} e, simultaneamente, pelo menos cerca de 45% de ácidos carboxílicos pelo menos duas vezes etilenicamente insaturados, são o óleo da semente de algodoeiro, o óleo de soja, o óleo de girassol e o óleo de linhaça. Também os ácidos de óleo de pinheiro isolados durante a obtenção da celulose enquadram-se neste caso. Os materiais de aplicação desta origem mencionada por último distinguem-se, em todo o caso, geralmente por teores adicionais, mais ou menos grandes, de componentes de resina. Um material, de aplicação típico,

de origem animal, para a obtenção das correspondentes misturas de ácidos carboxílicos é o óleo de peixe, em especial o óleo de arenque.

Como já foi mencionado, os óleos de ésteres empregados conforme a invenção podem ser determinados ésteres individuais seleccionados, da definição já dada. Usualmente, em todo o caso, existem misturas de ésteres dos respectivos ácidos monocarboxílicos e monoálcoois. Enquadram-se no âmbito da invenção em especial aquelas misturas, que correspondem, por um lado, à condição da viscosidade exigida conforme a invenção, especialmente também juntamente a temperaturas mais baixas, e, por outro lado, pelo menos em 50 a 51% possuem os ésteres monofuncionais dos ácidos carboxílicos uma e/ou várias vezes insaturados, com 16 a 24 átomos de carbono. Os componentes dos ésteres e, em especial, por sua vez os ésteres de ácidos carboxílicos de álcoois monofuncionais e ácidos carboxílicos monofuncionais de outra constituição podem ser obtidos como componentes menores da preparação das misturas, na medida em que seja preenchido o perfil exigido de propriedades da mistura de substâncias. Isto é importante para a aplicação das misturas de ácidos carboxílicos de origem natural. Em regra, os ditos materiais naturais de aplicação contêm também proporções mais ou menos grandes de ácidos carboxílicos saturados e, neste caso, frequentemente também justamente ácidos carboxílicos da gama de C_{16} - C_{18} . Os ácidos gordos saturados deste tipo, ou os seus ésteres, devido aos seus pontos de fusão relativamente altos provocam facilmente dificuldades reológicas. Consequentemente, pode ser preferível, de acordo com a invenção, que os radicais de ácidos carboxílicos saturados nos óleos de ésteres da gama de C_{16} - C_{18} perfazem não mais que cerca de 20% em peso, e em especial não mais do que cerca de 10% em peso.

Pelo contrário, é impensável a existência de radi-

cais de ácido carboxílico especialmente saturados da gama de C_{12} - C_{14} . Os teores que frequentemente existem na prática dos materiais de aplicação naturais, dos referidos ácidos gordos inferiores, totalmente saturados, são, em menores quantidades, frequentemente, compostos de mistura valiosos no sentido da obtenção do objectivo consoante a invenção. Nas condições de aplicação prática, os seus ésteres não são atacados pela oxidação, as suas propriedades reológicas favorecem a realização do objectivo desta invenção, o de substituir os óleos de hidrocarbonetos puros até agora empregados sózinhos na prática, pelos óleos de ésteres ou fracções de óleos de ésteres.

Os radicais de álcool dos ésteres ou misturas de ésteres no sentido do ensinamento da invenção derivam, preferencialmente, de álcoois saturados de cadeia linear e/ou ramificada, em que se dá importância especial aos álcoois com pelo menos 4 átomos de carbono e, em especial, álcoois da gama até cerca de C_{10} . Os álcoois podem, neste caso, ser igualmente de origem natural e são então obtidos, geralmente, dos respectivos ácidos carboxílicos ou dos seus ésteres através da redução hidratante. No entanto, a invenção não está de modo algum limitada aos materiais de aplicação de origem natural. Tanto do lado dos monoálcoois, como do lado dos ácidos monocarboxílicos podem se empregar, em vez dos materiais de aplicação de origem natural, totalmente ou em parte, os correspondentes componentes de origem sintética. Exemplos típicos dos álcoois são os correspondentes oxoálcoois (álcoois ramificados) ou os álcoois lineares obtidos pelo processo de Ziegler. Também e especialmente os componentes dos ácidos monocarboxílicos, existentes nas misturas de ácidos carboxílicos podem ser derivados da síntese petroquímica. Em todo o caso, os materiais de aplicação de origem natural situam-se vantajosamente nos valores toxicológicos mais baixos já comprovados, na fácil de composição e na pronta acessibilidade.

Para a destruição do líquido oleoso utilizado, finalmente de sejada, por vias naturais, é importante, que os óleos de ésteres do tipo aqui descrito possam decompor-se tanto por via aeróbica, como por via anaeróbica.

Uma limitação importante está em todo o caso, ligada ao emprego destes óleos de ésteres nas lamas dos líquidos auxiliares das perfurações inversas do tipo aqui tratado. Trata-se, neste caso, da dificuldade, já descrita inicialmente, de que os ésteres dos ácidos carboxílicos são, em princípio, atacados pela hidrólise e, conseqüentemente, devem comportar-se de modo diferente dos óleos de hidrocarbonetos puros até agora usados.

As lamas dos líquidos auxiliares das perfurações, do tipo aqui tratado, contêm usualmente, juntamente com a fase oleosa fechada, a fase aquosa dispersa, em quantidades de cerca de 5 a 45% em peso, e preferivelmente de cerca de 15 a 25% em peso. Pode ter particular importância o intervalo entre cerca de 10 a 25% em peso de fase aquosa dispersa. Esta condição prévia da constituição dos líquidos auxiliares de perfuração convencionais aplica-se também aos líquidos inversos aqui tratados, à base de ésteres. É evidente, que na operação prática contínua podem ocorrer perturbações do equilíbrio no sistema multifásico, que são dominadas por uma saponificação parcial dos ésteres.

A situação é agravada pelo facto de que os líquidos auxiliares das perfurações, do tipo aqui debatido, contêm na prática sempre uma reserva de compostos alcalinos. Esta reserva de alcalinos tem um significado importante como protecção contra a corrosão, contra as inesperadas penetrações de gases ácidos, e de facto, em especial, do CO_2 e/ou H_2S . A problemática da corrosão nas hastes de broca exige a regulação exacta dos valores do pH, pelo menos no intervalo de valores fracamente alcalinos, por exemplo pH entre 8,5 e 9 e valores

superiores.

Nos líquidos de perfuração oleosos à base de frações de hidrocarbonetos puros como fase oleosa empregam-se na prática, em geral sem preocupações, substâncias aditivas fortemente alcalinas e, portanto, fortemente hidrófilas, do tipo orgânico ou inorgânico. Neste caso, pode ter importância especial os hidróxidos alcalinos e, especialmente, o hidróxido de sódio por um lado, ou bases orgânicas fortemente hidrófilas, em que dietanolamina e/ou trietanolamina são aditivos especialmente usuais para a captação de impurezas de H_2S . Além de e/ou em vez das bases, aqui citadas, orgânicas e inorgânicas, fortemente hidrófilas, têm considerável importância o calcário (cal) ou também ainda os óxidos metálicos mais fracamente básicos, em especial o óxido de zinco ou os compostos de zinco análogos, como reserva alcalina. Emprega-se em larga escala justamente o calcário como agente econômico de alcalinização. Neste caso empregam-se, sem preocupações, quantidades relativamente grandes, que se situam, por exemplo, entre 5 e 10 lb/bbl (calcário/líquido para perfurações) ou também valores ainda maiores.

O emprego de líquidos de ésteres do tipo aqui descrito exige, em relação a estas variáveis, um afastamento da prática convencional. É claro que neste caso precisa também ser assegurado, que o valor do pH do líquido auxiliar das perfurações seja mantido pelo menos no intervalo de valores fracamente alcalinos e que esteja à disposição uma quantidade suficiente de reserva alcalina para as inesperadas penetrações de gases particularmente ácidos. Neste caso deve-se, todavia, prestar atenção ao facto de que, através de um tal teor de alcalinos, a hidrólise dos ésteres não seja promovida de forma indesejável e/ou não seja acelerada.

Assim, na forma de realização preferida do tratamento consoante a invenção, ter-se-á em atenção não se empregarem simultaneamente, no líquido oleoso, nenhuma quantida-

des essenciais de bases fortemente hidrófilas do tipo orgânico e/ou inorgânico. A invenção dispensa, em especial, o coemprego de hidróxidos alcalinos ou de aminas fortemente hidrófilas, do tipo de dietanolamina e/ou trietanolamina. O calcário pode ser eficazmente coempregado como reserva alcalina. Em todo o caso, é então conveniente limitar a quantidade máxima de calcário, a ser aplicada, a cerca de 2 lb/bbl, de forma que pode ser preferível trabalhar com cargas de lama de perfurações junto ao calcário, que se situam um pouco abaixo desses valores, por exemplo no intervalo entre cerca de 1 a 1,8 lb/bbl (calcário/líquido para perfurações). Além de ou em vez do calcário, podem aplicar-se outras reservas alcalinas de tipo já conhecido. Mencionam-se, em especial, os óxidos metálicos menos básicos, do tipo do óxido de zinco, assim como outros compostos de zinco análogo. Também no emprego destes receptores de ácidos deve-se ter atenção a não se empregarem nenhuma quantidades demasiado grandes, a fim de se impedir um prematuro e indesejável envelhecimento do líquido para perfurações - ligado ao aumento de viscosidade e, portanto, a uma piora das propriedades reológicas. Através da singularidade, aqui debatida, do tratamento consoante a invenção, a ocorrência de quantidades indesejáveis de emulsionantes do tipo óleo-em-água altamente activos é impedida ou pelo menos limitada de forma que sejam mantidas as boas propriedades reológicas também no envelhecimento térmico em operação, durante um tempo suficientemente longo. Contrariando as considerações teóricas das actuais recomendações do estado da técnica existe neste caso um excesso decisivo, que torna principalmente possível o aproveitamento prático das reduzidas características tóxicas dos óleos de ésteres aqui revelados.

Os ésteres definidos pela invenção, que são escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperaturas entre 0 e 5°C, à base de ácidos monocarboxílicos olefinicamente insaturados,

com 16 a 24 átomos de carbono, perfazem, na fase oleosa fechada, da lama de perfuração, em geral, pelo menos cerca de metade da fase oleosa. Em todo o caso, preferem-se as fases oleosas, que contêm, em proporção fortemente predominante, os ésteres ou misturas de ésteres do tipo segundo esta invenção, e, numa forma de realização muito especialmente importante da invenção, as ditas fases oleosas são praticamente constituídas pelos referidos óleos de ésteres. Como componentes de mistura para a formação da mistura com os óleos de ésteres definidos pela invenção, são adequadas outras fracções de óleos de ésteres especialmente seleccionados, as quais estão descritos no pedido de patente paralelo ... (D 8524 "Ausgewählte Esteröle in Bohrspülungen II"). A invenção engloba as misturas também com esses outros óleos de ésteres seleccionados.

Para a reologia dos líquidos para perfurações inversas no sentido da invenção, aplicam-se os seguintes dados reológicos:- viscosidade plástica (PV) no intervalo entre cerca de 10 a 60 mPas, preferivelmente entre cerca de 15 e 40 mPas; limite de fluidez (ponto do fluidez YP) no intervalo entre 5 e 40 lb/100 pés quadrados, preferivelmente entre 10 e 25 lb/100 pés quadrados - respectivamente determinados a 50°C. Para a determinação destes parâmetros, para os processos de medição aplicados neste caso, assim como para a composição, que é usual nos restantes aspectos, dos líquidos auxiliares das perfurações inversas aqui tratados, aplicam-se em pormenor as indicações do estado da técnica, que foram mencionados inicialmente e estão descritas minuciosamente no manual "Manual of Drilling Fluids Technology" da depositante BAROID DRILLING FLUIDS, INC., em especial no capítulo intitulado "Mud Testing-Tools and Techniques", assim como em "Oil Mud Technology", que estão acessíveis aos técnicos interessados. Em resumo, e com o objectivo de completar a revelação da invenção, pode-se expor o seguinte:-

Para a prática dos emulsionantes utilizáveis existem sistemas, que são adequados à formação das necessárias emulsões do tipo óleo-em-água. Interessam especialmente os sais de ácidos gordos oleófilos seleccionados, por exemplo aqueles à base de compostos amidoamina. Exemplos destes compostos estão descritos na já citada patente US 4 374 737 e na literatura ali mencionada. Um tipo de emulsionante particularmente apropriado é o produzido pela depositante BAROID DRILLING FLUIDS, INC. sob a marca comercial "EZ-MUL".

Os emulsionantes do tipo aqui descritos são comercializados como preparados de substâncias activas altamente concentrados e podem ser aplicados, por exemplo, em quantidades entre cerca de 2,5 e 5% em peso, em especial em quantidades de cerca de 3 a 4% em peso - respectivamente em relação à fase de óleo de éster.

Como aditivo de reposição de fluído e também em especial para a formação de um revestimento espesso das paredes da perfuração com uma película amplamente impermeável a líquidos, emprega-se, na prática, em especial uma lenhita organófila. As quantidades adequadas situam-se, por exemplo, no intervalo entre cerca de 15 a 20 lb/bbl ou no intervalo entre cerca de 5 e 7% em peso, relativamente à fase de óleo de éster.

Nos líquidos para perfurações do tipo aqui revelado, o formador da viscosidade usualmente utilizado é uma bentonita organófila, em partículas finas e cationicamente modificada, que pode ser empregada especialmente em quantidades de cerca de 8 - 10 lb/bbl ou no intervalo entre cerca de 2 a 4% em peso, relativamente à fase de óleo de éster. A carga usada geralmente na prática proposta, para se regular o necessário equilíbrio de pressão, é a barita, cujas composições são adequadas às respectivas condições a serem esperadas na perfuração. É possível, por exemplo, por meio da adição

de barita, aumentar o peso específico do líquido para perfuração, para valores compreendidos no intervalo até cerca de 2,5 e, de preferência, no intervalo entre cerca de 1,3 e 1,6.

A fase aquosa dispersa, nos líquidos auxiliares das perfurações inversas do tipo aqui tratado, é carregada com sais solúveis. Emprega-se, principalmente, neste caso o cloreto de cálcio e/ou o cloreto de potássio, em que se prefere a saturação da fase aquosa à temperatura ambiente com o sal solúvel.

Os emulsionantes ou sistemas de emulsionantes acima referidos servem também, eventualmente, para melhorarem a humectabilidade com óleo dos materiais de carga inorgânicos. Além das aminoamidas já mencionadas, citam-se, como outros exemplos, os alquil-benzeno-sulfonatos, assim como os compostos de imidazolina. Indicações suplementares sobre o estado da técnica incluído encontram-se nos seguintes documentos: patentes GB 2 158 437, EP 229 912 e DE 32 47 123.

Os líquidos auxiliares das perfurações produzidos consoante a invenção com o coemprego de óleos de ésteres do tipo descrito caracterizam-se, adicionalmente, às vantagens já ilustradas, também por uma capacidade de lubrificação nitidamente aperfeiçoada. Isto é especialmente importante quando, nas perfurações em, por exemplo, maiores profundidades, o trajecto da haste da broca e portanto também o furo apresentam desvios em relação à posição vertical. A haste da broca em rotação entra facilmente em contacto com a parede do furo e, durante a operação, enterra-se nessa parede. Os óleos de éster do tipo empregado como fase oleosa consoante a invenção possuem uma acção lubrificante nitidamente aperfeiçoada em relação aos óleos minerais até agora empregados. Neste aspecto reside mais uma vantagem importante do tratamento consoante a presente invenção.

Exemplos

Exemplo 1

Prepara-se um líquido auxiliar das perfurações inversas, à base de um éster de isobutilo-óleo de colza não destilado, como fase oleosa fechada. Este éster de óleo de colza baseia-se numa mistura principalmente de ácidos carboxílicos insaturados de cadeia linear, que correspondem à seguinte constituição, aproximadamente:- 60% de ácido oleico, 20% de ácido linoleico, 9 a 10% de ácido linoleico; ácidos monocarboxílicos olefinicamente insaturados com 20 a 22 átomos de carbono - cerca de 4%, no restante, ácidos monocarboxílicos saturados, predominantemente da gama de $C_{16}-C_{18}$.

O éster de óleo de colza empregado possui, além disso, as seguintes características específicas:- densidade ($20^{\circ}C$) $0,872 \text{ g/cm}^3$; ponto de fluidez a menos de $-15^{\circ}C$; ponto de inflamabilidade (DIN 51584) acima de $180^{\circ}C$; índice de acidez (DGF-C-V 2) 1,2; viscosidade a $0^{\circ}C$:- 32 mPas; viscosidade a $5^{\circ}C$; 24 mPas; nenhum teor de compostos aromáticos.

Um líquido auxiliar das perfurações inversas é preparado de forma convencional, com o uso dos seguintes componentes de mistura:-

230 ml de éster do ácido gordo de colza,

26 ml de água,

6 g de bentonita organófila (GELTONE da firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.),

0,2 g de calcário,

6 g de um emulsionante do tipo água-em-óleo ("EZ-MUL", da firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.),

340 g de barita,

9,2 g de $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$

20 g de uma lenhita organófila ("DURATONE" da firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.).

Inicialmente determina-se, por meio da medição da viscosidade (PV), o limite de fluidez (YP), assim como a espessura do gel, após 10 segundos e 10 minutos.

Em seguida, o líquido auxiliar das perfurações inversas é envelhecido durante 16 horas a 125°C, numa autoclave, no assim chamado "forno cilindro" (roller-oven), a fim de experimentar a influência da temperatura sobre a estabilidade da emulsão. Em seguida, determinam-se novamente os valores da viscosidade a 50°C.

Obtiveram-se os seguintes valores:-

	Material novo	Material envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	35	62
Ponto de fluidez (YP)	21	24
Espessura do gel (lb/100 pés quadrados):		
após 10 segundos	12	12
após 10 minutos	14	15

Exemplo comparativo 1

Preparou-se novamente um líquido auxiliar das perfurações inversas consoante as indicações no Exemplo 1. Todavia, neste caso, a quantidade de calcário foi aumentada para 4 g e assim aumentou-se drasticamente acima do valor-limite de 2 lb/bbl.

Também se determinaram os valores da viscosidade e a espessura do gel no material novo e envelhecido.

Resultaram os seguintes valores numéricos:-

	Material novo	Material envelhecido
Viscosidade de plástica (PV)	41	não determinável

- 23 -
Wifama

	Material novo	Material envelhecido
Ponto de fluidez (YP)	22	não determiná- vel
Espessura do gel (1b/100 pés 2):-		
após 10 segundos	11	74
após 10 minutos	17	72

Exemplo 2

Preparou-se novamente um líquido para perfurações inversas com uma fase oleosa fechada. Como fase oleosa, empregou-se o isobutiléster de ácido oleico destilado, que tinha as seguintes características:- densidade (20°C) 0,86 g/cm³; viscosidade (20°C) 8 a 10 mPas; ponto de fluidez: abaixo de -25°C; ponto de inflamabilidade (DIN 51584) acima de 185°C; índice de acidez (DGF-C-V 2) menos de 1; nenhum teor de compostos aromáticos.

Preparou-se um líquido para perfurações com a seguinte composição:-

210 ml de oleato de isobutilo,

6 g de um emulsionante à base de ácido gordo (INVERMUL, da firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.),

6 g de uma bentonita organófila (GELTONE, da firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.),

13 g de lenhita organófila (DURATONE, da firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.),

1 g de calcário,

3 g de um emulsionante do tipo água-em-óleo (EZ-MUL, da firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.),

270 g de barita,

58,2 g de uma solução aquosa saturada de CaCl_2 .

No material novo e no material envelhecido (por 16 horas, a 125°C no forno de cilindro - "roller-oven") são determinadas as viscosidades plásticas como no Exemplo 1, o ponto de fluidez, assim como a espessura do gel após 10 segundos e após 10 minutos. Os valores assim medidos estão reunidos na Tabela a seguir. A formulação aqui utilizada, de 1,2 g de calcário, correspondia ao valor-limite de 2 lb/bbl.

	Material novo	Material envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	46	41
Ponto de fluidez (YP)	35	32
Espessura do gel (1b/100 pés 2)		
após 10 segundos	17	18
após 10 minutos	21	29

Exemplo comparativo 2

Com a formulação indicada no Exemplo 2, preparou-se outra vez um líquido auxiliar de perfurações inversas sob a forma de uma emulsão oleosa. Neste caso, contudo, aumentou-se a adição de calcário para 2 g e assim se ultrapassou nitidamente o valor-limite de 2 lb/bbl. Os valores sobre a viscosidade plástica, o ponto de fluidez assim como a espessura do gel determinados no material novo e no material envelhecido estão reunidos na Tabela a seguir:-

	Material novo	Material envelhecido
Viscosidade plástica (VP)	53	46
Ponto de fluidez (YF)	61	45
Espessura do gel (1b/100 pés 2)		
após 10 segundos	33	24
após 10 minutos	40	29

REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a preparação de composições auxiliares das perfurações de poços de petróleo ou de gás natural, em especial, para a exploração de largo de jazidas de petróleo ou gás natural, contendo óleos constituídos por ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, caracterizado pelo facto de se misturarem ésteres seleccionados, escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperaturas de 0 a 5°C, resultantes da reacção de esterificação com álcoois monofuncionais com 1 a 12 átomos de C de ácidos monocarboxílicos uma ou várias vezes olefinicamente insaturados com 16 a 24 átomos de carbono, ou suas misturas com menores quantidades de outros ácidos monocarboxílicos especialmente saturados sob a forma de fase oleosa ou pelo menos uma fracção substancial duma oleosa das lamas dos líquidos auxiliares usados nos trabalhos de perfuração que são adequados para uma exploração não poluidora do ambiente de jazidas de petróleo ou de gás natural constituindo uma fase oleosa pronta com uma fase aquosa dispersa, juntamente com emulsionantes, cargas, aditivos para a perda de fluído e, se assim se desejar, outras substâncias aditivas usuais, conjuntamente com uma reserva de alcalis, com a condição de se dispensar o coemprego de quantidades essenciais de bases hidrófilas fortes, como hidróxido alcalinos e/ou dietanolamina e se limitar uma eventual adição de calcário a um valor máximo de cerca de 5,7 Kg/m³ (2 lb/bbl) de líquido.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem ésteres que derivam numa proporção maior do que 70% em peso, preferivelmente maior do que 80% em peso e, em especial, maior do que 90% em peso de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, com 16 a 24 átomos decarbono.

3a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de os ésteres aplicados nas la mas de perfuração terem valores de temperaturas de congelação (ponto de fluidez e ponto de solidificação) inferiores a -10°C , preferivelmente inferiores a -15°C e ainda de infla mabilidade superiores a 100°C , preferivelmente maiores do que 160°C .

4a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de os ésteres aplicados terem, no intervalo de temperaturas entre 0 e 5°C , uma viscosidade segundo Brookfield (RVT) no máximo igual a 55 mPas, preferivelmente um máximo igual a 45 mPas.

5a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de os radicais do ácido monocarboxílico insaturados, com 16 a 24 átomos de carbono, exis tentes no éster, derivarem, em não mais de 35% em peso, de ácidos duas e mais vezes olefinicamente insaturados e neste caso, preferivelmente em pelo menos cerca de 60% em peso de ácidos uma vez olefinicamente insaturados.

6a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de os ácidos monocarboxílicos com 16 a 24 átomos de carbono, existentes na mistura de ésteres, derivarem em mais de 45% em peso, preferivelmente mais de 55% em peso, de ácidos duas e/ou mais vezes olefinicamente insaturados.

7a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de os ácidos carboxílicos saturados existentes na mistura de ésteres, do grupo que tem 16 a 18 átomos de carbono, perfazerem não mais de cerca de 20% em peso e, especialmente não mais de cerca de 10% em peso, e preferivelmente, contudo, pertencerem ao conjunto dos áci-

27 -
W. F. A. M.

dos com número de átomos de carbono mais baixo.

8a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de os ácidos carboxílicos existentes no éster ou na mistura de ésteres serem pelo menos predominantemente de cadeia linear e, nesse caso, serem preferivelmente de origem vegetal e/ou animal, e derivarem em especial de triglicéridos de origem vegetal e/ou de óleos ou gorduras de peixe.

9a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de os ésteres serem empregados nos líquidos auxiliares de perfuração, que, nas lamas de perfuração inversos, juntamente com a fase oleosa pronta à base de ésteres, contém a fase aquosa finamente dispersa, em quantidades compreendidas no intervalo entre cerca de 5 a 45% em peso, preferivelmente no intervalo entre cerca de 5 e 25% em peso.

10a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de os radicais de álcool dos ésteres empregados derivarem de álcoois saturados de cadeia linear e/ou ramificada, preferivelmente com 4 a 10 átomos de carbono.

11a. - Processo para a preparação de líquidos auxiliares da perfuração isentos de óleos minerais, que são adequados para a exploração ao largo de jazidas de petróleo ou de gás natural e, numa fase oleosa acabada à base de óleos de ésteres contém uma fase aquosa dispersa conjuntamente com emulsionantes, espessantes, cargas, aditivos para a perda de fluidez e, se assim se desejar, outros aditivos usuais, caracterizado pelo facto de a fase oleosa ser formada, pelo menos, numa proporção substancial, por ésteres de álcoois monofuncionais com 2 a 12 átomos de carbono e ácidos monocarbo-

xílicos uma e/ou mais vezes olefinicamente insaturados, com 16 a 24 átomos de carbono, e, além disso, a emulsão água-em-óleo ser controlada de forma a ser fracamente alcalina e, no caso de se fazer a adição de calcário, a referida reserva de alcalis não ultrapassar cerca de $5,7 \text{ Kg/m}^3$ (2 lb/bbl) (calcário/líquido auxiliar de perfuração), preferivelmente, no entanto, sendo ligeiramente menor do que este valor.

12a. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, no líquido auxiliar de perfuração, não existirem nenhuma quantidade de bases fortemente hidrófilas, tais como hidróxidos alcalinos, ou de aminas fortemente hidrófilas, tais como a dietanolamina, mas eventualmente em conjunto com calcário, quantidades limitadas de óxidos metálicos do tipo de óxido de zinco, como reserva álcalis.

13a. - Processo de acordo com as reivindicações 11 e 12, caracterizado pelo facto de terem uma viscosidade plástica (PV) compreendida dentro do intervalo entre 10 e 60 mPas e um valor do limite de escoamento (ponto de cedência YP) compreendido dentro do intervalo entre cerca de 244 gf/m^2 e 1950 gf/m^2 (5 e 40 lb/100 pés quadrados) - respectivamente determinados a 50°C .

14a. - Processo de acordo com as reivindicações 11 a 13, caracterizado pelo facto de os ésteres dos ácidos monocarboxílicos insaturados perfazerem pelo menos aproximadamente a proporção predominante da fase de óleo pronta do líquido auxiliar da perfuração.

15a. - Processo de acordo com as reivindicações 11 a 14, caracterizado pelo facto de a sua proporção de água dispersa perfazer cerca de 5 a 45% em peso, preferivelmente cerca de 10 e 25% em peso e conter dissolvidos em especial

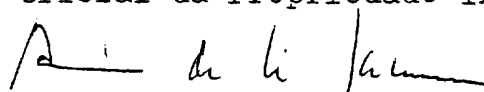


sais do tipo de CaCl_2 e/ou KCl .

16a. - Processo de acordo com as reivindicações 11 a 15, caracterizado pelo facto de a fase oleosa da lama no intervalo de temperaturas entre 0 e 5°C ter uma viscosidade de Brookfield (RVT) inferior a 50 mPas, preferivelmente não superior a 40 mPas.

Lisboa, 15 de Dezembro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Castilho, 201 - 3.º Esq.
Telef. 65 13 39 - 1000 LISBOA