



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0619530-0 A2**

(22) Data de Depósito: 04/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



(51) *Int.Cl.:*
C09K 8/04
C09K 8/035
C09K 8/68
C09K 8/60

(54) Título: AGENTE DE FORMAÇÃO DE GEL DE ALTA TEMPERATURA PARA MODIFICAÇÕES DA VISCOSIDADE DE SALMOURA DE BAIXA E ALTA DENSIDADE

(30) Prioridade Unionista: 08/02/2006 EP 06 101407.2, 07/12/2005 US 11/296,145, 07/12/2005 US 11/296,145

(73) Titular(es): Akzo Nobel N.V.

(72) Inventor(es): Reinaldo Conrado Navarrete, Zhengqiang Wei

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006069256 de 04/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/065872 de 14/06/2007

(57) Resumo: AGENTE DE FORMAÇÃO DE GEL DE ALTA TEMPERATURA PARA MODIFICAÇÕES DA VISCOSIDADE DE SALMOURA DE BAIXA E ALTA DENSIDADE. De acordo com a presente invenção, reologia de um fluido aquoso é modificado por um método que compreenda a adição ao dito fluido aquoso uma quantidade de uma composição viscoelástica suficiente para formar um fluido viscoelástico. A composição viscoelástica da invenção compreende uma combinação de i) pelo menos uma amina quaternária aquil amido, e ii) pelo menos um co-aditivo que compreende um alquila C₈₋₂₄ e/ou de sulfato e/ou um sulfonato de alfa-olefina.



PI0619530-0

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "AGENTE DE
FORMAÇÃO DE GEL DE ALTA TEMPERATURA PARA MODIFICAÇÕES
DA VISCOSIDADE DE SALMOURA DE BAIXA E ALTA DENSIDADE".**

Campo da Invenção

- 5 A presente invenção refere-se a composições viscoelásticas e aos métodos e agentes para modificar o comportamento reológico de fluidos aquosos tais como aqueles usados na perfuração de poços, na estimulação e em operações subterrâneas similares.

Antecedentes da Invenção

- 10 Os fluidos são usados em operações de perfuração de poços, por exemplo, para resfriar e lubrificar a broca de perfuração, para remover sólidos perfurados e outros resíduos, para suspender cortes de perfuração e outros resíduos quando a coluna de fluido é estática, para controlar a pressão subsuperficial, para impedir a espremeção ou o desabamento de formações, para suspender agentes de sustentação, e para minimizar os danos a
15 qualquer zona de produção em potencial. Em operações de estimulação (hidráulica), os fluidos são usados para transferir a pressão de um local a outro.

- Os fluidos de perfuração e os fluidos de estimulação podem ser à base de água ou à base de óleo. Tipicamente, os fluidos de perfuração e
20 de estimulação à base de água podem incluir um ou mais agentes espessantes de fluido aquoso, lubrificantes, e inibidores da corrosão. O fluido aquoso pode ser água fresca ou salmoura, e pode incluir soluções aquosas de ácidos, álcalis, alcanóis inferiores (metanol, etanol e propanol), glicóis, e similares, contanto que o fluido miscível em água não afete adversamente as
25 propriedades viscoelásticas do fluido aquoso. Também são incluídas emulsões de fluidos imiscíveis em água e pastas aquosas de material sólido em partículas, tal como a argila.

- A viscoelasticidade é uma característica reológica desejável em fluidos de perfuração, fluidos de teste ou de finalização, e fluidos de estimu-
30 lação que podem ser providos por agentes modificadores de fluidos tais como agentes poliméricos e agentes de formação de gel tensoativos. Os fluidos viscoelásticos são aqueles que exibem um comportamento elástico e um

comportamento viscoso. A elasticidade é definida como uma resposta imediata à tensão (deformação) de um material a uma tensão aplicada. Uma vez que a tensão é removida, o material retorna ao seu estado de equilíbrio não deformado. Este tipo de comportamento é associado com os sólidos. Por

5 outro lado, o comportamento viscoso é definido como uma deformação contínua resultante de uma tensão aplicada. Depois de algum tempo, a taxa de deformação (taxa de cisalhamento ou taxa de tensão em geral) fica estável. Uma vez que a tensão é removida, o material não retorna ao seu estado inicial não deformado. Este tipo de comportamento é associado com os líquidos.

10 Os fluidos viscoelásticos podem se comportar como um fluido viscoso ou um sólido elástico, ou uma combinação de ambos, dependendo da tensão aplicada no sistema e da escala do tempo de observação. Os fluidos viscoelásticos exibem uma resposta elástica imediatamente depois que a tensão é aplicada. Após a resposta elástica inicial, a tensão relaxa e o fluido

15 começa a fluir de uma maneira viscosa. Acredita-se que o comportamento elástico dos fluidos ajude de uma maneira significativa no transporte de partículas sólidas. A viscosidade de um fluido viscoelástico também pode variar com a tensão ou a taxa de tensão aplicada. No caso de deformações de cisalhamento, é muito comum que a viscosidade do fluido caia com a taxa de

20 cisalhamento ou a tensão de cisalhamento crescente. Este comportamento é em geral conhecido como "redução de cisalhamento". A viscoelasticidade nos fluidos que é causada por tensoativos pode se manifestar como um comportamento de redução de cisalhamento. Por exemplo, quando tal fluido é passado através de uma bomba ou está na vizinhança de uma broca de

25 perfuração rotativa, o fluido está em um ambiente de elevada taxa de cisalhamento e a viscosidade é baixa, o que resulta em baixas pressões de atrito e economia na energia de bombeamento. Quando a tensão de corte é diminuída, o fluido retorna a uma condição de viscosidade mais alta. Isto ocorre porque o comportamento viscoelástico é causado por agregações de tensoa-

30 tivos no fluido. Essas agregações irão se ajustar às condições do fluido, e irão formar formatos de agregados diferentes sob tensões de cisalhamento diferentes. Desse modo, é possível ter um fluido que se comporta como um flui-

do de alfa viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento, e um fluido de baixa viscosidade sob taxas de cisalhamento mais altas. As altas viscosidades de baixas taxas de cisalhamento são boas para o transporte de sólidos.

5 O componente elástico de um fluido viscoelástico também pode se manifestar em um valor de limite de tensão. Isto permite que um fluido viscoelástico suspenda um material insolúvel, por exemplo, areia ou cortes de broca, por um período de tempo maior do que um fluido viscoso da mesma viscosidade aparente. Os limites de tensão que são demasiadamente elevados não são uma boa coisa na perfuração, uma vez que isso pode fa-
10 zer com que uma nova partida da broca de perfuração fique muito difícil e causa uma condição denominada "tubulação grudada".

Uma outra função de agentes modificadores de fluidos em aplicações de perfuração de óleo está na modificação da permeabilidade. A recuperação secundária do óleo de reservatórios envolve a suplementação por
15 meios artificiais da energia natural inerente no reservatório para recuperar o óleo. Por exemplo, quando o óleo é armazenado em uma rocha porosa, ele é freqüentemente recuperado ao passar um fluido pressurizado, tal como a salmoura, através de um ou mais os furos de broca (poços de injeção) na formação do reservatório para forçar o óleo para um furo de poço do qual ele
20 pode ser recuperado. No entanto, a rocha tem freqüentemente áreas de alfa e baixa permeabilidade. A salmoura injetada pode buscar o seu caminho através de áreas de alfa permeabilidade deixando óleo não recuperado nas áreas de baixa permeabilidade.

Vários métodos têm sido empregados para resolver este pro-
25 blema. Por exemplo, a Patente U.S. nº 5.101.903 descreve um método para reduzir a permeabilidade da zona mais permeável de uma formação subterrânea que tem uma permeabilidade não uniforme. O método compreende a injeção na formação de uma mistura de um tensoativo e um álcool, em que a mistura é introduzida em uma quantidade eficaz para reduzir a permeabili-
30 dade da zona mais permeável da formação. O tensoativo preferido é um óxido de amina, tal como o óxido de dimetil sebo amina aplicado na água. Um álcool indicado é o isopropanol. O método pode incluir a etapa adicional de

injeção de uma pasta de álcool seguida pela injeção de uma mistura de tensoativo e álcool.

A Patente U.S. nº 4.745.976 descreve um método para bloquear parcial ou completamente as regiões de elevada permeabilidade de um reservatório. A técnica é baseada na capacidade de induzir mudanças de fase em soluções tensoativas ao trocar os contraíons ou ao adicionar quantidades pequenas de tensoativos diferentes. Uma solução aquosa de um tensoativo iônico pode ter uma viscosidade apenas ligeiramente diferente da salmoura mas um aumento na concentração de sal ou na adição de um contraíon multivalente pode fazer com que o tensoativo forme um precipitado sólido ou uma forma parecida com gel de elevada viscosidade. No método da Patente U.S. nº 4.745.976, uma primeira solução de tensoativo é injetada na formação, seguida por um fluido espaçador solúvel em água seguido por uma segunda solução de tensoativo. A misturação in situ das duas soluções de tensoativos é afetada pela tendência de tipos de tensoativos diferentes se deslocarem a velocidades diferentes através do reservatório. As composições da primeira e da segunda soluções de tensoativos são escolhidas de modo que, com a misturação, seja formada uma estrutura precipitada ou parecida com gel, que bloqueia a zona de elevada permeabilidade do reservatório.

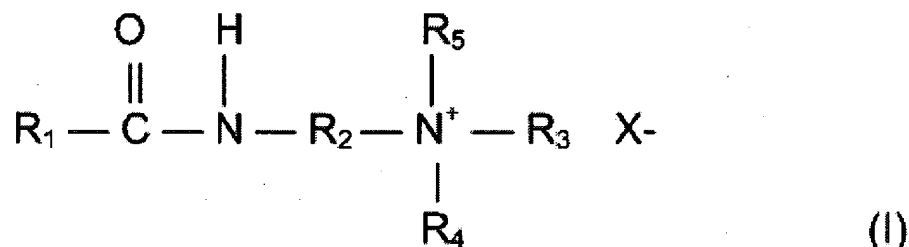
Sumário da Invenção

De acordo com a presente invenção, a reologia de um fluido aquoso é modificada por um método que compreende a adição, ao dito fluido aquoso, de uma quantidade de uma composição viscoelástica o bastante para formar um fluido viscoelástico. A composição viscoelástica da invenção compreende uma combinação de i) pelo menos uma amina quaternária de alquil amido, e ii) pelo menos um co-aditivo que compreende uma alquila C₈₋₂₄ linear e/ou um sulfato e/ou um sulfonato de alfa-olefina.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção refere-se de maneira geral a uma composição viscoelástica que compreende uma combinação de i) pelo menos uma amina quaternária de alquil amido, e ii) pelo menos um co-aditivo.

A amina quaternária de alquil amido empregável na composição viscoelástica da invenção é da fórmula geral:



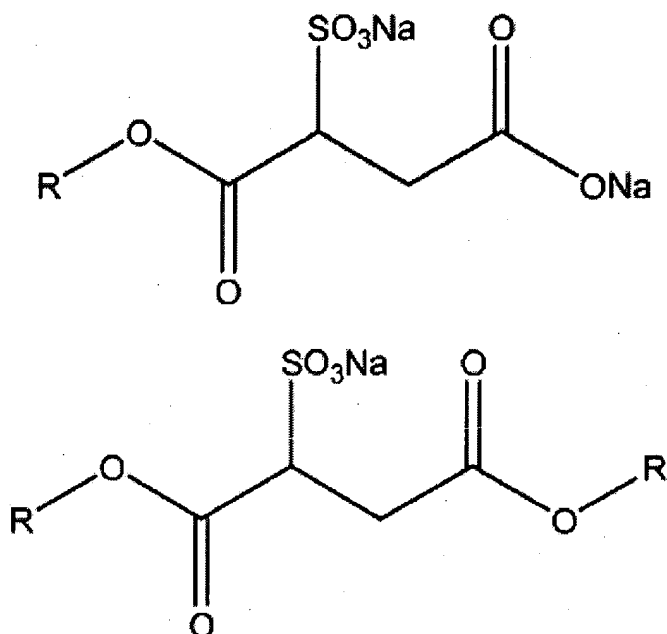
em que R₁ é uma cadeia de hidrocarboneto saturado ou insaturado de cadeia linear ou ramificada de 16 a 22 átomos de carbono, R₂ é um grupo alquilenos divalente de 2 a 6 átomos de carbono que pode ser linear ou ramificado, substituído ou não substituído, R₃, R₄ e R₅ são selecionados independentemente de grupos alquila ou hidroxialquila C₁-C₆ saturados ou insaturados, substituídos ou não substituídos e de cadeia linear ou ramificada que podem ser opcionalmente alcóxilados, e X⁻ é um contra-íon aceitável. Alternativamente, R₃, R₄ e/ou R₅ podem formar conjuntamente um anel heterocíclico de até seis membros.

R₁ é de preferência derivado de um alifático graxo derivado de gorduras ou óleos naturais que têm um valor de iodo de cerca de 1 a cerca de 140, de preferência de cerca de 30 a cerca de 90, e com mais preferência de 40 a cerca de 70. R₁ pode ser restringido a um único comprimento de cadeia ou pode ser de comprimento de cadeia misto, tais como os grupos derivados de gorduras e óleos naturais ou materiais de petróleo. São preferidos a alquila de sebo, a alquila de sebo endurecida, a alquila de semente de colza, a alquila de semente de colza endurecida, a alquila erúcica, a alquila de óleo de pinus, a alquila de óleo de pinus endurecida, a alquila de coco, a oleíla, ou a alquila de soja. R₂ é um grupo alquilenos divalente substituído ou não substituído de cadeia linear ou ramificada de 2 a cerca de 6 átomos de carbono, de preferência de 2 a 4 átomos de carbono, e com mais preferência de 3 átomos de carbono. R₃, R₄ e R₅ são os mesmos ou diferentes, e são selecionados entre os grupos alquila, arila ou hidroxialquila de 1 a cerca de 8 átomos de carbono, e são de preferência hidróxi etila ou metila. Alternativamente, R₃, R₄ e R₅, juntos com o átomo de nitrogênio ao qual es-

tes grupos são ligados, formam um anel heterocíclico de até 6. R_5 é hidrogênio ou um grupo alquila C_1 - C_4 ou hidroxialquila, e X^- é um contra-íon aceitável, incluindo, mas sem ficar a eles limitado, haletos, íons oxo de fósforo, de enxofre, ou de cloreto, ânions orgânicos que incluem, mas sem ficar a eles limitados, cloretos, brometos, iodetos, óxidos de fósforo, hipocloretos, fosfatos, fosfatos, óxidos de enxofre, sulfatos, sulfitos, sulfonatos, fosfatos, acetatos, carboxilatos, cloratos, percloratos, salicilatos, ftalatos, lactatos, maleatos, glicinatos, citratos, ácido cítrico, ácido láctico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido benzóico, ácido naftóico, aminoácidos, e similares.

Os exemplos específicos das aminas quaternárias de alquil amido empregáveis na composição reivindicada incluem, mas sem ficar a eles limitados, o cloreto de trimetil amidopropil erucil amônio, a isostearil amido propil morfolina, o cloreto de dimetil alquil glicerol amônio, e similares.

Como um segundo componente, a composição viscoelástica da invenção emprega pelo menos um co-aditivo e/ou cotensoativo. O co-aditivo funciona para incrementar a viscosidade do gel viscoelástico da amina quaternária de alquil amido acima mencionada, em especial à temperaturas elevadas. Eles também reduzem o tempo de incubação do gel viscoelástico de modo a encurtar o estágio da preparação de tal gel no campo. Os co-aditivos preferidos incluem, mas sem ficar a eles limitados, sulfonatos, sulfatos, ácidos inorgânicos e orgânicos. Os co-aditivos particularmente eficazes são os sulfatos/sulfonatos de alquila lineares, os sulfatos/sulfonatos de alfa olefina lineares, os sulfonatos de ácidos graxos lineares, e/ou sulfosuccinatos lineares, opcionalmente compreendendo uma ou mais porções éster. De preferência, estes sulfatos e sulfonatos têm um ou mais grupos C_6 a C_{24} , e de preferência grupos C_{10} - C_{14} . Os exemplos incluem os produtos das fórmulas fornecidas abaixo.



Por várias razões, os sais de sódio de sulfonato de alfa olefina C₆₋₂₄, de preferência C₁₀₋₁₄, podem ser os preferidos.

A composição viscoelástica acima mencionada é reologicamente estável à temperaturas de até cerca de 150°C (300°F) e formam vantajosa-
 5 mente géis viscoelásticos em salmouras de baixa ou alfa densidade com uma forte elasticidade é apropriada para conter materiais sólidos em operações subterrâneas.

A presente invenção também refere-se a um método de estimulação e/ou de modificação da permeabilidade de uma formação subterrânea
 10 com a composição viscoelástica da invenção, e a líquidos de perfuração, líquidos de finalização, líquidos de teste, composições acidificantes, e similares, que compreendem a composição viscoelástica da presente invenção. As composições viscoelásticas da presente invenção também podem ser empregadas para transformar em gel a maior parte de outros sistemas aquo-
 15 sos, tais como aqueles utilizados em formulações de limpeza, revestimentos à base de água, formulações de detergentes, formulações para cuidados pessoais, formulações de asfalto à base de água, e similares. A razão entre as aminas quaternárias de alquil amido e o(s) co-aditivo(s) na composição viscoelástica da invenção, em uma base em peso, varia de cerca de 1.000
 20 para 1; em uma outra modalidade, de 100 para 2; e ainda em uma outra mo-

dalidade, de 20 para 5. Em geral, a faixa é de cerca de 10:1 a cerca de 3:1, e em uma outra modalidade de 6:1 a cerca de 4:1.

Uma composição viscoelástica aquosa especialmente útil em aplicações subterrâneas pode ser obtida ao adicionar um ou mais agentes de formação de gel catiônicos, tais como descrito a seguir. A concentração do agente de formação de gel na composição viscoelástica aquosa fica em geral compreendida na faixa de cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, de preferência de cerca de 2% a cerca de 8% em peso, e com mais preferência de cerca de 3% a cerca de 5% em peso com base no peso total da composição. A concentração de co-aditivo na composição viscoelástica aquosa fica em geral compreendida na faixa de cerca de 0,001% a cerca de 10% em peso, de preferência de cerca de 0,01% a cerca de 1% em peso, e com mais preferência de cerca de 0,1% a cerca de 0,5% em peso com base no peso total da composição. A composição aquosa da invenção pode incluir sais inorgânicos e vários aditivos tal como aqui descrito mais adiante. Tal composição é injetada vantajosamente, por exemplo, em um sistema subterrâneo para ser usado na perfuração, na estimulação (tal como fraturamento hidráulico), para a modificação da permeabilidade de formações subterrâneas, e para usos tais como compactação de cascalho, e cimentação. Uma composição viscoelástica preferida de acordo com a invenção compreende de cerca de cloreto de trimetilomidopropil erucil amônio, e um sulfonato de alfa olefina C₁₂, isto é, por exemplo, lauril sulfato de sódio.

Em uma modalidade preferida, uma composição de agente de formação de gel concentrada despejável de acordo com a presente invenção é preparada primeiramente ao preparar o componente de amina quaternária de alquil amido através da reação do ácido graxo correspondente com dimetil amino propil amina (DMAPA) e a seguir quaternizado com cloreto de metila. O componente de amina quaternária de alquil amido é combinado então com o co-aditivo a uma razão preferida de 10:1.

A concentração da composição viscoelástica varia de preferência de cerca de 1% a cerca de 10% dependendo da viscosidade desejada, com mais preferência de cerca de 2% a 8%, e ainda com maior preferência

de cerca de 3% a cerca de 5%.

As salmouras transformadas em gel com tais agentes são usadas vantajosamente como agentes de desvio da água, fluidos empurradores, fluidos de fraturamento, lamas de perfuração, fluidos de compactação de cascalho, fluidos de perfuração, fluidos de teste, fluidos de finalização, e similares.

As composições viscoelásticas da presente invenção também podem ser utilizadas para transformar em gel a maior parte de outros sistemas aquosos, incluindo, mas sem ficar a eles limitados, aqueles utilizados nas formulações de limpeza e higienização, revestimentos à base de água (por exemplo, tintas), formulações de detergentes, formulações para cuidados pessoais, sistemas de asfalto à base de água, concreto, produtos de construção, (por exemplo, argamassas, emboços, compostos para juntas, e similares), agentes de controle de depósitos agrícolas, e similares.

Quando usado em aplicações de estimulação, com a exceção de líquidos de fraturamento e de compactação de cascalho, o fluido viscoelástico pode incluir opcionalmente lubrificantes, inibidores da corrosão e vários outros aditivos.

Os lubrificantes podem incluir sais de metal ou de amina de um organo enxofre, fósforo, boro ou ácido carboxílico. Os exemplos típicos de tais sais incluem os ácidos carboxílicos de 1 a 22 átomos de carbono incluindo ácidos aromáticos e alifáticos; ácidos de enxofre, tais como ácidos alquil sulfônicos e aromáticos, e similares; ácidos de fósforo, tais como o ácido fosfórico, o ácido fosforoso, o ácido fosfínico, ésteres de ácidos de fosfato, e homólogos de enxofre análogos, tais como os ácidos tiofosfórico e ditiofosfórico e os ésteres de ácidos relacionados; mercaptobenzotiozol; ácidos de boro incluindo o ácido bórico, boratos de ácidos, e similares; e sais de amina de ácidos láurico.

Os inibidores da corrosão podem incluir nitritos, nitratos, fosfatos, silicatos e benzoatos de metais alcalinos. Os inibidores orgânicos apropriados representativos incluem o composto de ácido neutralizado com a hidrocarbíl amina e a hidrocarbíl amina substituída por hidróxi, tais como fos-

fatos neutralizados e ésteres de fosfatos de hidrocarbila, ácidos graxos neutralizados (por exemplo, aqueles que têm de 8 a cerca de 22 átomos de carbono), ácidos carboxílicos aromáticos neutralizados (por exemplo, o ácido 4-(t-butil)-benzóico), ácidos naftênicos neutralizados, e sulfonatos de hidrocarbíl neutralizados. Os ésteres de sais mistos de succinimidas alquiladas também são úteis. Os inibidores da corrosão também podem incluir as alcanolaminas tais como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina e as propanolaminas correspondentes, bem como morfolina, etilenodiamina, N,N-dietil etanolamina, alfa- e gama-picolina, piperazina e isopropil amino etanol.

Os fluidos de estimulação também podem incluir aditivos para aplicações específicas para otimizar o desempenho do fluido. Os exemplos incluem corantes; tinturas; desodorantes tais como citronela; bactericidas e outros antimicrobicidas; agentes de quelação, tais como um sal de sódio de tetraacetato de etilenodiamina ou o ácido nitrilo triacético; agentes anticongelantes tais como o etileno glicol e polióis de polióxi alquilenos análogos; supressores de espuma, tais como agentes contendo silicone, e agentes estabilizadores de cisalhamento, tais como os polióis de polióxi alquilenos comercialmente disponíveis. Agentes antidesgaste, modificadores de atrito, agentes antiderrapagem e lubricidade também podem ser adicionados. Também são incluídos aditivos de extrema pressão, tais como ésteres de fosfato e zinco ditiofosfato de dialquila.

Os tensoativos aqui apresentados e descritos são usados vantajosamente como agentes de formação de gel para fluidos de fraturamento. Tais fluidos criam canais ou fraturas nas zonas de reservatório de produção de óleo a fim de incrementar a produção de óleo ao propiciar uma passagem de alta permeabilidade da rocha do reservatório ao furo do poço. Tipicamente, nas zonas de baixa permeabilidade, os fluidos de fraturamento são bombeados a pressões que excedem o peso de sobrecarga da formação de rocha, causando desse modo trincas e fraturas na rocha da formação. Agentes de sustentação (por exemplo, material em partículas) são adicionados ao fluido para impedir que as fraturas induzidas se fechem depois que a fase de bombeamento é terminada ao manter abertas as trincas e as fraturas. Os

agentes de formação de gel são adicionados ao fluido para transportar tais agentes de sustentação e para reduzir o vazamento de fluido. Em zonas de permeabilidade mais alta, métodos diferentes podem ser usados, mas os redutores de fluidos são freqüentemente utilizados.

5 As composições viscoelásticas aqui descritas propiciam diversas vantagens em relação aos polímeros (por exemplo, polissacarídeos) atualmente empregados como agentes de formação de gel para fluidos furo abaixo. Por exemplo, os compostos aqui indicados (em particular a amina quaternária de alquil amido, e mais particularmente a propil amina quaternária de alquil amido), quando usados como agentes de formação de gel para o
10 fluido furo abaixo, produzem menos resíduo na formação, o que pode resultar em danos na formação durante e após o processo furo abaixo. Além disso, é mais fácil preparar o fluido em forma de gel em comparação aos polímeros que devem ser tipicamente hidratados, e o fluido em forma de gel pode ser destinado a se "decompor" com as temperaturas de formação ou outros fatores tais como oxidantes ou ácidos. Também é possível "decompor" o
15 fluido em forma de gel ao usar solventes tais como hidrocarbonetos, álcoois, ou até mesmo o óleo da formação. Os agentes de formação de gel indicados a seguir são utilizáveis em uma faixa ampla de temperatura, dependendo do comprimento da cadeia, e podem ajudar na remoção do óleo da formação.
20

Um fluido furo abaixo apropriado pode incluir água doce ou água do mar, ou uma salmoura que contenha o cloreto de sódio (tipicamente 1-5% em peso) e/ou o cloreto de cálcio (tipicamente 0,5-3% em peso), e opcionalmente cerca de 3% a cerca de 10%, e de preferência cerca de 4% a cerca de 6%, da composição viscoelástica de acordo com a presente invenção.
25

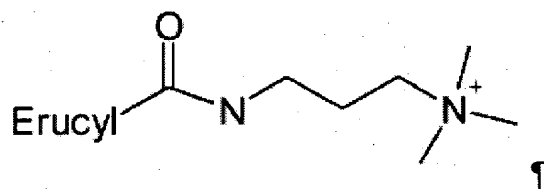
Para as finalidades de modificar de maneira seletiva a permeabilidade de formações de rochas subterrâneas, a composição viscoelástica da invenção pode primeiramente ser misturada com a água para formar um fluido viscoelástico, o qual é então injetado na formação de rocha em uma
30 quantidade eficaz para reduzir a permeabilidade da(s) zona(s) mais permeável(is) da formação. A concentração da composição viscoelástica no fluido pode ser de cerca de 0,5% a cerca de 10%, de preferência de cerca de 2% a

cerca de 8%, e com mais preferência de cerca de 3% a cerca de 5% em peso.

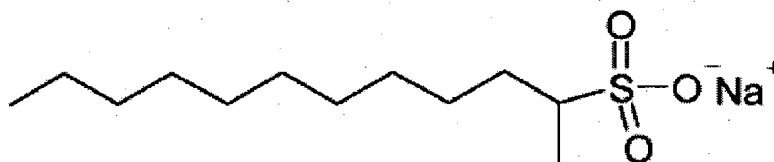
Os exemplos não limitadores a seguir são ilustrativos do método de modificação do comportamento reológico de fluidos aquosos de acordo com a presente invenção.

Preparação da Composição Viscoelástica da Presente Invenção

Arquad® APA-E (mostrado abaixo) é obtido ao reagir o ácido erúxico com DMAPA e a seguir é quaternizado com cloreto de metila em um solvente apropriado. O produto final tem um teor de 80% de ingrediente ativo e de 20% de solvente. A estrutura do componente ativo é mostrada abaixo



Witconate® AOS-12 é uma amostra de tensoativo comercial obtida junto à Akzo Nobel Surface Chemistry LLC, Chicago, Illinois, que é um sal de sódio de sulfonato de alfa olefina C₁₂ a 40%.



Na preparação da composição viscoelástica, Arquad APA-E e Witconate AOS-12 foram misturados a uma razão de 6 para 1, com a adição de agentes estabilizadores para obter um produto líquido transparente estável.

Procedimento de Teste Comparativo da Viscosidade

Todas as amostras de viscosidade foram rodadas em um viscosímetro rotativo Brookfield PVS com uma configuração de geometria de prumo e copo. Todas as medidas da viscosidade eram inferiores a 2,07 MPa (20,7 bars) de pressão do nitrogênio. O instrumento foi calibrado em várias RPM ao empregar um padrão de viscosidade de 100 cP. A amostra foi preparada de acordo com o seguinte procedimento: uma quantidade desejada de material foi adicionada em um misturador tipo "Waring Blender" com KCl aquoso

a uma velocidade lenta, e a seguir misturada a um elevado cisalhamento por 3 minutos. A amostra foi então mantida durante toda a noite à temperatura ambiente para remover o excesso de espuma. Um gel transparente foi formado. Este gel foi usado para realizar os testes de viscosidade usando o

5 Brookfield PVS com uma geometria Fann 50 e um prumo B5. O volume de amostra de 40 ml foi usado tipicamente para as medições. Todos os números da viscosidade são indicados em centipoises (cP).

Exemplo 1 - Curvas de aquecimento de 3,4% de Arquad APA-E + 0,6% de Witcolate LCP (Gel 1) e 3,0% de Arquad APA-E + 2% de Witconate SXS (Gel 2) em 4% de KCl a 100 s^{-1} .

10

Exemplo 2 - Varredura de cisalhamento do gel de 3,4% de Arquad APA-E + 0,6% de Witconate AOS-12 em 4% de KCl à temperatura ambiente.

Exemplo 3 - Curva de aquecimento do gel de 2,6% de Arquad APA-E + 0,4% de Witconate AOS-12 em 14,2 ppg * CaBr_2 a 100 s^{-1} .

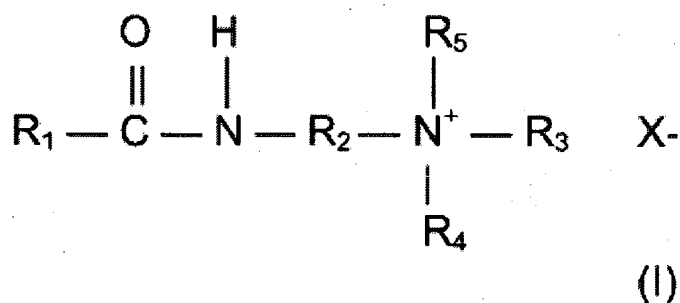
15 Exemplo 4 - Varredura de cisalhamento do gel de 2,6% de Arquad APA-E + 0,4% de Witconate AOS-12 em 14,2 ppg * CaBr_2 à temperatura ambiente.

* = ppg significa a densidade em libras (0,453 g) por galão (3,785 litros) a 20°C , o que significa que o CaBr_2 é adicionado à fase de água em uma quantidade tal que essa densidade é obtida.¶

REIVINDICAÇÕES

1. Composição viscoelástica que compreende:

i) pelo menos um amina quaternária de alquila amido da fórmula geral (I)



5 em que R₁ é uma cadeia de hidrocarboneto saturado ou insaturado de cadeia linear ou ramificada de 16 a 22 átomos de carbono, R₂ é um grupo alquilenos divalente de 2 a 6 átomos de carbono que pode ser linear ou ramificado, substituído ou não substituído, e R₃, R₄ e R₅ são selecionados independentemente de grupos alquila ou hidroxialquila C₁-C₆ saturados ou insaturados, substituídos ou não substituídos e de cadeia linear ou ramificada
10 que podem ser opcionalmente alcoxilados, e X⁻ é um contra-íon, e

ii) pelo menos um co-aditivo.

2. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R₁ é um grupo alifático de cerca de 15 a cerca de 21 átomos de carbono, e R₂ é um grupo alquilenos de cerca de 2 a cerca de 4 átomos de carbono.
15

3. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R₁ é um grupo alifático derivado de gorduras e óleos naturais que tem um valor de iodo de cerca de 1 a cerca de 140, e
20 R₂ é um grupo alquilenos que tem 3 átomos de carbono.

4. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R₁ é selecionado do grupo que consiste em alquila de sebo, alquila de sebo endurecida, alquila de semente de colza, alquila de semente de colza endurecida, alquila de óleo de pinus, alquila de óleo de pinus endurecida,
25 alquila de coco, erucila, estearila, oleíla e alquila de soja, R₂ é um grupo alquilenos que tem três átomos de carbono, e cada um de R₃ e R₄ é uma meti-

la.

5 5. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R_3 e R_4 , juntos com o nitrogênio da amina ao qual são ligados, formam um grupo heterocíclico que tem um anel de 5 membros derivado de pirrolidina.

6. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R_3 e R_4 , juntos com o nitrogênio da amina ao qual são ligados, formam um grupo heterocíclico que tem um anel de 6 membros derivado de piperidina.

10 7. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R_3 e R_4 , juntos com o nitrogênio da amina ao qual são ligados, formam um grupo heterocíclico que tem um anel de 6 membros derivado de morfolina.

15 8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, em que X^- é selecionado de modo que X^- consiste em haletos, íons oxo de fósforo, de enxofre, ou de cloreto, ânions orgânicos que incluem, mas sem ficar a eles limitados, cloretos, brometos, iodetos, óxidos de fósforo, hipocloreto, fosfatos, fosfatos, óxidos de enxofre, sulfatos, sulfitos, sulfonatos, fosfatos, acetatos, carboxilatos, cloratos, percloratos, salicilatos, ftalatos, lactatos, maleatos, glicinatos, citratos, ácido cítrico, ácido láctico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido benzóico, ácido naftóico, ou um aminoácido.

9. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que o dito co-aditivo compreende um sulfonato, um sulfato, um ácido inorgânico ou um ácido orgânico.

25 10. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 9, em que o dito co-aditivo é um sulfato de alquila linear, um sulfonato de alquila linear, um sulfato de alfa olefina linear, um sulfonato de alfa olefina linear, um sulfonato de ácido graxo linear, um sulfosuccinato linear, ou uma mistura destes.

30 11. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 10, em que o dito co-aditivo tem um comprimento de cadeia de carbono de C_6 a C_{24} .

12. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 11, em que o dito co-aditivo tem um comprimento de cadeia de carbono de C₁₀-C₁₄.

5 13. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que a dita amina quaternária é cloreto de trimetil omidopropil erucil amônio, isostearil amido propil morfina, cloreto de dimetil alquil glicerol amônio, ou uma mistura dos mesmos.

10 14. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 13, em que o dito co-aditivo é um sulfato de alquila linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de alquila linear C₁₀-C₁₄, um sulfato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de ácido graxo linear C₁₀-C₁₄, um sulfosuccinato linear C₁₀-C₁₄, ou uma mistura dos mesmos.

15 15. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que a razão entre a amina quaternária e o co-aditivo varia, em uma base de peso, de cerca de 1.000 para 1 a cerca de 50:1.

16. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que a razão entre a amina quaternária e o co-aditivo varia, em uma base de peso, de cerca de 50:1 a cerca de 5:1.

20 17. Fluido de base aquosa para aplicações em campos de óleo, que compreende a composição viscoelástica, como definida na reivindicação 1.

18. Fluido de acordo com a reivindicação 17, que compreende de 0,05% a cerca de 10% em peso da dita composição viscoelástica.

25 19. Fluido de acordo com a reivindicação 17, que compreende de cerca de 0,05 a cerca de 10% em peso da dita amina quaternária, e de cerca de 0,1% a cerca de 5% em peso do dito co-aditivo.

30 20. Composição de salmoura de alfa densidade de campo de óleo, que compreende de cerca de 30% em peso a cerca de 70% em peso de um sal orgânico e/ou inorgânico e a composição viscoelástica, como definida na reivindicação 1.

21. Fluido de finalização de salmoura de alfa densidade de campo de óleo, caracterizado que compreende:

a) cerca de 30% em peso a cerca de 70% em peso de pelo menos um sal inorgânico ou orgânico;

b) cerca de 0,1% em peso a cerca de 4% em peso de pelo menos um tensoativo catiônico selecionado entre cloreto de trimetil amidopropil erucil amônio, isostearyl amido propil morfina, cloreto de dimetil alquil glicérol amônio, ou uma mistura dos mesmos, e

c) pelo menos um co-aditivo selecionado entre um sulfato de alquila linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de alquila linear C₁₀-C₁₄, um sulfato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de ácido graxo linear C₁₀-C₁₄, um sulfosuccinato linear C₁₀-C₁₄, ou uma mistura dos mesmos.

22. Método de fraturamento de uma formação subterrânea, que compreende as etapas de:

I) Fornecer de um fluido de fraturamento hidráulico de base aquosa espesso, o qual compreende:

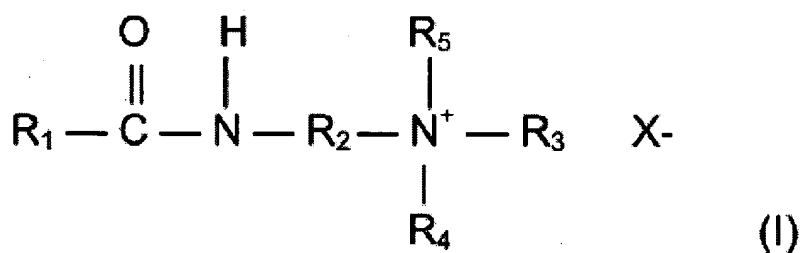
a) um meio aquoso, e

b) uma quantidade eficaz de uma composição viscoelástica que compreende

i) pelo menos uma amina quaternária de alquil amido, e

ii) pelo menos um co-aditivo,

em que a dita amina quaternária é da fórmula geral (I)



em que R₁ é uma cadeia de hidrocarboneto saturada ou insaturada de cadeia linear ou ramificada de 16 a 22 átomos de carbono, R₂ é um grupo alquilenos divalente de 2 a 6 átomos de carbono que pode ser linear ou ramificado, substituído ou não substituído, e R₃, R₄ e R₅ são selecionados independentemente de grupos alquila ou hidroxialquila C₁-C₆ saturados ou insaturados, substituídos ou não substituídos e de cadeia linear ou ramificada

que podem ser opcionalmente alcoxilados, e X- é um contra-íon, e o dito co-aditivo é um sulfato de alquila linear, um sulfonato de alquila linear, um sulfato de alfa olefina linear, um sulfonato de alfa olefina linear, um sulfonato de ácido graxo linear, um sulfosuccinato linear, ou uma mistura dos mesmos, e

- 5 II. bombeamento do fluido de fraturamento aquoso através de um furo do poço e para uma formação subterrânea a uma pressão suficiente para fraturar a formação.

23. Método de acordo com a reivindicação 22, em que a razão entre a amina quaternária e o co-aditivo varia, em uma base em peso, de
10 cerca de 1.000 para 1 a cerca de 50:1.

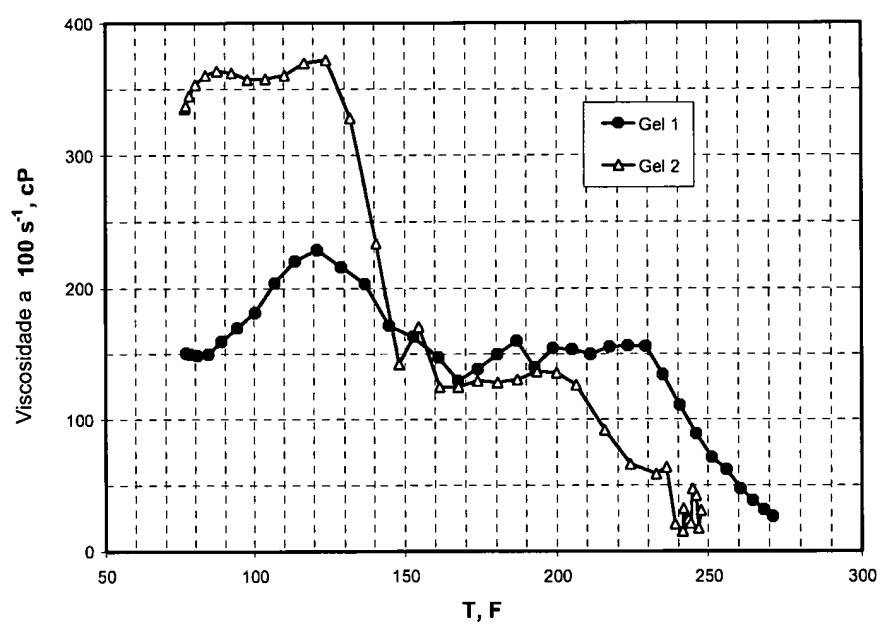
24. Método de acordo com a reivindicação 23, em que a razão entre a amina quaternária e o co-aditivo varia, em uma base em peso, de cerca de 50:1 a cerca de 5:1.

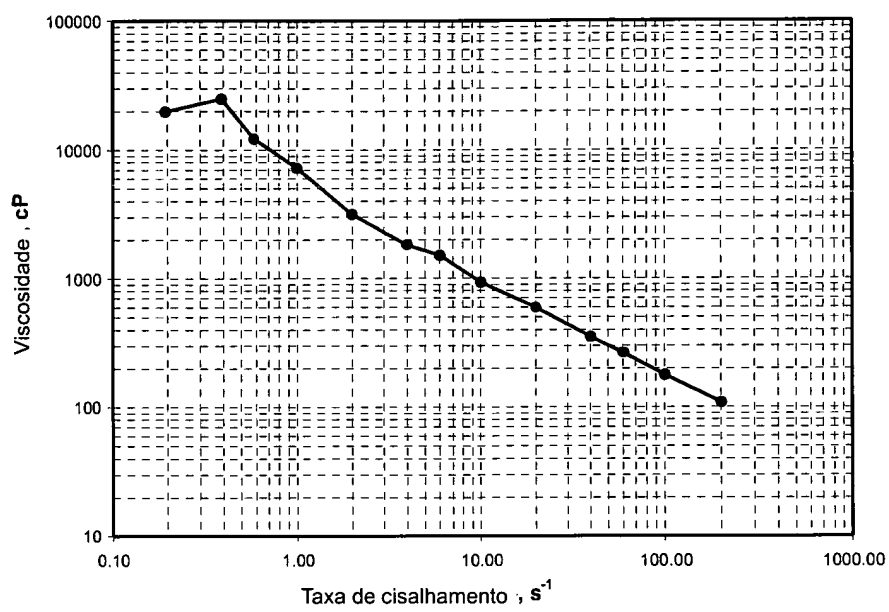
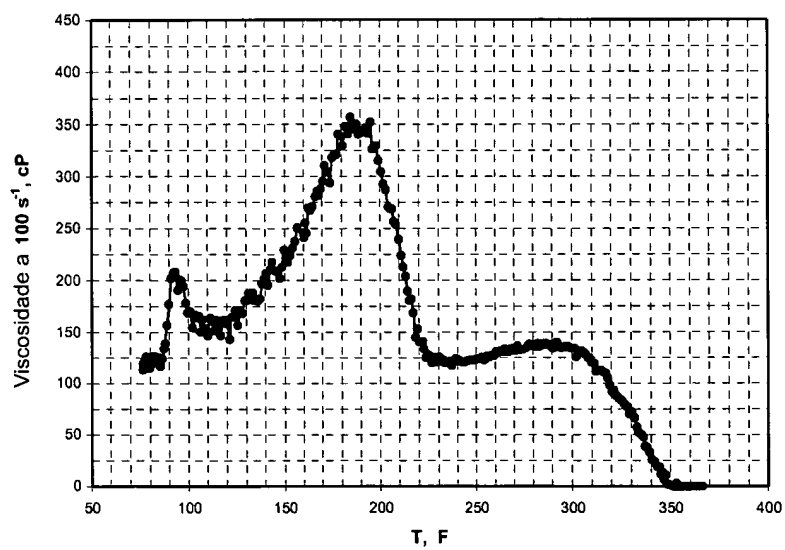
25. Método de acordo com a reivindicação 22, em que o fluido de fraturamento compreende de 0,05% a cerca de 10% em peso da dita
15 composição viscoelástica.

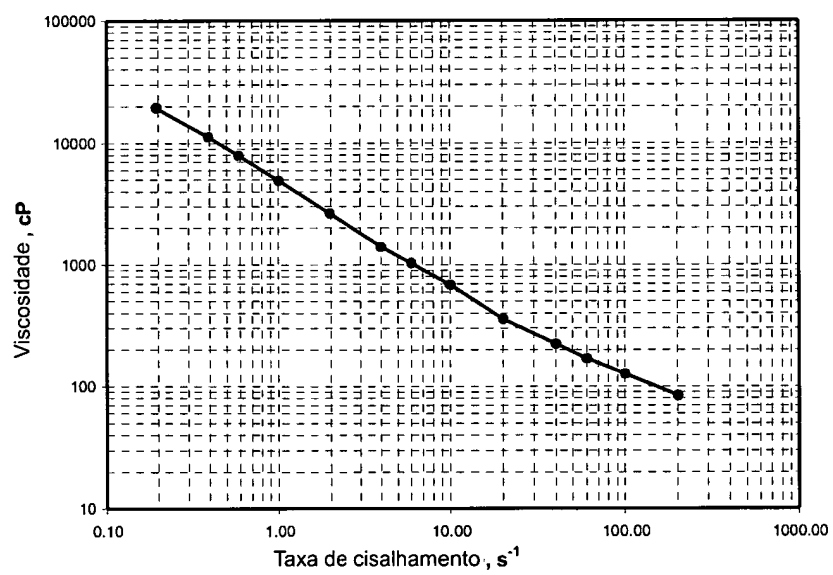
26. Método, de acordo com a reivindicação 22, em que o fluido de fraturamento compreende de cerca de 0,05 a cerca de 10% em peso da dita amina quaternária, e de cerca de 0,1% a cerca de 5% em peso do dito
20 co-aditivo.

27. Método de acordo com a reivindicação 22, em que a dita amina quaternária é selecionada entre cloreto de trimetil omidopropil erucil amônio, isostearil amido propil morfina, cloreto de dimetil alquil glicerol amônio, ou uma mistura dos mesmos, e pelo menos um dito co-aditivo é se-
25 lecionado entre um sulfato de alquila linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de alquila linear C₁₀-C₁₄, um sulfato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, um sulfonato de ácido graxo linear C₁₀-C₁₄, um sulfosuccinato linear C₁₀-C₁₄, ou uma mistura dos mesmos.

28. Método, de acordo com a reivindicação 22, em que a dita
30 amina quaternária é selecionada de cloreto de trimetil omidopropil erucil amônio e o dito co-aditivo é um sal de sódio de sulfonato de alfa olefina C₁₂.

**Fig.1**

**Fig.2****Fig.3**

**Fig.4**

RESUMO

Patente de Invenção: **"AGENTE DE FORMAÇÃO DE GEL DE ALTA TEMPERATURA PARA MODIFICAÇÕES DA VISCOSIDADE DE SALMOURA DE BAIXA E ALTA DENSIDADE"**.

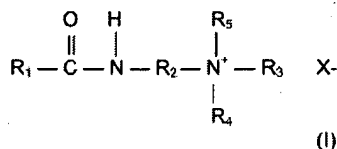
- 5 De acordo com a presente invenção, reologia de um fluido aquoso é modificado por um método que compreenda a adição ao dito fluido aquoso uma quantidade de uma composição viscoelástica suficiente para formar um fluido viscoelástico. A composição viscoelástica da invenção compreende uma combinação de i) pelo menos uma amina quaternária aquil
- 10 amido, e ii) pelo menos um co-aditivo que compreende um alquila C_{8-24} e/ou de sulfato e/ou um sulfonato de alfa-olefina.

Novo quadro reivindicatório (total de 26 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme relatório exame preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição viscoelástica a qual compreende:

i) pelo menos uma amina quaternária de alquil amido da fórmula geral (I):



5 em que

R₁ é uma cadeia de hidrocarboneto saturada ou insaturada de cadeia linear ou ramificada de 16 a 22 átomos de carbono, R₂ é um grupo alquilenos divalente de 2 a 6 átomos de carbono que pode ser linear ou ramificado, substituído ou não substituído, e R₃, R₄ e R₅ são independentemente selecionados a partir de grupos C₁-C₆ alquila ou hidroxialquila saturados ou insaturados, substituídos ou não substituídos, de cadeia linear ou ramificada que podem ser opcionalmente alcoxilados, e X⁻ é um contra-íon, e

15 ii) pelo menos um co-aditivo selecionado a partir de sulfatos de alquila linear, sulfonatos de alquila linear, sulfatos de alfa olefina linear, sulfonatos de ácido graxo linear, sulfosuccinatos lineares e misturas dos mesmos.

20 2. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R₁ é um grupo alifático de cerca de 15 a cerca de 21 átomos de carbono, e R₂ é um grupo alquilenos de cerca de 2 a cerca de 4 átomos de carbono.

3. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R₁ é um grupo alifático derivado de gorduras e óleos naturais que tem um valor de iodo de cerca de 1 a cerca de 140, e R₂ é um grupo alquilenos que tem 3 átomos de carbono.

25 4. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R₁ é selecionado a partir do grupo consistindo em alquila de sebo, alquila de sebo endurecida, alquila de semente de colza, alquila de semente de colza endurecida, alquila de óleo de pinus, alquila de óleo de pinus endurecida, alquila de coco, erucila, estearila, oleila e alquila de soja, R₂ é um

grupo alquilenos que tem três átomos de carbono, e cada um de R_3 e R_4 são cada um metila.

5 5. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R_3 e R_4 , juntos com o nitrogênio da amina ao qual estão ligados, formam um grupo heterocíclico que tem um anel de 5 membros derivado de pirrolidina.

10 6. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R_3 e R_4 , juntos com o nitrogênio da amina ao qual estão ligados, formam um grupo heterocíclico que tem um anel de 6 membros derivado de piperidina.

7. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que R_3 e R_4 , juntos com o nitrogênio da amina ao qual estão ligados, formam um grupo heterocíclico que tem um anel de 6 membros derivado de morfolina.

15 8. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que X^- é selecionado a partir de haletos, íons oxo de fósforo, enxofre, ou cloretos, ânions orgânicos incluindo, mas não limitados a, cloretos, brometos, iodetos, óxidos de fósforo, hipocloretos, fosfatos, óxidos de enxofre, sulfatos, sulfitos, sulfonatos, fosfatos, acetatos, carboxilatos, cloratos, percloratos, salicilatos, ftalatos, lactatos, maleatos, glicinatos, citratos, ácido cítrico, ácido láctico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido benzóico, ácido naftóico, ou um aminoácido.

25 9. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que o dito co-aditivo tem um comprimento de cadeia de carbono de C_6 a C_{24} .

10. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 9, em que o dito co-aditivo tem um comprimento de cadeia de carbono de C_{10} - C_{14} .

30 11. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que a dita amina quaternária é cloreto de trimetil amidopropil erucil amônio, isostearil amido propil morfolina, cloreto de dimetil alquil glicerol amônio, ou uma mistura dos mesmos.

12. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 11, em que o dito co-aditivo é um sulfato de alquila linear C₁₀-C₁₄, sulfonato de alquila linear C₁₀-C₁₄, sulfato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, sulfonato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, sulfonato de ácido graxo linear C₁₀-C₁₄, sulfosuccinato linear C₁₀-C₁₄, ou uma mistura dos mesmos.

13. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que a razão da amina quaternária para o co-aditivo é, em uma base em peso, de cerca de 1.000 a 1 a cerca de 50:1.

14. Composição viscoelástica de acordo com a reivindicação 1, em que a razão da amina quaternária para o co-aditivo é, em uma base em peso, de cerca de 50:1 a cerca de 5:1.

15. Fluido de base aquosa para aplicações em campos de óleo que compreende a composição viscoelástica, como definida na reivindicação 1.

16. Fluido de acordo com a reivindicação 15, que compreende de 0,05% a cerca de 10% em peso da dita composição viscoelástica.

17. Fluido de acordo com a reivindicação 15, que compreende de cerca de 0,05 a cerca de 10% em peso da dita amina quaternária, e de cerca de 0,1% a cerca de 5% em peso do dito co-aditivo.

18. Composição de salmoura de alta densidade de campo de óleo que compreende de cerca de 30% em peso a cerca de 70% em peso de um sal orgânico e/ou inorgânico e a composição viscoelástica, como definida na reivindicação 1.

19. Fluido de finalização de salmoura de alta densidade de campo de óleo que compreende:

a) cerca de 30% em peso a cerca de 70% em peso de pelo menos um sal inorgânico ou orgânico;

b) cerca de 0,1% em peso a cerca de 4% em peso de pelo menos um tensoativo catiônico selecionado a partir de cloreto de trimetil amido-propil erucil amônio, isostearil amido propil morfina, cloreto de dimetil alquil glicerol amônio, ou uma mistura dos mesmos, e

c) pelo menos um co-aditivo selecionado a partir de sulfato de

alquila linear C₁₀-C₁₄, sulfonato de alquila linear C₁₀-C₁₄, sulfato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, sulfonato de alfa olefina linear C₁₀-C₁₄, sulfonato de ácido graxo linear C₁₀-C₁₄, sulfosuccinato linear C₁₀-C₁₄, ou uma mistura dos mesmos.

5 20. Método de fraturamento de uma formação subterrânea que compreende as etapas de:

I. fornecer um fluido de fraturamento hidráulico de base aquosa espesso, compreendendo:

10 a) um meio aquoso; e
 b) uma quantidade eficaz de uma composição viscoelástica compreendendo pelo menos uma amina quaternária e pelo menos um co-aditivo, como definidos na reivindicação 1, e

15 II. bombear o fluido de fraturamento aquoso através de um furo do poço e para uma formação subterrânea a uma pressão suficiente para fraturar a formação.

21. Método de acordo com a reivindicação 20, em que a razão da amina quaternária para o co-aditivo é, em uma base em peso, de cerca de 1.000 para 1 a cerca de 50:1.

20 22. Método de acordo com a reivindicação 22, em que a razão da amina quaternária para o co-aditivo é, em uma base em peso, de cerca de 50:1 a cerca de 5:1.

23. Método de acordo com a reivindicação 20, em que o fluido de fraturamento compreende de 0,05% a cerca de 10% em peso da dita composição viscoelástica.

25 24. Método de acordo com a reivindicação 20, em que o fluido de fraturamento compreende de cerca de 0,05 a cerca de 10% em peso da dita amina quaternária, e de cerca de 0,1% a cerca de 5% em peso do dito co-aditivo.

30 25. Método de acordo com a reivindicação 20, em que a dita amina quaternária é selecionada a partir de cloreto de trimetil amidopropil erucil amônio, isostearil amido propil morfina, cloreto de dimetil alquil glicerol amônio, ou uma mistura dos mesmos, e dito pelo menos um co-aditivo é se-

selecionado a partir de sulfato de alquila linear $C_{10}-C_{14}$, sulfonato de alquila linear $C_{10}-C_{14}$, sulfato de alfa olefina linear $C_{10}-C_{14}$, sulfonato de alfa olefina linear $C_{10}-C_{14}$, sulfonato de ácido graxo linear $C_{10}-C_{14}$, sulfosuccinato linear $C_{10}-C_{14}$, ou uma mistura dos mesmos.

- 5 26. Método de acordo com a reivindicação 20, em que a amina quaternária é selecionada a partir de cloreto de trimetil amidopropil e-rucil amônio e o dito co-aditivo é um sal de sódio de sulfonato de alfa olefina C_{12} .