



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

(21) **PI0706391-1 A2**

(22) Data de Depósito: 20/02/2007  
(43) Data da Publicação: 22/03/2011  
(RPI 2098)



(51) *Int.Cl.:*  
C09K 8/02

(54) Título: **ADITIVO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO, FLUIDO DE PERFURAÇÃO, E, PROCESSO PARA FORNECER PROPRIEDADES REOLÓGICAS MENOS DEPENDENTES DA TEMPERATURA A UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 22/02/2006 US 11/359,786

(73) Titular(es): Elementis Specialties, Inc.

(72) Inventor(es): David Dino, Jeffrey Thompson

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT US2007004528 de 20/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/100586 de 07/09/2007

(57) Resumo: ADITIVO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO, FLUIDO DE PERFURAÇÃO, E, PROCESSO PARA FORNECER PROPRIEDADES REOLÓGICAS MENOS DEPENDENTES DA TEMPERATURA A UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO. Um aditivo de argila organofílica para fluidos de perfuração com base em óleo provendo tais fluidos com propriedades reológicas estáveis à temperatura melhoradas. O aditivo inclui uma argila atapulgita tendo uma capacidade de troca de cátion de pelo menos 5 miliequivalentes por 100 gramas de argila, com base em 100% de argila ativa; um primeiro cátion orgânico fornecido por um sal de amônio quaternário alcoilado; e um segundo cátion orgânico em que tal segundo cátion orgânico não é fornecido por um sal de amônio quaternário alcoilado. A quantidade total de cátions orgânicos b) e c) é fornecida em uma quantidade de cerca de +25% a -25% da capacidade de troca de cátion da argila atapulgita.

“ADITIVO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO, FLUIDO DE PERFURAÇÃO, E, PROCESSO PARA FORNECER PROPRIEDADES REOLÓGICAS MENOS DEPENDENTES DA TEMPERATURA A UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO”

5 Fundamento da Invenção

Campo da invenção

A presente invenção diz respeito a fluidos de perfuração de poço com base em óleo melhorado conhecido na indústria de prestação de serviço de óleo como fluidos de perfuração, e, em particular, a tipos de emulsão invertida com base em óleo de fluidos de perfuração em que a água é dispersa em um meio com base em óleo, no qual os fluidos contêm organoargilas definidas.

Descrição da Técnica Anterior

Fluidos de Perfuração de Poço de Petróleo

15 A indústria americana produtora de óleo tem usado fluidos de perfuração desde o início das operações de perfuração de poço de petróleo nos Estados Unidos. Os fluidos de perfuração e sua química representam uma área importante para a investigação científica e contêm inovação desde o início até hoje em dia.

20 Tais fluidos de perfuração na prática moderna são bombeados sob grande pressão através de uma longa “corda” de tubo previamente colocada no solo depois da perfuração, então (muito fundo do orifício de perfuração) por meio do centro da broca de perfuração, sendo então retornada até o fim através do pequeno espaço entre o exterior dos tubos de perfuração e a própria parede do poço. Os fluidos de base de perfuração, os carregadores líquidos do sistema, são freqüentemente compreendidos de óleos (diesel, mineral e poli(alfa-olefina)), propileno glicol, glicosídeo de metila, ésteres e éteres modificados, água e emulsões de óleo e água de proporções variadas.

Um fluido de perfuração é um sistema tixotrópico; isto é,

apresenta baixa viscosidade quando cisalhado, tal como, na agitação ou circulação (assim como, por bombeamento), mas quando tal ação de cisalhamento é parada, o fluido torna-se espesso para manter os cortes no lugar. O fluido deve tornar-se espesso rapidamente, alcançando uma  
5 concentração de gel suficiente antes dos materiais colocados em suspensão diminuir qualquer distância significativa - e este comportamento deve ser totalmente reversível em todas as temperaturas encontradas. Além disso, quando um líquido de livre escoamento, o fluido deve reter uma viscosidade suficientemente alta para carregar toda matéria particulada indesejada do  
10 fundo da parte posterior do furo até a superfície.

Um fluido de perfuração deve realizar várias dessas funções inter-relacionadas sobre uma ampla faixa de temperaturas para satisfazer os requerimentos para ser um fluido de perfuração comercial. Manter essas funções sob as temperaturas muito quentes encontradas na perfuração  
15 moderna tem se provado extremamente difícil com o uso de aditivos de fluido de perfuração reológicos comerciais em breve disponíveis no mercado. Essas funções podem ser agrupadas como segue:

(1) O fluido deve lubrificar constantemente a broca de perfuração de modo que promova eficiência da perfuração e retarde o  
20 desgaste da broca,

(2) O fluido deve ter uma espessura ou viscosidade própria para satisfazer os muitos critérios diferentes requeridos pelo proprietário/operador da perfuração,

(3) O fluido deve fornecer o controle de filtração,

25 (4) O fluido deve colocar em suspensão e transportar as partículas sólidas, tais como, agentes de ponderação (para aumentar a gravidade específica do lodo; geralmente baritas; um minério de sulfato de bário, moído a um tamanho de partícula fina) quando a perfuração é interrompida e,

(5) O fluido deve controlar a formação de pressão.

As funções acima devem ser satisfatoriamente fornecidas durante todo o tempo que o fluido está na extensão toda do orifício da perfuração. Uma vez que o orifício da perfuração pode ser visto como dezenas de milhares de pés de comprimento, variações de temperaturas extremas quentes e frias são encontradas, cujas mudanças de temperatura podem afetar, particularmente, as propriedades físicas e o desempenho do fluido. As medições diferentes de controle durante a perfuração podem ocorrer em razão das altas faixas de a) temperatura encontrada (tão alta quanto 500°F (260°C)), b) durações de tempo, c) pressões (apenas de algumas barras àquelas exercidas por uma coluna de fluido que pode estender-se a milhares de pés) e d) direções de perfuração (da vertical para horizontal).

Finalmente, também é importante observar que um fluido de perfuração deve realizar suas várias funções não apenas quando a broca de perfuração ativamente encontra o fundo do poço, mas também em todos os tempos e em todas as posições na perfuração de poço.

Um dos principais problemas que os cientistas da “química da lama” encaram é a produção de agentes espessantes, tixótrópicos e fluidos de perfuração tendo dispersibilidade satisfatória, com as propriedades tixotrópicas subsidiárias necessárias debatidas acima, enquanto que ao mesmo tempo possuem propriedades reológicas criticamente importantes sobre uma ampla faixa de temperaturas. Embora as composições desses vários fluidos sejam considerados uma “magia negra”, na realidade, os fluidos e seus aditivos envolvem análises química e reológica altamente complexas que usam cálculos químicos e matemáticos intrincados, modelagem e análise reológica.

### Sensibilidade de Temperatura

Atualmente, a perfuração de hidrocarboneto para poços exploratórios e de produção tem sido feita de modo crescente a partir de plataformas localizadas em assentamentos de água, freqüentemente chamados de perfuração em alto mar. Tal perfuração de água doce e salgada utiliza

barcaças e equipamentos fixos de algum modo à superfície submersa da terra.

Os avanços econômicos e técnicos recentemente, impulsionaram essas operações de perfuração em ambientes mais ásperos. Embora os avanços em equipamento e engenharia tenham produzido tecnologia capaz de perfuração em 5 águas profundas de até 10.000 pés ou mais, os avanços requeridos na tecnologia de fluido de perfuração foram retardados.

Uma área importante de aplicação para os novos sistemas de fluido de perfuração está na perfuração geotérmica, particularmente quando um poço é perfurado em um ângulo outro que não o vertical. Um objetivo da invenção 10 é, particularmente, tornar industrialmente disponíveis os fluidos de perfuração utilizáveis com propriedades realçadas sobre uma faixa de temperatura grande e “quente”. Os sistemas podem ser colocados em uso em operações de perfuração com base no solo bem como as operações em alto mar.

Os fluidos de perfuração com propriedades de temperatura 15 realçadas tornaram-se tanto, mais importantes quanto complexos em relação à década passada como um resultado de mudanças na tecnologia de perfuração direcional. Tais poços também são conhecidos como reservatórios desviados; a extensão do ângulo de desvio pode ser de poucos graus na horizontal.

O uso de um motor no fundo do poço permite que o orifício a 20 ser desviado pela introdução de um deslocamento fixo ou curvatura exatamente acima da broca de perfuração. Este deslocamento ou curvatura podem ser orientados pelos sistemas MWD modernos que são capazes de relatar exatamente a broca corrente e o ângulo do orifício da face de ferramenta e azimuth (isto é, a orientação em relação à porção superior do 25 orifício). Conseqüentemente, é possível girar a corda de perfuração até que a face de ferramenta tenha alcançado a direção desejada de desvio e depois fixar a corda de perfuração no lugar e começar o desvio pela partida do motor para estender o orifício na direção desviada desejada.

Os métodos para os reservatórios de desvio tiveram muitas

mudanças em anos recentes com a produção de motores no fundo do poço mais potentes e seguros e a invenção de técnicas mais precisas que utilizam técnicas com fio bem como no fundo do poço altamente computadorizado, leitura e equipamento de micro redução, incluindo melhorias no aparelho de som e transmissão de microondas.

### Organoargilas

Há muito tempo se sabe que as organoargilas podem ser usadas para tornar espessas composições orgânicas e, particularmente, os fluidos de perfuração. Ver J.W. Jordan, “Proceedings of the 10<sup>th</sup> National Conference on Clays and Clay Minerals” (1963) que debate uma ampla faixa de aplicações de organoargilas de líquidos de alta polaridade até líquidos de baixa polaridade.

A eficiência de algumas argilas organofílicas em sistemas não aquosos podem ser ainda melhorada pela adição de um material orgânico polar de peso molecular baixo à composição. Tais materiais orgânicos polares foram chamados de ativadores polares, dispersantes, auxiliares de dispersão, agentes de solvatação e outros.

Além disso, a preparação de geleificador pré-ativado de argila organofílica que é usada para tornar espessas as composições orgânicas em que os ativadores são misturados com a argila organofílica foi descrita.

Mais recentemente, os geleificadores de argila organofílica foram desenvolvidos, os quais são os produtos de reação de argilas do tipo esmectita que têm uma capacidade de troca catiônica com certos cátions orgânicos ou combinações de cátions orgânicos e ânion orgânico. Esses geleificadores têm a vantagem de serem eficazmente dispersáveis em composições orgânicas particulares sem a necessidade de um auxiliar de dispersão sob condições de cisalhamento normais.

Os fluidos de perfuração com base em óleo, particularmente, aqueles que contêm aditivos reológicos de argila organofílica convencional

sofrem perda de viscosidade considerável conforme o fluido de perfuração é aquecido a partir de uma temperatura de 250° F (121°C) até 350°F (177°C), por exemplo. Acima de cerca de 350°F (177°C), um fluido de perfuração que usa argilas organofílicas convencionais para a construção de viscosidade pode

5 consumir tanto quanto três vezes o teor de argila para manter viscosidade adequada para o transporte de cortes sozinho. Acima de 400°F (204°C) (204°C), as alternativas para organoargilas, tais como, lodos de asfalto foram consideradas necessárias - tais lodos, entretanto, têm uma variedade ainda mais extensa de problemas.

10 As desvantagens de existir composições de organoargila para sistemas não aquosos são que esses fornecem reologia menos eficaz conforme as temperaturas aumentam e freqüentemente falham totalmente em temperatura por volta de 350 (177°C) e 400°F (204°C).

#### Resumo da Invenção

15 A invenção aqui divulga novos fluidos de perfuração com base em óleo que usam organoargilas específicas, particularmente lodos de perfuração invertidos de óleo, que fornecem propriedades reológicas melhoradas em temperaturas elevadas, aceitabilidade ecológica alta sobre os fluidos da técnica anterior e ao mesmo tempo boas propriedades de aplicação

20 na composição inicial.

Em um aspecto importante a invenção diz respeito a novos geleificadores de argila organofílica e aos fluidos de perfuração com base em óleo, melhorados contendo tais organoargilas; ainda, em um outro aspecto a invenção é dirigida aos processos para fornecer viscosidade menos

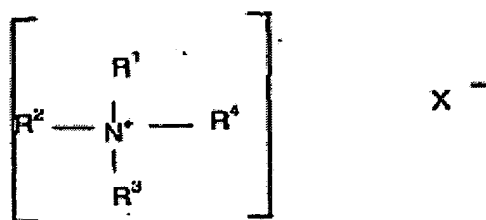
25 dependente de temperatura e outras propriedades reológicas para tais fluidos sobre as amplas e, freqüentemente, muito altas, faixas de temperatura encontrada nas operações de perfuração mais recentes.

A presente invenção diz respeito à descoberta de novas organoargilas e fluidos de perfuração com base em óleo contendo tais

organoargilas, particularmente, fluidos de perfuração de emulsão invertida com base em óleo, que fornecem viscosidade de fluido de perfuração mais estável em temperaturas em excesso de 350°F (177°C) quando comparados aos fluidos convencionais contendo as organoargilas específicas conforme o aditivo reológico. A presente invenção também envolve um processo para fornecer reologia e propriedades anti-sedimentação aos fluidos de perfuração com base em óleo pela adição a tais organoargilas específicas de sistemas de fluido como aditivos reológicos. A invenção também inclui novos fluidos de perfuração contendo tais aditivos reológicos.

Um aditivo de argila organofílica para fluidos de perfuração com base em óleo que fornece tal fluido com propriedades reológicas estáveis à temperatura melhoradas é divulgado. O aditivo organofílico compreende o produto de reação de uma argila atapulgita tendo uma capacidade de troca catiônica de pelo menos 5 miliequivalentes por 100 gramas de argila, com base em 100% de argila ativa; e um primeiro cátion orgânico fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado; e um segundo cátion orgânico em que tal segundo cátion orgânico não é fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado. A quantidade total do primeiro e segundo cátions orgânicos é fornecida em uma quantidade de cerca de +25% a -25% da capacidade de troca catiônica da argila atapulgita, preferivelmente de +/- 10% da capacidade de troca catiônica e mais preferivelmente em uma quantidade igual à capacidade de troca catiônica da argila atapulgita. O sal de amônio quaternário alcoxilado está presente, preferivelmente, em uma quantidade de mais do que cerca de 50% em peso da quantidade total de teor de cátion orgânico. Mais Preferivelmente, o sal de amônio quaternário alcoxilado está presente em uma quantidade de cerca de 50% a 100% em peso da quantidade total de teor de cátion orgânico.

O primeiro cátion orgânico pode ser fornecido por um composto selecionado do grupo que tem a seguinte fórmula:



em que N é nitrogênio; X compreende um ânion selecionado do grupo que consiste de cloreto, sulfato de metila, acetato, iodeto e brometo, preferivelmente cloreto;  $R^1$  = um grupo alquila  $C_{12}$  a  $C_{30}$ , preferivelmente de  $C_{12}$  a  $C_{22}$  e mais preferivelmente de  $C_{16}$  a  $C_{18}$  linear ou ramificado, saturado ou insaturado ou, grupos de éster alquílicos que têm de 8 a 30 átomos de carbono e mais preferivelmente  $R^1$  = um grupo alquila  $C_{16}$  a  $C_{18}$  saturado linear;  $R^2$  = H- ou um grupo alquila  $C_1$  a  $C_{30}$  linear ou ramificado, saturado ou não saturado;  $R^3$  = H-, grupo alquila  $C_1$  a  $C_4$  linear ou ramificado, saturado ou insaturado ou  $R^4$ , e;  $R^4$  =  $-(CR^9R^{10}-CR^{11}R^{12}O)_yH$  onde  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  e  $R^{12}$  são independentemente selecionados do grupo que consiste de H-,  $CH_3$ - e  $CH_3CH_2$ - e y é de 4 a 12 em média. Preferivelmente,  $R^1$  é um grupo alquila  $C_{16}$  a  $C_{18}$  saturado linear,  $R^2$  é um grupo metila,  $R^3$  é  $R^4$  e em que  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ , x e  $R^{12}$  = H e y dá em média cerca de 7,5.

O segundo cátion orgânico é preferivelmente selecionado do grupo que consiste de dimetil bis[alquila graxa] amônio, benzil metil bis[alquila graxa] amônio e sais de amônio quaternário de metil tris[alquila graxa].

A argila atapulgita pode ser argila atapulgita beneficiada ou pode ser um componente de uma mistura de argilas incluindo argila esmectita.

Em uma outra forma de realização um fluido de perfuração com base em óleo com propriedades reológicas menos dependentes da temperatura é divulgado. O fluido de perfuração compreende uma composição de fluido de perfuração com base em óleo e um geleificador de argila organofílica que compreende o produto de reação de:

uma argila atapulgita que tem uma capacidade de troca catiônica de pelo menos 5 miliequivalentes por 100 gramas de argila com

base em 100% de argila ativa;

um primeiro cátion orgânico fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado; e

um segundo cátion orgânico, em que, tal segundo cátion orgânico não é fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado;

em que a quantidade total do primeiro cátion orgânico e do segundo cátion orgânico é fornecida em uma quantidade de cerca de +25% a -25% da capacidade de troca catiônica da argila atapulgita. O geleificador de argila organofílica, opcionalmente, pode ser combinado com outras organoargilas padrão ou da técnica anterior, presentes em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 15% com base no peso total do sistema de fluido. Preferivelmente, o geleificador de argila organofílica está presente a partir de 0,3% a 5% com base no peso total do fluido.

A organoargila é o produto de reação de argila atapulgita selecionada do grupo que consiste de atapulgita bruta, atapulgita natural, atapulgita beneficiada, atapulgita sintética, atapulgita secada por pulverização e misturas destas. A argila atapulgita também pode compreender argilas esmectitas.

A viscosidade do fluido medida pelos procedimentos reológicos padrão da API resulta em uma viscosidade aparente, viscosidade plástica e/ou ponto de limite elástico que são menos afetados pela temperatura em excesso de 350°F (177°C) do que os fluidos de perfuração contendo organoargilas fabricadas usando-se compostos de amônio quaternário não contendo sais alcoxilados.

Em uma outra forma de realização, um processo para fornecer propriedades reológicas menos dependentes da temperatura a um fluido de perfuração com base em óleo é fornecido. O processo inclui preparar uma composição base de fluido de perfuração com base em óleo e incorporar em tal composição base de fluido de perfuração um ou mais dos aditivos de argila

organofílica descritos neste.

### Descrição Detalhada

Os fluidos desta invenção podem ser usados como fluidos de perfuração com base em óleo e mais particularmente por fluidos de perfuração de emulsão invertida com base em óleo, utilizados em aplicações de perfuração de alta temperatura. Os fluidos da invenção também podem encontrar utilidade em uma ampla faixa de outros fluidos de perfuração com base em óleo. O termo fluido de perfuração com base em óleo é definido como um fluido de perfuração em que a fase contínua é baseada em hidrocarboneto. Os fluidos com base em óleo formulados com mais de cerca de 5% água são classificados como fluidos de perfuração de emulsão invertida com base em óleo. Comumente, os fluidos de perfuração de emulsão invertida com base em óleo conterão água como a fase descontínua em qualquer proporção de até cerca de 50%.

De modo diferente das organoargilas específicas úteis na invenção destas, os lodos invertidos com base em óleo tornaram-se espessos com argilas organofílicas convencionais que sofrem mudanças de viscosidade marcantes no lodo quando esses lodos são aquecidos muito acima de 350°F (177°C), considerando que os lodos preparados de acordo com a presente invenção têm viscosidade mais dramaticamente estável sobre as mesmas faixas de temperatura. Como um resultado, os fluidos desta invenção são ideais para aplicações em temperatura aumentada, tais como, perfuração geotérmica e perfuração direcional, por exemplo.

Os fluidos de perfuração de poço preferidos da invenção são fluidos de perfuração com base em óleo, mais preferivelmente emulsões invertidas com base em óleo. O termo fluidos de perfuração com base em óleo é definido como fluidos de perfuração com base em hidrocarboneto. As emulsões invertidas com base em óleo têm uma fase “contínua” de óleo e uma fase interna aquosa. O termo “emulsão” é comumente usado para descrever

sistemas em que água é a fase externa ou contínua e óleo é disperso dentro da fase externa. O termo “invertido” significa que o hidrocarboneto - substância do óleo é a fase contínua ou externa e que um fluido aquoso é a fase interna.

5       Água na forma de salmoura é freqüentemente usada na  
formação da fase interna desses tipos de fluidos. A salmoura pode ser definida  
como uma solução aquosa que pode conter de cerca de 10 a 350.000 partes  
por milhão de íons metálicos, tais como, íons de lítio, sódio, potássio,  
magnésio ou cálcio. As salmouras preferidas usadas para formar a fase interna  
do fluido preferido da invenção contêm de cerca de 5 a cerca de 35% em peso  
10 de cloreto de cálcio e podem conter várias quantidades de outros sais  
dissolvidos, tais como, bicarbonato de sódio, sulfato de sódio, acetato de  
sódio, borato de sódio, cloreto de potássio ou, cloreto de sódio.

A razão de água (salmoura) para óleo nas emulsões da  
invenção geralmente forneceria um teor de salmoura tão alto quanto possível  
15 enquanto ainda mantém uma emulsão estável uma vez que um fluido de  
perfuração de teor de água alto não é tão caro e está menos sujeito às objeções  
ao trabalho do que com um fluido de perfuração que contém um teor de água  
baixo. As razões de óleo/salmoura na faixa de cerca de 95:5 a 50:50 foram  
observadas funcionar satisfatoriamente, dependendo do óleo particular  
20 escolhido. Desse modo, o teor de água de um fluido de perfuração típico  
preparado de acordo com os ensinamentos da invenção terá um teor aquoso  
(água) de cerca de 0 a 50 por cento em volume, com a faixa mais preferida  
sendo de cerca de 5 a 30 por cento em volume, mais preferivelmente de cerca  
de 10 a 20 por cento em volume do fluido de perfuração.

25       A fim de formar uma emulsão estável, um tensoativo ou  
emulsificante também podem ser adicionados às fases externas, internas ou  
ambas. O emulsificante é preferivelmente selecionado de vários ácidos  
orgânicos que são familiares àqueles habilitados na área de fluido de  
perfuração, incluindo a monocarboxila alcanóica, alquenóica ou, ácidos

graxos alquínóicos contendo de cerca de 3 a 20 átomos de carbono e misturas destas. Os exemplos deste grupo de ácidos incluem ácidos esteárico, oléico, capríco, cáprico e butírico. Ácido adípico, um membro dos ácidos dicarboxílicos alifáticos também pode ser usado. Os tensoativos ou emulsificantes mais preferidos incluem cal, sais de cálcio de ácido graxo e lecitina.

Os materiais de ponderação também são usados para pesar os fluidos de perfuração de poço da invenção a uma densidade na faixa preferida de cerca de 8 libras por galão a 18 libras por galão e mais. Os materiais de ponderação bem conhecidos na técnica incluem barita, ilmenita, carbonato de cálcio, óxido de ferro e sulfeto de chumbo. O material de ponderação preferido é barita comercialmente disponível.

De acordo com um aspecto da invenção, uma argila organofílica é preferida, que compreende o produto de reação de:

(a) argila atapulgita que tem uma capacidade de troca catiônica de pelo menos 5 miliequivalentes por 100 gramas de argila, com base em 100% de argila ativa; e

(b) um primeiro cátion orgânico fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado; e

(c) um segundo cátion orgânico em que tal segundo cátion orgânico não é um sal de amônio quaternário alcoxilado.

A invenção usa a organoargila acima em uma composição de fluido de perfuração inventiva que se tornou espessa com os geleificadores de argila organofílica indicados acima.

Um aspeto importante da invenção, portanto, diz respeito a um sistema de fluido de perfuração que compreende:

(a) uma composição de fluido de perfuração com base óleo; e

(b) um geleificador de argila organofílica que compreende o produto de reação de:

i) argila atapulgita que tem uma capacidade de troca catiônica de pelo menos 5 miliequivalentes por 100 gramas de argila, com base em 100% de argila ativa; e

5 ii) um primeiro cátion orgânico fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado; e

iii) um segundo cátion orgânico em que tal segundo cátion orgânico não é um sal de amônio quaternário alcoxilado

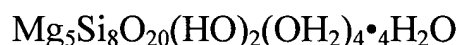
As composições de fluido de perfuração com base em óleo, preferidas são fluidos de emulsão invertida com base em óleo.

10 As organoargilas úteis nesta invenção são os produtos de reação de argila atapulgitas e compostos quaternários definidos. Argila atapulgita é bem conhecida na técnica e está comercialmente disponível de várias fontes incluindo Engelhard.

15 As argilas que podem ser usadas na presente invenção para preparar o componente de organoargila do fluido de perfuração inventivo são argilas atapulgitas que têm uma capacidade de troca catiônica de pelo menos 5 miliequivalentes por 100 gramas de argila, 100% de base de argila ativa, como determinado pelas técnicas analíticas padrão bem conhecidas, tais como, por exemplo, acetato de amônio ou metileno azul.

20 Uma fórmula representativa para argilas úteis de acordo com a presente invenção é a seguinte:

Atapulgita



25 A argila preferida usada na presente invenção para fabricar a organoargila usado nesta invenção é atapulgita beneficiada, embora a sintética e outras formas de atapulgitas também possam ser usadas. Uma descrição de atapulgita pode ser encontrada em Clay Mineralogy por Ralph E. Grim, 2ª Edição (publicado por McGraw Hill).

Será entendido que tanto as formas cisalhadas quanto as não

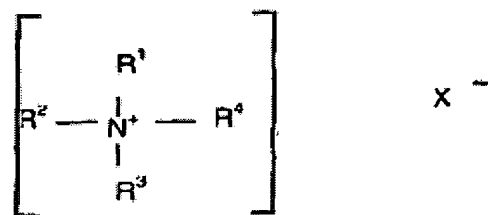
cisalhadas das argilas listadas acima possam ser utilizadas. Além disso, a argila atapulgita utilizada pode ser bruta (contendo ganga ou material não de argila) ou beneficiada (ganga removida). A capacidade de usar argila bruta como a argila para esta invenção representa uma economia de custo substancial para todo o processo. A razão para isto é que um processo de beneficiamento de argila, que adicionaria custo se requerido, não foi realizado na presente invenção.

A presente invenção é fundamentada na descoberta inesperada que as organoargilas fabricadas com cátions orgânicos específicos fornecem estabilidade de viscosidade melhorada em temperaturas elevadas aos sistemas de perfuração com base em óleo, bem como dispersibilidade mais fácil na composição. As organoargilas com base em atapulgita descritas neste fornecem certas vantagens reológicas aos sistemas com base não alcançável com a organoargilas da técnica anterior. Por exemplo, as organoargilas atapulgitas da presente invenção fornecem mais propriedades de suspensão em organoargilas de montmorilonita similarmente preparadas, sem a adição de mais viscosidade volumétrica como as organoargilas de montmorilonita. Aqueles habilitados na técnica avaliarão a necessidade, sob certas circunstâncias, onde mais a suspensão será desejável, mas a viscosidade volumétrica não será.

Os sais orgânicos catiônicos que são importantes para esta invenção podem ser selecionados de uma variedade de materiais que são capazes de formar uma organoargila pela troca de cátions com a argila atapulgita. Os cátions orgânicos que são reagidos com a argila atapulgita devem ter uma carga positiva localizada em um átomo simples ou em um grupo pequeno de átomos dentro do composto. O cátion pode ser fornecido por compostos selecionados do grupo que consiste de sais de amônio quaternário, sais de fosfônio, sais de sulfônio e misturas destas.

O primeiro cátion orgânico fornecido por um sal de amônio

quaternário alcoxilado ou misturas destes. Este sal pode ser, preferivelmente, fornecido por um composto selecionado do grupo que tem a seguinte fórmula:



em que

1. N é nitrogênio;
- 5 2.  $R^1$  = um grupo alquila  $C_{12}$  a  $C_{30}$ , preferivelmente  $C_{12}$  a  $C_{22}$  e mais preferivelmente  $C_{16}$  a  $C_{18}$  linear ou ramificado, saturado ou insaturado, ou grupos de éster alquílicos que têm de 8 a 30 átomos de carbono. Mais preferivelmente  $R^1$  = um grupo alquila  $C_{16}$  a  $C_{18}$  linear saturado;
- 10 3.  $R^2$  = H- ou um grupo alquila  $C_1$  a  $C_{30}$  linear ou ramificado, saturado ou insaturado, mais preferivelmente H-, um grupo alquila  $C_1$  ou  $C_{16}$  a  $C_{18}$  linear saturado e mais preferivelmente um grupo metila;
4.  $R^3$  = H- ou um grupo alquila  $C_1$  a  $C_4$  linear ou ramificado, saturado ou insaturado ou  $R^4$ , mais preferivelmente  $R^4$  e;
- 15 5.  $R^4$  =  $-(CR^9R^{10}-CR^{11}R^{12}O)_yH$  onde:
  - a.  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  e  $R^{12}$  são, independentemente, selecionados do grupo que consiste de H-,  $CH_3$ - e  $CH_3CH_2$ -. Preferivelmente  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  e  $R^{12}$  são H- ou  $CH_3$ - e mais preferivelmente são H-.
- 20 6. y é em média de 4 a 40, preferivelmente de 4 a 20, mais preferivelmente de 4 a 12.

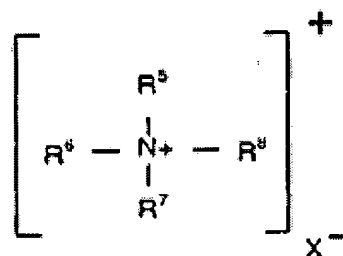
Particularmente preferido é um composto onde  $R^1$  é um grupo alquila  $C_{16}$  a  $C_{18}$  linear, saturado,  $R^2$  é um grupo metila,  $R^3$  é  $R^4$  e em que  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  e  $R^{12}$  = H e y dá em média cerca de 7,5.  $X^-$  compreende um ânion selecionado do grupo que consiste de cloreto, sulfato de metila, acetato, 25 iodeto e brometo, preferivelmente cloreto.

Os materiais brutos usados para fabricar estes compostos de amônio quaternário podem ser derivados de óleos naturais, tais como, sebo, soja, coco e óleo de palma. Os grupos alifáticos úteis na fórmula acima podem ser derivados de outros óleos de ocorrência natural incluindo vários óleos vegetais, tais como, óleo de milho, óleo de coco, óleo de soja, óleo de caroço de algodão, castor óleo e outros, bem como vários óleos ou gorduras animais. Os grupos alifáticos também podem ser petroquimicamente derivado de, por exemplo, alfa olefinas. Os exemplos representativos de radicais úteis, ramificados, saturados incluíram 12-metilestearila e 12-etilestearila.

Os exemplos ilustrativos de compostos de cloreto de amônio quaternário alcoilado, adequados incluem aqueles disponíveis sob o nome comercial Ethoquad da Akzo Chemie America, por exemplo, cloreto de amônio quaternário de metil bis(polioxietileno [15]) cocoalquila, cloreto de amônio quaternário de metil bis(polioxietileno [15]) oleíla e cloreto de amônio quaternário de metil bis(polioxietileno [15]) octadecila, em que os números nos suportes referem-se ao número total de unidade de óxido de etileno. Particularmente útil é Ethoquad 18/25.

O segundo cátion orgânico é um ou mais compostos de amônio quaternário facilmente disponíveis no mercado que não são sais de amônio quaternário alcoilados.

Particularmente úteis como os segundos cátions orgânicos são os compostos de amônio quaternário que tem a fórmula:



em que

1.  $R^5$  compreende um grupo selecionado de grupos hidrocarboneto lineares ou ramificados, saturados ou insaturados, alifáticos,

aralquílicos ou, aromáticos que têm de 8 a 30 átomos de carbono ou grupos de éster alquílicos que têm de 8 a 30 átomos de carbono; mais preferidos são os grupos alquila  $C_{12}$  a  $C_{22}$  lineares, saturados e mais preferidos são os grupos alquila  $C_{16}$  a  $C_{18}$  lineares, saturados,

5           2.  $R^6$ ,  $R^7$  e  $R^8$  são, independentemente, selecionados do grupo que consiste de:

a. grupos hidrocarboneto, fluorocarboneto ou, outro halocarboneto linear ou ramificado, saturado ou insaturado alifático que tem de 1 a cerca de 30 átomos de carbono;

10           b. grupos aralquila ou aromáticos que têm de 6 a cerca de 30 átomos de carbono,

c. grupos amida,

d. grupos alila, vinila ou, outros, alquenila ou alquinila que possuem insaturação reativa e que têm de 2 a cerca de 30 átomos de carbono,

15           e. hidrogênio e

f. ésteres; e

compreendem um ânion selecionado do grupo que consiste de cloreto, sulfato de metila, acetato, iodeto e brometo, preferivelmente cloreto.

20           Os materiais brutos usados para fabricar esses compostos de amônio quaternário podem ser derivados de óleos naturais, tais como, sebo, soja, coco e óleo de palma. Os grupos alifáticos úteis na fórmula acima podem ser derivados de outros óleos de ocorrência natural incluindo vários óleos vegetais, tais como, óleo de milho, óleo de coco, óleo de soja, óleo de caroço de algodão, óleo de mamona e outros, bem como, vários óleos ou gorduras animais. Os grupos alifáticos também podem ser petroquimicamente derivados de, por exemplo, alfa olefinas. Os exemplos representativos de radicais úteis, ramificados, saturados incluíram 12-metilestearila e 12-etilestearila.

25

Os exemplos de grupos aromáticos úteis incluem materiais do tipo benzila e benzílicos derivados de haletos de benzila, haletos de benzidril, haletos de tritila, halo-fenilalcanos em que a cadeia alquila tem de 1 a 30 átomos de carbono, tal como, 1-halo-1-feniloctadecano; porções

5 benzila substituídas, tais como, aquelas derivadas de haletos de orto-, meta- e para-clorobenzila, haletos de para-metoxibenzila, haletos de orto-, meta- e para-nitrilobenzila e haletos de orto-, meta- e paraalquilbenzila em que a cadeia alquila contém de 1 a 30 átomos de carbono; e porções do tipo benzila de anel fundido, tais como, aquelas derivadas de 2-halometilnaftaleno, 9-

10 halometilantraceno e 9-halometil-fenantreno, em que o grupo halo compreende cloro, bromo ou, qualquer outro tal grupo que serve como um grupo de partida no ataque nucleofílico da porção tipo benzila por um átomo de nitrogênio para gerar uma amina substituída.

Os exemplos de outros grupos aromáticos incluem

15 substituintes tipo aromáticos, tais como, fenila e fenila substituída; N-alquila e N,N-dialquil anilinas, onde os grupos alquila contêm entre 1 e 30 átomos de carbono; orto-, meta- e para-nitrofenila, orto-, meta- e para-alquil fenila, em que o grupo alquila contém entre 1 e 30 átomos de carbono; 2-, 3- e 4-halofenila em que o grupo halo é definido como cloro, bromo, ou iodo; e 2-,

20 3- e 4-carboxifenila e ésteres destes, onde o álcool do éster é derivado de um álcool alquílico, em que o grupo alquila contém entre 1 e 30 átomos de carbono, arila, tal como, fenol ou, aralquila, tal como, álcoois benzílicos; e porções arila de anel fundido, tal como, naftaleno, antraceno e fenantreno.

Os cátions orgânicos secundários preferidos para os propósitos

25 da invenção incluem um sal de amônio quaternário que contém pelo menos uma, preferivelmente duas ou três cadeias de hidrocarboneto que têm de cerca de 8 a cerca de 30 átomos de carbono e metila ou benzila.

Alguns exemplos de compostos de amônio quaternário de cátion orgânico secundário, particularmente preferidos para fabricar as

composições desta invenção são: cloreto de dimetil bis[sebo hidrogenado] amônio (2M2HT), cloreto de metil benzil bis[sebo hidrogenado] amônio (MB2HT) e cloreto de metil tris[sebo hidrogenado alquila] (M3HT).

Os compostos úteis para o cátion orgânico secundário são  
5 fabricados por Akzo Nobel, CECA (uma companhia química francesa), Degussa e KAO Chemical Company do Japão.

Muito úteis também são os produtos comerciais que são dois fluidos orgânicos de cátion pré-misturados contendo os dois tipos de quaternários descritos acima. Particularmente útil é Varisoft 5TD fabricado  
10 por Goldschmidt, um mistura de *quats* alcoxilados e não alcoxilados dos tipos descritos acima dentro da faixa especificada; a faixa de Varisoft 5TD particular é de aproximadamente 1 parte de quaternário não alcoxlado a 2 partes de quaternário alcoxlado - esta faixa foi observada particularmente eficaz.

15 A preparação dos sais orgânicos podem ser conseguida pelas técnicas bem conhecido na técnica. Os primeiros compostos quaternários desta invenção, tipicamente, podem ser preparados pela reação das aminas primárias ou secundárias com óxidos de alquilenos, tais como, óxido de etileno e propileno, seguido por quaternização. Por exemplo, quando se prepara um  
20 sal de amônio quaternário, uma pessoa habilitada na técnica pode preparar uma amina secundária de dialquila, por exemplo, pela hidrogenação de nitrilas, ver Patente U.S. No. 2.355.356 e depois formar a amina terciária de dialquila alcoxlada pela reação com óxidos de alquilenos, tais como, óxidos de etileno e propileno.

25 Os ilustrativos das numerosas patentes que geralmente descrevem sais catiônicos orgânicos, sua maneira de preparação e seu uso na preparação de argilas organofílicas são comumente designados nas Patentes U.S. 2.966.506; 4.081.496, 4.105.578; 4.116,866; 4.208.218; 4.391.637; 4.410.364; 4.412.018; 4.434.075; 4.434.076; 4.450.095 e 4.517.112; os

conteúdos dos quais são incorporados neste por referência.

A organoargila pode ser fabricada por uma variedade de métodos, tais como, por uma pasta aquosa diluída, em um misturador de argamassa, em um misturador de argamassa sob pressão ou, como uma combinação de *quat* fundido com argila, com tanto que o *quat* adsorva totalmente ou quase totalmente na argila. A organoargila pode ser preparada pela mistura de uma ou mais argilas atapulgitas, os dois compostos de amônio quaternário, individualmente ou como uma mistura e água junto, preferivelmente em temperaturas com a faixa de 21°C a 100°C, mais preferivelmente de 35°C a 79°C e mais preferivelmente de 60°C a 75°C, por um período de tempo suficiente para os compostos orgânicos reagirem com a argila. A argila atapulgita pode ser dispersa em água antes da adição dos cátions orgânicos ou simultaneamente misturada com água e os cátions orgânicos. Se a argila atapulgita é primeiramente dispersa em água, pode ser isenta de impurezas de não argila, por exemplo, pela centrifugação antes da reação com os cátions orgânicos e/ou, cisalhada para realizar a exposição de mais área de superfície para a reação com os cátions orgânicos. A reação pode ser seguida por filtração, lavagem, secagem e trituração do produto de organoargila. O tamanho de partícula da organoargila, que desempenha um papel na sua eficácia, pode ser controlado pela trituração, com tamanhos menores de partícula permitindo dispersão melhorada.

A argila usada durante a fabricação pode ser dispersa em uma pasta aquosa em uma concentração de cerca de 1 a cerca de 80% e preferivelmente de cerca de 2% a cerca de 7%, a pasta de argila/água, opcionalmente, pode ser centrifugada para remover impurezas de não argila que freqüentemente constituem de cerca de 1% a cerca de 50% da composição de argila natural de partida, a pasta agitada por agitação ou outro meios, aquecido a uma temperatura na faixa de 60°C a 77°C; os compostos de amônio quaternário especiais adicionados como descrito, preferivelmente como um líquido; e a agitação continuou para realizar e completar a reação. A

combinação da argila seca e o composto quaternário, tal como, com um misturador de argamassa, também é possível e em alguns casos pode ser preferível. Adicionalmente, a argila não precisa ser 100% argila atapulgita. Em uma forma de realização a argila atapulgita é um componente de uma  
5 combinação ou mistura de argilas que também inclui argilas esmectitas.

A quantidade do composto de amônio quaternário adicionada à argila para propósitos desta invenção deve ser suficiente para comunicar à argila as características realçadas desejadas. Tais características incluem a estabilidade em temperaturas elevadas e a processabilidade. A quantidade de orgânico reagido  
10 com argila é calculada aproximadamente como uma percentagem da capacidade de troca catiônica da argila de filossilicato, isto é, a quantidade miliequivalente de amina quaternária reagida com 100 g de argila dividida pela capacidade de troca catiônica da amostra de argila expressa como miliequivalentes por 100 gramas de amostra de argila pura 100 vezes iguais a percentagem orgânica, aqui depois  
15 referido neste pedido como “percentagem orgânica”. A capacidade de troca catiônica (CEC) da argila pode ser determinada usando-se técnicas analíticas padrão que são conhecidas na técnica. A quantidade total de cátions orgânicos é fornecida em uma quantidade relativa à capacidade de troca catiônica da argila atapulgita. Preferivelmente essa quantidade é de +/- 25% da capacidade de troca  
20 catiônica, mais preferivelmente de +/- 10% e mais preferivelmente, quase igual à capacidade de troca catiônica.

O cátion orgânico alcoxilado está presente em uma quantidade de cerca de 1% a cerca de 100% em peso do teor de cátion orgânico total. Como uma matéria de processamento prático o cátion orgânico alcoxilado provavelmente  
25 estará presente em cerca de 5 a 95% em peso do teor de cátion orgânico total e é preferido ter pelo menos 50% em peso do cátion orgânico alcoxilado. A faixa mais preferida é de 50% a 75% em peso do cátion orgânico alcoxilado.

Os geleificadores de argila organofílica preparados de acordo com esta invenção são usados como aditivos reológicos nas composições de

fluido de perfuração, tais como fluidos de perfuração com base em óleo ou fluidos de perfuração de emulsão invertida. Estes fluidos são preparados por qualquer método de fluido de perfuração convencional incluindo dispensadores de alta e baixa velocidades. Conseqüentemente, a invenção  
5 também fornece composições de solvente não aquoso que se tornam espessas com o geleificador de argila organofílica indicado acima.

As argilas organofílicas desta invenção são adicionadas às composições de fluido de perfuração em quantidades suficientes para obter as propriedades reológicas desejadas. As quantidades do geleificador de argila  
10 organofílica a serem adicionadas são de cerca de 0,01% a 15%, preferivelmente de cerca de 0,3% a 5%, com base no peso total do sistema de fluido. A composição de fluido de perfuração pode conter, opcionalmente, organoargilas convencionais, adicionais com as argilas organofílicas descritas neste. Por exemplo, em uma forma de realização as argilas organofílicas preparadas de acordo com a invenção  
15 são usadas em uma composição de fluido de perfuração em combinação com organoargilas padrão com base em bentonita e/ou hectorita.

Como uma primeira forma de realização, esta invenção fornece uma organoargila com base em atapulgita útil para a formulação de fluidos de propriedades reológicas menos dependentes da temperatura.

20 Em uma forma de realização a presente invenção fornece um processo para fornecer propriedades reológicas menos dependentes da temperatura a um fluido de perfuração com base em óleo do tipo usado em operações de perfuração de alta temperatura que compreende:

a) preparar uma composição base de fluido de perfuração,  
25 incluindo uma emulsão invertida, com base em óleo; e

b) incorporar em uma tal composição base de fluido de perfuração com base em óleo ou de emulsão invertida; uma ou mais organoargilas fabricadas como descrito acima.

O método desta invenção pode encontrar utilidade

para preparar outros sistemas de fluido não aquoso onde a estabilidade de viscosidade melhorada sobre uma faixa de temperaturas é requerida.

Em uma forma de realização preferida a presente invenção envolve um fluido de perfuração com base em óleo ou de emulsão invertida que compreende:

a) uma composição base de fluido de perfuração com base em óleo; e

b) uma ou mais organoargilas fabricadas como descrito neste.

Componente a) uma composição base de fluido de perfuração com base em óleo ou de emulsão invertida, é uma composição de fluido de perfuração em que a fase contínua é fundamentada em hidrocarboneto. Os fluidos com base em óleo formulados com mais de 5% água são definidos para o propósito desta invenção como fluidos de perfuração de emulsão invertida com base em óleo.

As composições de fluido base, preferidas desta invenção são emulsões invertidas com base em óleo. Tais fluidos têm uma fase contínua de óleo e uma fase interna aquosa.

Comumente, os fluidos de perfuração de emulsão invertida com base em óleo conterão água como a fase descontínua em qualquer proporção de até cerca de 50%. Para a prática o termo “emulsão” é comumente usado para descrever os sistemas nos quais a água é a fase externa ou contínua e o óleo é disperso dentro da fase externa. O termo “invertido” significa que o hidrocarboneto - substância do óleo é a fase contínua ou externa e que um fluido aquoso é a fase interna. Água na forma de salmoura é freqüentemente usada na formação da fase interna desses tipos de fluido base.

Vários outros aditivos, além dos aditivos reológicos que regulam a viscosidade e as propriedades anti-sedimentação que fornecem outras propriedades podem ser usados no fluido de modo a obter as propriedades de aplicação desejadas, tais como, por exemplo, emulsificantes

ou sistemas emulsificantes, agentes de ponderação, aditivos de prevenção de perda de fluido e aditivos de umectação.

Os fluidos desta invenção podem ser preparados por combinação simples da argila ou argilas organofílicas na razão de peso  
5 própria no fluido de perfuração ou componentes em pó podem ser adicionados separadamente ao fluido.

Um processo para preparar fluidos de perfuração de emulsão invertida (lodos oleosos) envolve o uso de um dispositivo de mistura para incorporar os componentes individuais que compõem aquele fluido. Os  
10 emulsificantes e agentes de umectação primários e secundários (mistura de tensoativo) são adicionados ao óleo base (fase contínua) sob agitação moderada. A fase aquosa, tipicamente uma salmoura, é adicionada à mistura de óleo/tensoativo base junto com agentes de controle de alcalinidade e descontaminantes de gás ácido. Os aditivos reológicos bem como materiais de  
15 controle de perda de fluido, agentes de ponderação e produtos químicos de inibição de corrosão também são incluídos e a agitação continuou para garantir a dispersão de cada ingrediente e homogeneidade da mistura fluidizada resultante.

Como debatido neste, o uso do termo composição base de fluido de perfuração com base em óleo ou de emulsão invertida é definido  
20 para significar o óleo base mais todos os outros ingredientes que compõem o lodo de perfuração exceto o agente reológico de organoargila inventivo. A ordem de adição do aditivo reológico não é importante e pode ser estritamente aleatória, por exemplo, o aditivo reológico de organoargila pode ser pré-combinado com outros ingredientes antes da incorporação ou adicionado por  
25 si só. Tais produtos podem ser adicionados ao fluido de perfuração base que usa a ampla variedade de técnicas de fabricação de mistura conhecida na técnica e aos técnicos de trabalho de campo.

Os fluidos de perfuração desta invenção apresentam perdas de viscosidade reduzidas conforme o fluido de perfuração é aquecido acima de

uma temperatura de 350°F (177°C).

Os seguintes exemplos são ilustrações designadas para assistir aqueles habilitados na técnica de fluido de perfuração para praticar a presente invenção, mas não são pretendidos para limitar o amplo escopo da invenção.

- 5 Várias modificações e mudanças podem ser feitas sem divergir da essência e do espírito da invenção. Os vários produtos químicos usados nos exemplos são materiais comerciais, exceto em relação aos fluidos de perfuração inventivos. Os Procedimentos API RP 13I e 13B foram seguidos pela preparação & envelhecimento (13I) dos fluidos de perfuração e medição das propriedades reológicas (13B) dos fluidos de perfuração para os seguintes exemplos:

#### Exemplos 1 – 3

##### Resumo da Composição

|                   |         |         |         |         |         |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| EA#               | 113     | 3190    | 3191    | 3192    | 3193    |
| Atapulgita        | Attagel | Attagel | Attagel | Attagel | Attagel |
| 15 Teor orgânico, | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     |
| % de Argila CEC   |         |         |         |         |         |
| Razão 2M2HT:      | 100     | 75:25   | 50:50   | 25:75   | 0:100   |
| Ethoquad 18/25    |         |         |         |         |         |

- Exemplo 1: A Tabela 1 ilustra o efeito de EA-3191 na viscosidade de um lodo de perfuração com base em óleo depois de ser submetido a condições dinâmicas a 400° F (204°C). Quando 5,0 ppb de EA-113<sup>®</sup> (usado em combinação com 15,0 ppb de BENTONE 42<sup>®</sup>), são comparados a 5,0 ppb de EA-3191 (usado em combinação com BENTONE 42), EA-3191 demonstrou uma melhora na estabilidade de temperatura pela apresentação de uma reologia superior depois do envelhecimento dinamicamente aquecido a 400°F (204°C). A viscosidade em elevada taxa de cisalhamento, medida a 600 rpm é 33% maior do que aquela da amostra de EA-113. A viscosidade em baixa taxa de cisalhamento, medida a 6 rpm, também é mais alta na amostra de EA-3191. Adicionalmente, o Ponto de

limite elástico do EA-113 (12) comparado ao EA-3191 (22) mostra que o EA-3191 será mais eficaz nos sólidos colocados em suspensão.

### Exemplo 1

Tabela 1:

| Aditivo                                                                      | <u>Tabela 1</u>             |                             |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                              | EA-113/<br>BENTONE 42       | EA-3191 /<br>BENTONE 42     |
| Concentração de                                                              | 5 g/ 15 g                   | 5 g/ 15 g                   |
| Aditivo(s)                                                                   |                             |                             |
| Viscosidade de OF1800                                                        | HR 400° F (204°C)           | HR 400° F (204°C)           |
| <u>@ 120°F (49°C)</u>                                                        | <u>Teste a 120°F (49°C)</u> | <u>Teste a 120°F (49°C)</u> |
| Leitura a 600 RPM                                                            | 84                          | 112                         |
| Leitura a 300 RPM                                                            | 48                          | 67                          |
| Leitura a 200 RPM                                                            | 34                          | 50                          |
| Leitura a 100 RPM                                                            | 20                          | 30                          |
| Leitura a 6 RPM                                                              | 4                           | 6                           |
| Leitura a 3 RPM                                                              | 4                           | 5                           |
| Estabilidade Elétrica                                                        |                             |                             |
| Visc. Aparente, cPs                                                          | 42                          | 56                          |
| Visc. Plástica, cPs                                                          | 36                          | 45                          |
| Ponto de limite elástico,                                                    |                             |                             |
| Lbs/100 ft <sup>2</sup> (1 lb/100 ft <sup>2</sup> = 585,9 g/m <sup>2</sup> ) | 12                          | 22                          |

### Formulação

### Lbs/BBI (1lb/BBI=0,45kg)

|                        |            |
|------------------------|------------|
| IAO                    | 186 g      |
| Emulsificante Primário | 10 g       |
| 30% de Salmoura de     | 75 g       |
| CaCl <sub>2</sub>      |            |
| Cal                    | 4g         |
| Aditivo(s)             | Ver Tabela |
| Barita                 | 215g       |

5

Exemplo 2: A Tabela 2 ilustra o efeito de temperatura alta (400°F (204°C)) na viscosidade de um lodo de perfuração com base em óleo contaminado com *rev dust* para simular os sólidos de perfuração (*rev dust* é uma argila de montmorilonita alterada que contém de 15 - 40% de cristobalita

e de 10 a 20% de quartzo fornecidos por Milwhite Inc. (CAS# 1302-78-9)

- Quando 5,0 ppb de EA-113 são combinados com 15,0 ppb de BENTONE 42<sup>®</sup> e, comparados a 5 ppb de EA-3191 (combinados com 15 ppb de BENTONE 42), o EA-3191 apresentou uma reologia mais estável de antes para depois do envelhecimento por aquecimento. O fluido EA-113 contaminado com *rev dust* mostra um perfil reológico inicial aumentado que dramaticamente caiu depois de um ciclo de rolo quente de 16 horas a 400°F (204°C). EA-3191 é mais tolerante à contaminação por *rev dust* (simulação de sólidos de perfuração) como mostrado no nivelamento do perfil reológico inicial e envelhecido por aquecimento.

### Exemplo 2

Tabela 2:

| Aditivo                                              | <u>Tabela 2</u>                      |                     |                                     |                     |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|
|                                                      | EA-113 /<br>BENTONE 42               |                     | EA-3191 /<br>BENTONE 42             |                     |
| Aditivo(s) Concentração                              | 5 g/ 15 g                            |                     | 5 g/ 15 g                           |                     |
|                                                      | Inicial                              | HR 400°F<br>(204°C) | Inicial                             | HR 400°F<br>(204°C) |
|                                                      | Teste a                              | Teste a             | Teste a                             | Teste a             |
| Viscosidade<br>de OFI 800 @ 120°F                    | 120°F                                | 120°F               | 120°F                               | 120°F               |
|                                                      | (49°C)                               | (49°C)              | (49°C)                              | (49°C)              |
| Leitura a 600 RPM                                    | 110                                  | 73                  | 86                                  | 95                  |
| Leitura a 300 RPM                                    | 72                                   | 41                  | 51                                  | 54                  |
| Leitura a 200 RPM                                    | 57                                   | 30                  | 39                                  | 40                  |
| Leitura a 100 RPM                                    | 41                                   | 19                  | 25                                  | 26                  |
| Leitura a 6 RPM                                      | 17                                   | 6                   | 8                                   | 8                   |
| Leitura a 3 RPM                                      | 16                                   | 5                   | 7                                   | 7                   |
| Estabilidade elétrica                                |                                      |                     |                                     |                     |
| Visc. Aparente, cPs                                  | 55                                   | 37                  | 43,                                 | 48                  |
| Visc. Plástica, cPs                                  | 38                                   | 32                  | 35                                  | 41                  |
| Ponto de limite elástico                             |                                      |                     |                                     |                     |
| Lbs/100 ft <sup>2</sup>                              | 34                                   | 9                   | 16                                  | 13                  |
| (11lb/100 ft <sup>2</sup> = 585,9 g/m <sup>2</sup> ) |                                      |                     |                                     |                     |
|                                                      | <u>Formulação</u>                    |                     | <u>Lbs/BBI</u><br>(11lb/BBI=0,45kg) |                     |
|                                                      | IAO                                  |                     | 186 g                               |                     |
|                                                      | Emulsificante Primário               |                     | 10 g                                |                     |
|                                                      | 30% de Salmoura de CaCl <sub>2</sub> |                     | 75 g                                |                     |
|                                                      | Cal                                  |                     | 4 g                                 |                     |
|                                                      | Aditivo(s)                           |                     | Ver Tabela                          |                     |
|                                                      | Barita                               |                     | 215 g                               |                     |
|                                                      | Rev Dust                             |                     | 25 g                                |                     |

Exemplo 3: A Tabela 3 ilustra o efeito de aumento na concentração de Ethoquad 18/25 (quaternário etoxilado) no teor orgânico do aditivo experimental. Como a concentração de Ethoquad 18/25 aumenta (a concentração de 2M2HT diminui), o perfil reológico de um lodo de perfuração com base em óleo depois de rolar a quente por 16 horas a 400°F (204°C) aumenta.

Exemplo 3:  
Tabela 3

| Aditivo                                             | Tabela 3:               |                          |                         |                                                              |
|-----------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                                                     | EA-113 /<br>BENTONE 42  | EA -3190 /<br>BENTONE 42 | EA-3191 /<br>BENTONE 42 | EA -3192 /<br>BENTONE 42                                     |
| Concentração de<br>Aditivo(s)                       | 5 g / 15 g              | 5 g / 15 g               | 5 g / 15 g              | 5 g / 15 g                                                   |
| Viscosidade<br>de OFI 800                           | HR 400°<br>F (204°C)    | HR 400°F<br>(204°C)      | HR 400°F<br>(204°C)     | HR 400°F<br>(204°C)                                          |
|                                                     | Teste a 120°F<br>(49°C) | Teste a 120°F<br>(49°C)  | Teste a 120°F<br>(49°C) | Teste a 120°F<br>(49°C)                                      |
| Leitura a 600 RPM                                   | 84                      | 79                       | 112                     | 141                                                          |
| Leitura a 300 RPM                                   | 48                      | 44                       | 67                      | 85                                                           |
| Leitura a 200 RPM                                   | 34                      | 31                       | 50                      | 64                                                           |
| Leitura a 100 RPM                                   | 20                      | 18                       | 30                      | 40                                                           |
| Leitura a 6 RPM                                     | 4                       | 3                        | 6                       | 10                                                           |
| Leitura a 3 RPM                                     | 4                       | 2                        | 5                       | 8                                                            |
| Estabilidade elétrica                               |                         |                          |                         |                                                              |
| Visc. Aparente, cPs                                 | 42                      | 40                       | 56                      | 71                                                           |
| Visc. Plástica, cPs                                 | 36                      | 35                       | 45                      | 56                                                           |
| Ponto de limite elástico,<br>Lb/100 ft <sup>2</sup> | 9                       | 22                       | 29                      | 52                                                           |
| (1lb/100 ft <sup>2</sup> = 585,9 g/m <sup>2</sup> ) |                         |                          |                         |                                                              |
| <u>Formulação</u>                                   |                         |                          |                         | <u>Lbs/BBI</u><br>(1lb/BBI=0,45kg)                           |
| IAO                                                 |                         |                          |                         | 186 g                                                        |
| Emulsificante Primário                              |                         |                          |                         | 10 g                                                         |
| 30% de Salmoura                                     |                         |                          |                         | 75 g                                                         |
| de CaCl <sub>2</sub>                                |                         |                          |                         | 4 g                                                          |
| Cal                                                 |                         |                          |                         | Ver Tabela                                                   |
| Aditivo(s)                                          |                         |                          |                         | 215 g                                                        |
| Barita                                              |                         |                          |                         |                                                              |
|                                                     |                         |                          |                         | EA -3193 /<br>BENTONE 42                                     |
|                                                     |                         |                          |                         | 5 g / 15 g<br>HR 400°F<br>(204°C)<br>Teste a 120°F<br>(49°C) |
|                                                     |                         |                          |                         | 186<br>119<br>93<br>62<br>23<br>22                           |

## REIVINDICAÇÕES

1. Aditivo de argila organofílica para fluidos de perfuração com base em óleo, caracterizado pelo fato de que provê tais fluidos com propriedades reológicas estáveis à temperatura melhoradas compreendendo o produto de reação de:

a) argila atapulgita tendo uma capacidade de troca de cátion de pelo menos 5 miliequivalentes por 100 gramas de argila, com base em 100% de argila ativa; e

b) um primeiro cátion orgânico fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado; e

c) um segundo cátion orgânico em que tal segundo cátion orgânico não é fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado;

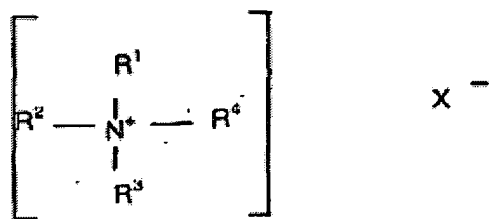
em que a quantidade total de cátions orgânicos b) e c) é fornecida em uma quantidade de cerca de +25% a -25% da capacidade de troca de cátion da argila atapulgita.

2. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro cátion está presente em uma quantidade de cerca de 50% a cerca de 100% em peso da quantidade total de teor de cátion orgânico.

3. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade total dos cátions orgânicos b) e c) é fornecida em uma quantidade de +/- 10% da capacidade de troca de cátion da argila atapulgita.

4. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade total dos cátions orgânicos b) e c) é fornecida em uma quantidade quase igual à capacidade de troca de cátion da argila atapulgita.

5. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro cátion orgânico é fornecido por um composto selecionado do grupo tendo a seguinte fórmula:



em que -N é nitrogênio; r compreende um ânion selecionado do grupo que consiste de cloreto, metil sulfato, acetato, iodeto e brometo;  $R^1$  = um C12 a C30;  $R^2$  = um grupo alquila C1 a C30 linear ou ramificado, saturado ou não saturado;  $R^3$  = H, grupo alquila C1 a C4 linear ou ramificado, saturado ou não saturado ou  $R^4$ , e;  $R^4$  = -  
 5  $(CR^9R^{10}-CR^{11}R^{12}O)_yH$  onde  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  e  $R^{12}$  são independentemente selecionados do grupo que consiste de H,  $CH_3$  e  $CH_3CH_2$  e y é de 4 a 12 em média.

6. Aditivo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado  
 10 pelo fato de que  $R^1$  é um grupo alquila C16 a C18 linear, saturado,  $R^2$  é um grupo metila,  $R^3$  é  $R^4$  e em que  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  e  $R^{12}$  = H e y é em média de cerca de 7,5.

7. Aditivo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo  
 15 fato de que o primeiro cátion orgânico é mais do que 50% em peso da quantidade de peso do teor de cátion orgânico total.

8. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo  
 fato de que o dito segundo cátion orgânico é selecionado do grupo que consiste de 2M2HT, MB2HT e M3HT.

9. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo  
 20 fato de que a dita argila atapulgita é argila atapulgita beneficiada.

10. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado  
 pelo fato de que a dita argila atapulgita não é beneficiada.

11. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado  
 25 pelo fato de que a argila atapulgita é um componente de uma mistura de argilas incluindo argila esmectita.

12. Fluido de perfuração com base em óleo com propriedades

reológicas menos dependentes da temperatura, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) uma composição de fluido de perfuração com base em óleo;

e

5                    b) um geleificador de argila organofílica compreendendo o produto de reação de:

i) uma argila atapulgita tendo uma capacidade de troca de cátion de pelo menos 5 miliequivalentes por 100 gramas de argila com base em 100% de argila ativa;

10                    ii) um primeiro cátion orgânico fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado; e

iii) um segundo cátion orgânico em que tal segundo cátion orgânico não é fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado;

15                    em que a quantidade total de b)ii) e b)iii) é fornecida em uma quantidade de cerca de +25% a -25% da capacidade de troca de cátion da argila atapulgita

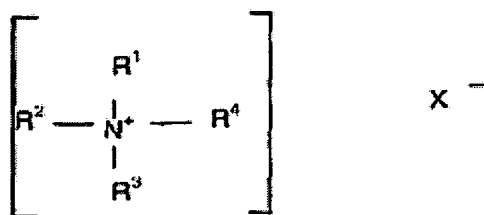
20                    13. Fluido de perfuração de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o dito geleificador de argila organofílica está presente em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 15% com base no peso total do dito sistema de fluido.

14. Fluido de perfuração com base em óleo com propriedades reológicas menos dependentes da temperatura, caracterizado pelo fato de que compreende:

25                    a) uma composição de fluido base de perfuração com base em óleo,

b) uma ou mais organoargilas preparadas pela reação de argila atapulgita com um primeiro e segundo compostos de amônio quaternários; em que o segundo composto de amônio quaternário não é um sal alcoxilado e um primeiro composto de amônio quaternário tendo a

formula química:



em que  $R^1$  = um grupo alquila C12 a C18 linear,  $R^2 = R^1$  ou metila,  $R^3$  = metila ou  $R^4$  e  $R^4 = (CH_2-CH_2O)_yH$  onde y é de 4 a 8 em média e N é nitrogênio e  $X^-$  é cloreto

5 em que o primeiro composto de amônio quaternário está presente em uma quantidade de 1% a cerca de 100% em peso do teor de composto de amônio quaternário total e a quantidade total do composto de amônio quaternário é fornecido em uma quantidade de cerca de +25% a -25% da capacidade de troca de cátion da argila atapulgita.

10 15. Fluido de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a organoargila é o produto de reação de argila atapulgita selecionada do grupo que consiste de atapulgita bruta, atapulgita natural, atapulgita beneficiada, atapulgita sintética, atapulgita secada por pulverização e misturas destas.

15 16. Fluido de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a argila atapulgita é atapulgita beneficiada.

17. Fluido de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a argila atapulgita não é beneficiada.

20 18. Fluido de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a uma ou mais organoargilas compreendem ainda argilas esmectitas.

25 19. Fluido de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a viscosidade do fluido medida pelos procedimentos reológicos padrão da API resulta em uma viscosidade aparente, viscosidade plástica e/ou ponto de limite elástico que são menos afetados pela temperatura em excesso de 350°F (177°C) do que os fluidos de perfuração contendo

organoargilas com base em atapulgita fabricadas usando compostos de amônio quaternários não contendo sais alcoxilados.

20. Fluido de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o composto orgânico quaternário que não é um sal alcoxilado é selecionado do grupo que consiste de 2M2HT, BM2HT e M3HT.

21. Fluido de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a organoargila de b) compreende de 0,3% a 5% com base no peso total do fluido.

22. Fluido de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que compreende ainda uma segunda organoargila que é diferente da uma ou mais organoargilas relatadas no elemento b).

23. Processo para fornecer propriedades reológicas menos dependentes da temperatura a um fluido de perfuração com base em óleo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(1) preparar um fluido de perfuração com base na composição de óleo base; e

(2) incorporar em uma tal composição base de fluido de perfuração um ou mais aditivos como definidos na reivindicação 1.

24. Processo para fornecer propriedades reológicas menos dependentes da temperatura a um fluido de perfuração com base em óleo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(1) preparar uma composição base de fluido de perfuração com base em óleo; e

(2) incorporar em uma tal composição base de fluido de perfuração um ou mais aditivos como definidos na reivindicação 5.

25. Processo para fornecer propriedades reológicas menos dependentes da temperatura a um fluido de perfuração de emulsão invertida com base em óleo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(1) preparar uma composição base de fluido de perfuração de

emulsão invertida com base em óleo; e

(2) incorporar em tal composição base de fluido de perfuração um ou mais aditivos como definidos na reivindicação 1.

5 26. Processo para fornecer propriedades reológicas menos dependentes da temperatura a um fluido de perfuração de emulsão invertida com base em óleo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(1) preparar uma composição base de fluido de perfuração de emulsão invertida com base em óleo; e

10 (2) incorporar em tal composição base de fluido de perfuração um ou mais aditivos como definidos na reivindicação 5.

### RESUMO

“ADITIVO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA FLUIDOS DE  
PERFURAÇÃO, FLUIDO DE PERFURAÇÃO, E, PROCESSO PARA  
FORNECER PROPRIEDADES REOLÓGICAS MENOS DEPENDENTES  
5 DA TEMPERATURA A UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO”

Um aditivo de argila organofílica para fluidos de perfuração  
com base em óleo provendo tais fluidos com propriedades reológicas estáveis  
à temperatura melhoradas. O aditivo inclui uma argila atapulgita tendo uma  
capacidade de troca de cátion de pelo menos 5 miliequivalentes por 100  
10 gramas de argila, com base em 100% de argila ativa; um primeiro cátion  
orgânico fornecido por um sal de amônio quaternário alcoxilado; e um  
segundo cátion orgânico em que tal segundo cátion orgânico não é fornecido  
por um sal de amônio quaternário alcoxilado. A quantidade total de cátions  
orgânicos b) e c) é fornecida em uma quantidade de cerca de +25% a -25% da  
15 capacidade de troca de cátion da argila atapulgita.