



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

(11) PI 0603331-8 B1

(22) Data do Depósito: 12/05/2006

(45) Data de Concessão: 18/09/2018



(54) Título: COMPÓSITO ESTRUTURADO, PROCESSO DE TRATAMENTO DE UMA FRATURA INDUZIDA HIDRAULICAMENTE E MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA ZONA SUBTERRÂNEA

(51) Int.Cl.: E21B 43/00

(30) Prioridade Unionista: 12/05/2005 US 60/680.199

(73) Titular(es): BJ SERVICES COMPANY

(72) Inventor(es): HAROLD DEAN BRANNON; ALLAN RAY RICKARDS; PHILLIP B. KAUFMAN

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/05/2006

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"COMPÓSITO ESTRUTURADO, PROCESSO DE TRATAMENTO DE
UMA FRATURA INDUZIDA HIDRAULICAMENTE E MÉTODO DE
TRATAMENTO DE UMA ZONA SUBTERRÂNEA".**

Relatório Descritivo

Campo da Invenção

[001] Esta invenção refere-se a métodos e composições úteis para tratamentos de formação subterrânea, tais como tratamentos de fratura hidráulica e controle de areia. Em particular, esta invenção refere-se ao uso de compósitos estruturados compreendidos por partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula de pelo menos dois modos e o uso de tais compósitos em métodos de controle de areia e fratura hidráulica, como empacotamento de cascalho, tratamentos de empacotamento frac, etc.

Antecedentes da Invenção

[002] Procedimentos de estimulação frequentemente requerem o uso de materiais de tratamento de poço tendo alta resistência compressiva. Em fratura hidráulica, tais materiais ainda têm de ser capazes de aperfeiçoarem a produção de fluidos e gás natural a partir de formações de baixa permeabilidade. Em tratamento de fratura hidráulica típico, fluido de tratamento de fratura contendo um propante sólido é injetado na perfuração de poço em altas pressões. Uma vez as pressões naturais de reservatório sejam excedidas, o fluido induz fraturas na formação e propante é depositado na fratura, onde ele permanece após o tratamento ser completado. O propante serve para manter a fratura aberta, pelo que aperfeiçoando a habilidade de fluidos migrarem da formação para a perfuração de poço através de fratura. Devido produtividade de poço fraturado depender da habilidade de uma fratura conduzir fluidos de uma formação para uma perfuração de poço, condutividade de fratura é um importante parâmetro na

determinação de grau de sucesso de um tratamento de fratura hidráulica. Escolha de um propante é crítica para o sucesso de estimulação de poço.

[003] Propantes usados na técnica incluem areia, pérolas de vidro, cascas de nozes, e fragmentos de metais assim como areias revestidas com resina, cerâmicas de resistência intermediária, e bauxita sinterizada; cada um empregado por sua habilidade de custo efetivamente suportando o respectivo ambiente de tensão de fechamento de reservatório. A resistência relativa destes vários materiais aumenta com seu correspondente peso específico aparente (ASG), tipicamente variando de 2,65 para areias a 3,6 para bauxita sinterizada. Infelizmente, crescente ASG conduz diretamente a crescente grau de dificuldade com transporte de propante e volume reduzido de fratura sustentada, pelo que reduzindo condutividade de fratura.

[004] Mais recentemente, materiais de peso ultra leve (ULW) foram usados como propantes uma vez que eles reduzem a velocidade de fluido requerida para manter transporte de propante dentro da fratura, que por sua vez, provê uma maior quantidade da área de fratura criada ser propped. Exemplares de tais propantes são partículas deformáveis significativamente mais leves. Tais propantes ULW, como propantes mais pesados convencionais, têm a capacidade de efetivamente suportar ambientes de tensão de fechamento de reservatório enquanto aumentando condutividade de fratura.

[005] Composições agregadas empregando propantes ULW compreendidas por partículas sólidas encerradas em um revestimento polimérico ou fase contínua foram reportadas. Ainda úteis em muitos exemplos são bolhas de vidro encerradas em uma fase contínua cerâmica.

[006] Materiais de vários pesos específicos podem ser usados

como as partículas dentro do agregado para obtenção de desejado peso específico de partícula e condição baixo de perfuração. Por exemplo, partículas deformáveis com sucesso incluem cascas de nozes trituradas modificadas que são capazes de suportar maiores tensões de fechamento que cascas de nozes em seu estado natural. Propantes ULW baseados em cascas de nozes modificadas são fabricados através de impregnação de partículas de nozes de tamanho definido (isto é, 20/30 US mesh) com resina epóxi ou outras. Estas partículas de cascas de nozes impregnadas são então revestidas com resinas fenólicas ou outras. Tais propantes ULW baseados em cascas de nozes têm uma densidade de volume de 0,85 g/cm³. Ainda exemplares de partículas deformáveis são pérolas deformáveis de poliestireno divinil benzeno (PSDVB).

[007] Em adição a terem baixo peso específico, propantes ULW também têm de ser de suficiente resistência para suportarem os rigores das altas temperaturas e altas tensões perfuração abaixo. Propantes ULW, enquanto oferecendo excelente resistência compressiva, amolecem facilmente e perdem sua resistência compressiva especialmente em condições de alta temperatura e alta pressão. Por exemplo, materiais resinosos correntemente sendo utilizados como propantes ULW foram observados deformarem em temperaturas elevadas na extensão em que sob uma carga de tensão de 34,47 MPa (5000 psi) em temperaturas maiores que 121,1°C (250°F), a permeabilidade da embalagem de propante ULW é deformada além de limites de sua utilidade comercial embora o ponto de fusão da resina seja em uma temperatura de bem mais que 148,89°C (300 °F).

[008] A patente US 6 582 819 mostra compósito propante composto por materiais de enchimento (como minerais finamente divididos, fibras, cascas de nozes, conchas de amêndoas e cascas de

coco) ligados por um ligante. Tais compósitos, entretanto, frequentemente são inadequados para tensões e temperaturas embaixo de perfuração.

[009] Assim, uma composição aperfeiçoada de alta resistência de partícula em alta temperatura é necessária para utilização em aplicações com condições de alta temperatura e alta pressão embaixo de perfuração.

[0010] Em particular, compósitos propantes são desejados com tolerância à tensão significativamente aperfeiçoada sobre os compósitos da técnica anterior.

Sumário da Invenção

[0011] Os compósitos estruturados da invenção são relativamente resistentes a deformação e são especialmente úteis para o tratamento de poços subterrâneos. Os compósitos são compostos por (i) partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula de pelo menos dois modos; e (ii) um ligante. A concentração de partículas no compósito é tal que as partículas são ligadas por e/ou dentro de ligante.

[0012] Os compósitos da invenção aperfeiçoam substancialmente a produtividade em produção de petróleo e gás e são especialmente úteis para condições de alta temperatura e alta pressão embaixo de perfuração. Em particular, eles proporcionam performance de sistema total substancialmente aperfeiçoada em aplicações de fratura hidráulica, assim como em outras aplicações de tratamento de poço tal como controle de areia.

[0013] Em uma modalidade preferida, a distribuição de tamanho de partícula das partículas é bimodal ou trimodal. Os compósitos ainda podem conter agentes de modificação de densidade.

[0014] O volume e tamanho de partícula médio das partículas multimodais são selecionados de modo a gerarem uma estrutura

empacotada de perto de partículas. Tais partículas empacotadas próximas reforçam significativamente a resistência (ou módulo) do compósito. Tensões são transmitidas através de partículas empacotadas em comunicação umas com as outras. Como tal, compósitos demonstram tolerância à tensão significativamente aperfeiçoada, comparados a compósitos de composições de tipo similar que não são multimodais.

[0015] Em adição, os compósitos da invenção exibem suficiente resistência estrutural interna para mitigar contra capacidade de deformação.

[0016] Seleção de partículas, ligante e, opcional, agente de modificação de densidade dependerá de um número de fatores incluindo a provável tensão de fechamento, temperatura de formação, e o tipo de fluido de formação.

Breve Descrição dos Desenhos

[0017] De modo a entender-se mais inteiramente os desenhos referidos na descrição detalhada da presente invenção, uma breve descrição de cada desenho é apresentada, onde:

A Figura 1 é um desenho de uma seção transversa de um compósito estruturado compreendido por materiais em partículas tendo três modos de tamanho de partícula de acordo com a invenção.

A Figura 2 é um gráfico ilustrando três modos de tamanho de partícula de acordo com a invenção.

Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

[0018] Os compósitos estruturados são caracterizados por partículas ligadas e/ou circundadas por um ligante. As partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula de pelo menos dois modos. As partículas ainda podem ser caracterizadas como partículas pequenas, de tamanho bem controlado.

[0019] Em um modo preferido, as partículas da primeira (e

principal) modalidade de distribuição de tamanho de partícula são substancialmente esféricas de modo a promoverem orientações de empacotamento da mais alta resistência. As partículas de uma ou mais das outras modalidades ainda podem ser substancialmente esféricas.

[0020] Ainda, as partículas são preferivelmente substancialmente homogeneamente distribuídas dentro do compósito.

[0021] A distribuição de tamanho de partícula e a constituição química das partículas e ligante são escolhidas para proverem desejados aperfeiçoamentos de resistência de partícula assim como flexibilidade no peso específico aparente (ASG) do compósito.

[0022] O diâmetro de partícula médio das partículas é tal que D_{50} das partículas da primeira modalidade é maior que o D_{50} das partículas da segunda modalidade. O parâmetro D_{50} é definido como o diâmetro para o qual 50% do volume das partículas tem o diâmetro de partícula especificado. O D_{50} de cada modo sucessivo é menos que o D_{50} do modo prévio imediato. Por exemplo, o D_{50} das partículas da terceira modalidade é genericamente menos que o D_{50} da segunda modalidade; o D_{50} das partículas da quarta modalidade pode ser menos que o D_{50} da terceira modalidade, etc.

[0023] A distribuição de tamanho de partícula das partículas na primeira modalidade é preferivelmente tão estreita quanto possível. Preferivelmente, a distribuição de tamanho de partícula, psd, da primeira modalidade pode ser representada como $0,5 \times D_{50} \leq \text{psd} \leq 1,5 \times D_{50}$. Assim, por exemplo, onde D_{50} é 100μ , psd é maior que ou igual a 50μ mas menos que ou igual a 150μ . O D_{50} de cada uma das outras modalidades ainda pode ser similarmente definido pela mesma equação.

[0024] Genericamente, o D_{50} das partículas de uma dada modalidade é menos que cerca de 36%, preferivelmente menos que

30%, do D_{50} das partículas da modalidade prévia. Por exemplo, o D_{50} das partículas da segunda modalidade é genericamente menos que cerca de 36%, preferivelmente menos que 30%, do D_{50} das partículas da primeira modalidade; o D_{50} das partículas da terceira modalidade é genericamente menos que cerca de 36%, preferivelmente menos que 30%, do D_{50} das partículas da segunda modalidade, etc.

[0025] O D_{50} de partículas de um modo (outro que não o primeiro modo) é escolhido de modo que as partículas se adaptarão dentro de espaços de poros de partículas do modo sucessivo seguinte. Por exemplo, o D_{50} de partículas de uma segunda modalidade pode ser escolhido de modo que partículas possam se adaptar dentro das partículas do primeiro modo.

[0026] O uso de partículas tendo distribuições de tamanho de partícula multimodais aperfeiçoa a resistência do compósito. Um outro atributo de partículas de distribuição de tamanho multimodal é sua habilidade de serem agitadas ou misturadas em resistência muito menor, pelo que criando uma distribuição homogênea. A morfologia do compósito estruturado é determinante da resistência do compósito. Em particular, a resistência do compósito é atribuível à multimodalidade das partículas. A resistência das partículas é preferivelmente tal que a composição seja apropriada para uso como um agente propante.

[0027] Em geral, as partículas de pelo menos um modo do compósito da invenção são resistentes à tensão. A tolerância à tensão do compósito estrutural da invenção é maior que a tolerância à tensão de um compósito propante de composição substancialmente similar de partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula que é substancialmente unimodal. Por exemplo, os compósitos da invenção podem ser empregados em temperaturas aproximando de 148,89°C (300°F) em tensões de fechamento maiores que 34,47 MPa (5000 psi). Em uma modalidade preferida, as partículas da composição exibem

uma resistência de esmagamento sob condições tão altas como 103,42 MPa (15000 psi) de tensão de fechamento, API RP 56.

[0028] O volume total das partículas formando o compósito estruturado da invenção é genericamente maior que 65% do volume do compósito estruturado.

[0029] A distribuição das partículas no primeiro modo, baseado em volume de partículas cumulativo, antes de adição do ligante, está genericamente entre cerca de 40 a cerca de 75 por cento em volume, preferivelmente de cerca de 55 a cerca de 70 por cento em volume. Como um exemplo onde as partículas são esféricas, o volume das partículas no primeiro modo, baseado em volume de partículas cumulativo exibindo distribuição de partículas bimodal, é aproximadamente 73% do volume de partícula cumulativo. Para um compósito com distribuição de partículas trimodal, o volume teórico de partículas no primeiro modo, baseado em volume de partícula cumulativo, é aproximadamente 66,4% do volume de partícula cumulativo. Para um compósito com distribuição de partículas tetramodal, o volume de partículas no primeiro modo é aproximadamente 64% do volume de partículas cumulativo. O volume de partículas em uma dada modalidade pode mostrar um leve desvio naqueles exemplos onde as partículas não são perfeitamente esféricas.

[0030] A quantidade de partículas tendo uma distribuição de tamanho de partículas na segunda modalidade no compósito está entre cerca de 10 e cerca de 30%, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 30%. Quando presentes, a quantidade de partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula em uma terceira modalidade está entre cerca de 1 a cerca de 20%. A quantidade de partículas em cada modalidade sucessora é menos que a quantidade na modalidade precedente imediata.

[0031] A Figura 1 ilustra um compósito com partículas de distribuição de tamanho de partícula trimodal. Como ilustrado, as partículas da segunda modalidade 10 são escolhidas de modo que elas se adaptem dentro de interstícios, ou espaços de poros, criados pelas partículas da primeira modalidade 20. O D_{50} das partículas da terceira modalidade 30 é escolhido de modo que tais partículas possam se adaptar dentro de espaços intersticiais criados pela primeira e/ou segunda modalidades, etc. Genericamente, o D_{50} de partículas do segundo modo é genericamente pelo menos uma ordem de magnitude menor em diâmetro que o diâmetro das partículas da primeira modalidade. O D_{50} de cada modo sucessivo é genericamente pelo menos uma ordem de magnitude menor em diâmetro que o D_{50} do modo anterior. As partículas de cada modalidade sucessiva aperfeiçoam a resistência do compósito e reduzem a fração de volume de partícula ocupada pelo ligante.

[0032] Como um exemplo, onde o compósito contém partículas bimodais, o D_{50} do primeiro modo genericamente pode estar entre cerca de 1 μ a cerca de 200 μ . O D_{50} de partículas do segundo modo é genericamente de cerca de 0,1 μ a cerca de 30 μ .

[0033] Onde o compósito contém partículas trimodais, o D_{50} do primeiro modo pode estar entre cerca de 10 μ a cerca de 200 μ , o D_{50} de partículas do segundo modo pode estar entre cerca de 1 μ e cerca de 30 μ e o D_{50} de partículas do terceiro modo pode estar entre cerca de 0,1 μ a cerca de 10 μ .

[0034] O ASG de partículas dentro de um modo simples de modalidade pode ser idêntico ou diferente. Partículas dentro de diferentes modalidades podem ter ASG idênticos ou diferentes. Tipicamente, o ASG das partículas está entre cerca de 0,5 a cerca de 3,6. A densidade de volume do compósito está genericamente entre cerca de 0,50 a 1,50 g/cm³.

[0035] A composição das partículas dentro de uma modalidade simples pode ser idêntica ou diferente. Ainda, a composição de partículas em diferentes modalidades pode ser idêntica ou diferente. Por exemplo, a composição das partículas da segunda modalidade pode ser idêntica ou diferente da composição das partículas da primeira modalidade. A composição das partículas da terceira modalidade pode ser idêntica ou diferente da composição das partículas de qualquer ou ambas primeira e segunda modalidades, etc.

[0036] A composição das partículas do primeiro modo deve ser selecionada para prover a desejada resistência de partícula. Quanto maior a resistência das partículas do primeiro modo, maior a resistência do compósito. O compósito é de resistência suficiente para sobreviver às tensões e temperaturas impostas embaixo de perfuração.

[0037] Partículas apropriadas incluem minerais, cinzas, bolhas de vidro, caolin, cimento, areia, sais inorgânicos, sílica, sílica sublimada, mica, talco, zircônia, negro-de-fumo, fulerenos Buckminster de carbono, nanotubos de carbono, silsesquioxano oligomérico polihédrico, argilas, esferas cerâmicas, metais, óxidos de metais, sais de metais, um material ocorrendo naturalmente modificado, cascas de nozes trituradas, conchas de sementes trituradas ou moídas, pits de frutos triturados ou moídos, madeira processada, e materiais poliméricos orgânicos.

[0038] Em um modo preferido, pelo menos uma modalidade das partículas é composta por partículas de peso relativamente leve tendo um ASG de menos que ou igual a 2,45. Tais partículas devem incluir partículas de densidade de peso ultraleve (ULW) tendo um ASG de menos que ou igual a 2,35, preferivelmente menos que ou igual a 1,25, mais preferivelmente menos que ou igual a 1,0.

[0039] Incluídas dentro de tais partículas ULW são bolhas de vidro

ou microesferas; materiais ocorrendo naturalmente modificados; partículas porosas tratadas com um material vidrado e/ou de revestimento, penetrante não-poroso; assim como agregados de um material de peso leve orgânico e um agente de modificação de peso onde o ASG do material de peso leve orgânico é maior ou menos que o ASG do agregado. Tais partículas de ULW são descritas no pedido de patente US 20050028979, aqui incorporado por referência. Em uma modalidade preferida, as partículas ULW são microesferas, ou um material polimérico cerâmico ou orgânico.

[0040] Genericamente, entre cerca de 5% a cerca de 35% em volume do compósito é o ligante. O ligante pode ser um ligante orgânico ou inorgânico. O ligante ainda pode ser uma combinação de pelo menos um material orgânico e pelo menos um material inorgânico.

[0041] Ligantes orgânicos típicos são aqueles selecionados de resinas resole ou novolac, como resinas resole ou novolac fenólicas, resinas novolac modificadas com epóxi, resinas epóxi, resinas poliuretano, resoles fenólicas modificadas alcalinas curáveis com um éster, resinas melamina, resinas uréia – aldeído, resinas uréia – fenol – aldeído, furanos, borrachas sintéticas, silanos, siloxanos, poliisocianatos, poliepóxis, metacrilatos de polimetila, metil celulosas, polistireno divinil benzenos emaranhados reticulados, poliésteres, poliamidas, poliimidas, polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliolefinas, álcoois polivinílicos, acetatos de polivinila, poliamidas modificadas com silila e, opcionalmente, um agente de reticulação.

[0042] Ligantes inorgânicos típicos incluem silicatos, por exemplo, silicato de sódio, alumino silicatos, fosfatos, por exemplo, vidro polifosfato, boratos, ou suas misturas, por exemplo, silicato e fosfato.

[0043] O compósito ainda pode conter um agente de modificação de densidade. Tipicamente, entre cerca de 60 a cerca de 85 por cento

em volume do compósito podem ser o agente de modificação de densidade. O agente de modificação de densidade pode estar presente, em combinação com as partículas, em qualquer uma ou todas as modalidades. Seleção das proporções de volume de agente de modificação de densidade e ligante pode ser selecionada de modo a controlar a resistência à flexão. Tipicamente, as partículas do agente de modificação de densidade variam em tamanho de cerca de 1 a cerca de 100 μm .

[0044] Apropriados agentes de modificação de densidade incluem silicatos, fosfatos, boratos, cinzas, vidro, microesferas de vidro, microesferas cerâmicas, alumino silicatos, sílica (areia quartzo), alumina, mica, caolin, hematita, carbonato de cálcio, cloreto de cálcio, brometo de cálcio, sulfato de bário, um sal de metal alcalino, talco, zircônia, e tetraóxido de trimanganês. Ainda, o agente de modificação de densidade pode conter um cátion selecionado do grupo consistindo em um metal alcalino, metal alcalino-terroso, amônio, manganês, e zinco e um anion selecionado do grupo consistindo em um haleto, um óxido, um carbonato, nitrato, sulfato, acetato, e formato.

[0045] Ainda, os agentes de modificação de densidade podem ser um mineral finamente dividido ou mineral ou fibra finamente dividido, ligado por um ligante orgânico ou inorgânico apropriado. Minerais finamente divididos incluem cinzas, sílica (areia quartzo), farinha de sílica, alumina, mica, silicato, por exemplo, orto - silicatos ou meta - silicatos, silicato de alumínio, silicato de cálcio, caolin, talco, zircônia, boro e vidro, por exemplo, microesferas de vidro. Fibras incluem pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em fibras de vidro moído, fibras de cerâmica moídas, fibras de carbono moídas, fibras poliméricas ou fibras revestidas, e fibras sintéticas.

[0046] Também pode ser desejável incluir-se um aditivo de ligação com o ligante para ainda aperfeiçoar resistências estruturais. O uso de

silanos organo funcionais, tais como delta amino propil trietóxi silano, é especialmente preferido como aditivo de ligação. A combinação de ligante e aditivo de ligação pode conter até 25 por cento em volume de aditivo de ligação.

[0047] As partículas de uma dada modalidade são preferivelmente substancialmente esféricas e exibem esfericidade de pelo menos 0,7, preferivelmente pelo menos 0,85, e mais preferivelmente pelo menos 0,90, API RP56, Section 5.

[0048] Para enrijecer o compósito, um revestimento de superfície protetor ou endurecido pode ser revestido sobre o núcleo das partículas multimodais e ligante mostrado em 40 Figura 1. O revestimento de superfície é pré-curado ou é curável. Alternativamente, o revestimento de superfície constitui uma mistura de revestimentos pré-curados e curáveis. O revestimento de superfície pode ser curável através de exposição a temperatura elevada e/ou tensão compressiva. Em uma modalidade preferida, o revestimento de superfície é um material polimérico orgânico, um material vidrado, um material cimentício, ou um material cerâmico como resinas líquidas e/ou curáveis, plásticos, cimentos, selantes, ou ligantes como um fenol, fenol formaldeído, melamina formaldeído, uretano, resina epóxi, náilon, polietileno, poliestireno, ou suas combinações. Em um modo preferido, o revestimento de superfície é uma resina baseada em carbamato de etila. Exemplos de materiais de formação de vidrado incluem, mas não são limitados a, materiais como material baseado em óxido de magnésio, material baseado em ácido bórico/óxido bórico, etc.

[0049] Em um modo preferido, entre cerca de 55% a cerca de 70% em volume do compósito compreendem partículas de uma primeira modalidade tendo um ASG de menos que cerca de 3,6, preferivelmente menos que cerca de 3,0, e um D_{50} maior que cerca de

30 microns; de entre cerca de 10% a cerca de 30% em volume das partículas de compósito de uma segunda modalidade tendo um ASG de menos que 3,6 e um tamanho de partícula mediano de menos que cerca de 30 microns, preferivelmente menos que cerca de 20 microns; e, opcionalmente, de cerca de entre 1% a cerca de 20% em volume das partículas de compósito de uma terceira modalidade tendo um ASG de menos que cerca de 5,0, preferivelmente menos que cerca de 3,6 e um tamanho de partícula mediano de menos que cerca de 10 microns; e maior que cerca de 5% em volume de um ligante.

[0050] Ainda, em um modo preferido, o compósito é um compósito propante estruturado de peso ultra leve compreendendo entre cerca de 55% a cerca de 70% em volume das partículas de compósito de uma primeira modalidade tendo um ASG de menos que cerca de 1,0 e um D_{50} maior que 50 microns; de cerca de 20% a cerca de 30% em volume das partículas de compósito de uma segunda modalidade tendo um ASG de menos que 2,75 e um tamanho de partícula mediano de menos que 15 microns; opcionalmente, de cerca de 1% a cerca de 20% em volume das partículas de compósito de uma terceira modalidade tendo um ASG de menos que 3,2 e um tamanho de partícula mediano de menos que 5 microns; e maior que 5% em volume de um ligante.

[0051] Em uma ligação preferida, pelo menos uma porção do compósito é de nanopartículas. O tamanho de partícula mediano do compósito é genericamente de cerca de 100 mesh a cerca de 8 mesh.

[0052] O compósito da invenção pode ser introduzido na perfuração de poço como uma lama com um fluido carreador. Pelo menos uma porção do compósito pode ser substancialmente neutramente flutuante no fluido carreador. Em um modo preferido, o compósito tem um ASG que é substancialmente flutuante para aquele do ASG do fluido carreador.

[0053] Os compósitos da invenção são resistentes a deformação e assim têm particular aplicabilidade no tratamento de poços subterrâneos. Em uma modalidade preferida, o compósito é introduzido na formação para induzir hidraulicamente uma fratura na formação. Os compósitos da invenção ainda encontram particular aplicabilidade em processos de controle de areia, incluindo empacotamento de cascalho, etc. Preferivelmente, o compósito é suspenso no fluido de tratamento antes de ser bombeado na zona subterrânea.

[0054] O compósito estruturado pode ser preparado através de mistura de pasta agitável contendo as partículas multimodais e ligante para formar uma mistura pelletizável. A mistura pelletizável então pode ser processada para formação de péletes de compósito estruturado. Tais péletes são então endurecidas através de aquecimento de péletes de componente estruturado, preferivelmente para uma temperatura entre cerca de 25°C a cerca de 1400°C. Os péletes de compósito estruturado endurecidas são então separadas para o desejado tamanho. O processo para preparação de compósito pode incluir pelo menos uma etapa selecionada do grupo consistindo em extrusão, granulação, moldagem, processamento em leito fluidizado, secagem, resfriamento, evolução de solvente, tratamento térmico, , queima, e/ou sinterização.

[0055] Diferente de propantes caracterizados por partículas angulares que podem transpor orifícios e bloquearem fluxo, os compósitos propantes da invenção são de escoamento livre, isto é, são capazes de fluírem sem formação de ponte (bridging).

Exemplos

[0056] Os exemplos que se seguem ilustrarão a prática da presente invenção em suas modalidades preferidas. Peso específico é expresso é g/cm³.

Exemplo 1:

[0057] A seguinte composição resulta em um compósito de partícula propante de peso ultra leve tendo um peso específico de 1,28. O compósito contém 10,7 por cento em volume (de compósito) de ligante resina fenólica tendo um peso específico de 0,85. As partículas têm uma distribuição de tamanho de partícula trimodal como mostrado na Tabela I:

Tabela I

Componente	D ₅₀	% em volume de compósito	% em volume de partículas	Peso Específico
Bolhas de vidro 703 kgf/cm ² (10,000 psi)	30 μ	60,0	67,2	0,63
Farinha de sílica	5 μ	21,6	24,2	2,65
Silicato de alumínio	0,8 μ	7,7	8,6	3,16

[0058] As partículas do exemplo exibem resistência a tensões de fechamento de até cerca de 703 kgf/cm² (10,000 psi) em temperaturas estáticas de perfuração de fundo (BHST) abaixo de ponto de fusão da resina. Manipulação das composições com componentes de ASG alternativos resulta em partículas de propante de peso ultra leve de ASGs variando amplamente. Por exemplo, substituição da farinha de sílica no exemplo precedente com hematita resulta em uma partícula tendo um ASG de cerca de 1,84. Alternativamente, substituição de silicato de alumínio com hematita produz uma partícula com um ASG de 1,64.

Exemplo 2:

[0059] Um compósito foi preparado através de mistura de (i) 17,5 volumes por cento de microesferas cerâmicas tendo um D₅₀ de 4,8 μ e um peso específico de 2,4, comercialmente disponível como esferas Zeeospheres® de 3M Corporation; (ii) 17,5 por cento em volume de

esferas de vidro ocas tendo um D_{50} de 12,8 μ e um peso específico de 1,1, comercialmente disponíveis como esferas de vidro ocas Spherichel[®] 110P8 de Potters Industries, Inc.; e 65 por cento em volume de microesferas cerâmicas tendo um D_{50} de 155,1 μ e um peso específico de 0,85.

[0060] Análises de tamanho de partícula do compósito foi realizada em um Beckman Coulter LS PSA, usando o modelo ótico Fraunhofer, um módulo de pulverizado seco, um comprimento de corrida de 30 segundos e um obscurecimento de 6%. As faixas de tamanhos de partículas das três modalidades são mostradas na Tabela II:

Tabela II

Faixas de Partícula, μ	% em volume	D_{50}
0,400 – 1,997	6,28	0,877
1,997 – 85,1	26,8	9,75
85,1 – 249,6	67,1	151,7

[0061] A Figura 2 é um gráfico mostrando frequência versus tamanho de partícula do compósito de partículas multimodais. A primeira modalidade é o pico mais largo à direita; estas partículas são caracterizadas pelo D_{50} maior e estão presentes na maior frequência. A segunda modalidade tem um tamanho e frequência intermediários. A terceira modalidade é caracterizada pelas menores frequência e tamanho.

Exemplo 3:

[0062] Uma mistura compósito foi preparada a partir de microesferas no Exemplo 2 através de adição de 15 mL de água destilada a 35 mL das esferas ocas cerâmicas tendo um D_{50} de 155,1 μ . A mistura foi agitada com uma espátula e exibiu a consistência de areia úmida de modo que a espátula foi capaz de ficar em pé na mistura. A seguir, 8 mL de esferas de vidro ocas Spherichel[®] 110P8

foram agitadas na mistura. A mistura resultante tornou-se menos viscosa, mesmo ao ponto de ser escoável. A espátula não foi capaz de ficar em pé. Então, 8 mL das Zeeospheres[®] foram adicionados. Nenhuma mudança notável em viscosidade foi observada. O exemplo ilustra o deslocamento de água pelos componentes do compósito multimodal e é indicativo do arranjo empacotado de perto das partículas no compósito.

Exemplo 4:

[0063] Péletes de compósito estruturado foram formados através de adição a um misturador Eirich, fabricado por Eirich Machines, Inc., (i) 3,785 litros de bolhas de vidro tendo um D_{50} de 30 μ , comercialmente disponíveis como Scotchlite[®] 18000 de 3M Corporation, como um primeiro modo; (ii) 0,95 L de esferas de vidro ocas tendo um D_{50} de 8 μ , comercialmente disponíveis como esferas de vidro ocas Spherical[®] 110P8 de Potters Industries, Inc., como um segundo modo; e (iii) 0,95 L de microesferas cerâmicas tendo um D_{50} de 3 μ , comercialmente disponíveis como Zeeospheres[®] W210 spheres de 3M Corporation, como um terceiro modo. Os componentes foram combinados até homogêneos em uma mesa de baixa velocidade. A velocidade do impulsor de impacto (tendo uma rotação oposta àquela da mesa) foi cerca de 50 m/s. Enquanto a mistura estava sendo agitada, cerca de 0,95 L de um ligante resina fenólica foram lentamente adicionados até péletes serem formados. As péletes foram então removidas do misturador Eirich e termotratadas em 148,8°C (300°F) por 4 horas para assegurar que a resina foi inteiramente curada.

[0064] Os resultantes péletes, tendo um peso específico de 1,1, exibiram resistência de trituração de 11% sob condições de alta tensão, API RP56, em condições de tensão de fechamento de 281,2 kgf/cm².

[0065] Outras modalidades dentro do escopo das reivindicações serão aparentes para aqueles versados na técnica a partir de consideração do relatório descritivo e prática da invenção como aqui mostrada. É pretendido que o relatório descritivo, junto com o exemplo, seja considerado somente exemplar, com o escopo e espírito da invenção sendo indicados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Compósito estruturado, tolerante à tensão e resistente à deformação, de partículas empacotadas multimodais esféricas, útil para tratamento de poços subterrâneos, caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula de pelo menos dois modos em que o diâmetro de partícula mediano das partículas do primeiro modo é pelo menos 50% maior que o diâmetro de partícula mediano das partículas do segundo modo e em que as partículas do primeiro modo são homogeneamente distribuídas dentro do compósito; e

(ii) um ligante

em que o volume e o tamanho médio de partícula das partículas multimodais geram uma estrutura empacotada de partículas que reforça a resistência do compósito.

2. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho de partícula mediano (D_{50}) de partículas do segundo modo não é maior que 36% das partículas do primeiro modo.

3. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção das partículas é de nano-partículas.

4. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas dentro do primeiro modo e/ou segundo modo são de mesmo peso específico aparente (ASG).

5. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de partículas dentro do primeiro modo e/ou do segundo modo são idênticas.

6. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a distribuição de tamanho de partícula

das partículas é pelo menos três modos.

7. Compósito de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o diâmetro de partícula mediano do terceiro modo se adaptam dentro dos espaços de poros das partículas do segundo modo.

8. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que as partículas de pelo menos um modo incluem partículas de peso ultra leve (ULW).

9. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o compósito estruturado é um compósito estruturado de peso ultra leve.

10. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o volume total de partículas é maior que 65% do volume do compósito.

11. Compósito de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que as partículas ULW são selecionadas do grupo consistindo em:

- (a) bolhas de vidro;
- (b) materiais que ocorrem naturalmente modificados;
- (c) partículas porosas tratadas com um material com um material vidrado e/ou de revestimento, penetrante não-poroso; e
- (d) um agregado de um material de peso leve orgânico e um agente de modificação de peso onde o peso específico aparente (ASG) do material de peso leve orgânico é ou maior ou menor que o ASG do agregado.

12. Compósito de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que as partículas de ULW são um material polimérico orgânico ou cerâmico.

13. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o peso específico aparente (ASG) do

compósito é de menos que 2,45.

14. Compósito de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o ASG do compósito é de menos que 1,25.

15. Compósito de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o ASG do compósito é de menos que 1,0.

16. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas têm uma distribuição de tamanho de partícula de pelo menos dois modos em que o diâmetro de partícula mediano de partículas de um primeiro modo é de 1 μ a 200 μ , e o diâmetro de partícula mediano de um segundo modo é de 0,1 μ a 30 μ .

17. Compósito de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o diâmetro de partícula mediano das partículas do primeiro modo é de 10 μ a 200 μ , o diâmetro de partícula mediano de partículas de um segundo modo é de 1 μ a 30 μ e o diâmetro de partícula mediano de partículas de um terceiro modo está entre 0,1 μ a 10 μ .

18. Compósito de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o diâmetro de partícula mediano de partículas de um segundo modo é tal que as partículas se adaptam dentro de espaços de poros de partículas de um primeiro modo e ainda onde o diâmetro de partícula mediano de partículas de um terceiro modo é tal que as partículas se adaptam dentro de espaços de poros de partículas do segundo modo.

19. Compósito de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade de partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula em um terceiro modo é de entre 3 a 10 por cento em volume.

20. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula no primeiro modo está de entre 40 a 75 por cento em volume.

21. Compósito de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a quantidade de partículas tendo uma distribuição de tamanho de partícula no segundo modo é de entre 15 a 30 por cento em volume.

22. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o peso específico aparente (ASG) das partículas está entre de 0,35 a 3,50.

23. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o diâmetro de partícula mediano de partículas do segundo modo é tal que as partículas se adaptam dentro de espaços de poros das partículas do primeiro modo.

24. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas são selecionadas do grupo consistindo em cerâmicas, minerais, cinzas, bolhas de vidro, caolin, cimento, areia, sais inorgânicos, sílica, sílica sublimada, mica, talco, zircônia, negro-de-fumo, fulerenos Buckminster de carbono, nanotubos de carbono, silsesquioxano oligomérico poliédrico, argilas, esferas cerâmicas, metais, óxidos metálicos, sais metálicos, um material ocorrendo naturalmente modificado, conchas de nozes trituradas, conchas de sementes trituradas ou moídas, pits de frutos triturados ou moídos, madeira processada, e materiais poliméricos orgânicos.

25. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção das partículas compreende um agente de modificação de densidade.

26. Compósito de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que as partículas são circundadas por pelo menos uma camada de um revestimento protetor ou de endurecimento.

27. Compósito de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a composição das partículas das partículas empacotadas multimodais são diferentes.

28. Compósito de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que as partículas dentro de diferentes modos têm diferentes pesos específicos aparentes (ASG).

29. Compósito de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que 60 a 85 por cento em volume do compósito é o agente de modificação de densidade.

30. Compósito de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do agente de modificação de densidade é selecionada do grupo consistindo em silicatos, fosfatos, boratos, cinzas, vidro, microesferas de vidro, microesferas cerâmicas, alumino silicatos, sílica (areia quartzo), alumina, mica, caolin, hematita, carbonato de cálcio, cloreto de cálcio, brometo de cálcio, sulfato de bário, um sal de metal alcalino, talco, zircônia e tetraóxido trimanganês.

31. Compósito de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do agente de modificação de densidade contem um cátion selecionado do grupo consistindo em um metal alcalino, metal alcalino-terroso, amônio, manganês, e zinco e um anion selecionado do grupo consistindo em um haleto, um óxido, um carbonato, nitrato, sulfato, acetato, e formato.

32. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do ligante é selecionada de um grupo consistindo em resinas novolac, resinas resole, resinas epóxi, resinas poliuretano, resoles

fenólicas modificadas com alcalino curáveis com um éster, resinas melamina, resinas uréia aldeído, resinas uréia – fenol – aldeído, furanos, borrachas sintéticas, resinas poliéster, poliamidas, poliimidas, polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliolefinas, álcoois polivinílicos, acetatos de polivinila, poliamidas modificadas com silila, silanos, siloxanos, poliisocianatos, poliepóxis, metacrilatos de polimetila, metil celulosas, poliestireno divinil benzenos emaranhados reticulados, e opcionalmente, um agente de reticulação.

33. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do ligante é selecionada do grupo consistindo em materiais inorgânicos.

34. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado pelo fato de que o ligante é uma combinação de pelo menos um material orgânico e pelo menos um material inorgânico.

35. Compósito de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do ligante inclui um silicato.

36. Compósito de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o revestimento é pré-curado ou é curável, ou uma mistura destes.

37. Compósito de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o revestimento de superfície é pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em um material polimérico orgânico, um material vidrado, um material cimentício ou um material cerâmico.

38. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho de partícula mediano do compósito é de 100 mesh a 8 mesh.

39. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) de entre 55% a 70% em volume das partículas de uma primeira modalidade tendo um peso específico aparente (ASG) de menos que 3,6 e um tamanho de partícula mediano (D_{50}) maior que 30 microns;

(b) de entre 10% a 30% em volume das partículas de uma segunda modalidade tendo um ASG de menos que 3,6 e um tamanho de partícula mediano de menos que 30 microns; e

(c) opcionalmente, de entre 1% a 20% em volume das partículas de uma terceira modalidade tendo um ASG de menos que 3,6 e um tamanho de partícula mediano de menos que 10 microns; e, adicionalmente, em que

o compósito contém mais do que 5% em volume de um ligante.

40. Compósito de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que as partículas da primeira modalidade têm um ASG de menos que 3,0 e as partículas da segunda modalidade têm um ASG de menos que 3,6 e um tamanho de partícula mediano de menos que 20 microns.

41. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) entre de 55% a 70% em volume das partículas de uma primeira modalidade; e

(b) entre de 10% a 30% em volume das partículas de uma segunda modalidade tendo um tamanho mediano de menos que 30% do tamanho mediano de partículas da primeira modalidade; e

(c) opcionalmente, entre de 1% a 20% em volume das partículas de compósito de uma terceira modalidade tendo uma partícula mediana de menos que 30% do tamanho mediano da

segunda modalidade; e

(ii) de entre 5% a 35% em volume de um ligante.

42. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) entre de 55% a 70% em volume das partículas de uma primeira modalidade tendo um peso específico aparente (ASG) de menos que 1,0 e um tamanho de partícula mediano (D_{50}) maior que 50 microns;

(b) entre de 20% a 30% em volume das partículas de uma segunda modalidade tendo um ASG de menos que 2,75 e um tamanho de partícula mediano de menos que 15 microns; e

(c) opcionalmente, entre de 1% a 20% em volume das partículas de uma terceira modalidade tendo um ASG de menos que 3,2 e um tamanho de partícula mediano de menos que 5 microns; e

(ii) mais que 5% em volume de um ligante.

43. Compósito de acordo com a qualquer uma das reivindicações 1 a 42, caracterizado pelo fato de que o processo para preparação de compósito inclui pelo menos uma etapa selecionada do grupo consistindo em extrusão, granulação, moldagem, processamento em leite fluidizado, secagem, resfriamento, evolução de solvente, tratamento térmico, queima, e/ou sinterização.

44. Processo de tratamento de uma fratura induzida hidraulicamente em uma formação subterrânea circundando uma perfuração de poço, caracterizado pelo fato de que compreende introdução na formação do compósito como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 43.

45. Método de tratamento de uma zona subterrânea penetrada por uma perfuração de poço, caracterizado pelo fato de que compreende a introdução na zona de um fluido de tratamento compreendendo o compósito como definido em qualquer uma das

reivindicações 1 a 43, onde os compósitos são suspensos no fluido de tratamento e o fluido é bombeado na zona subterrânea.

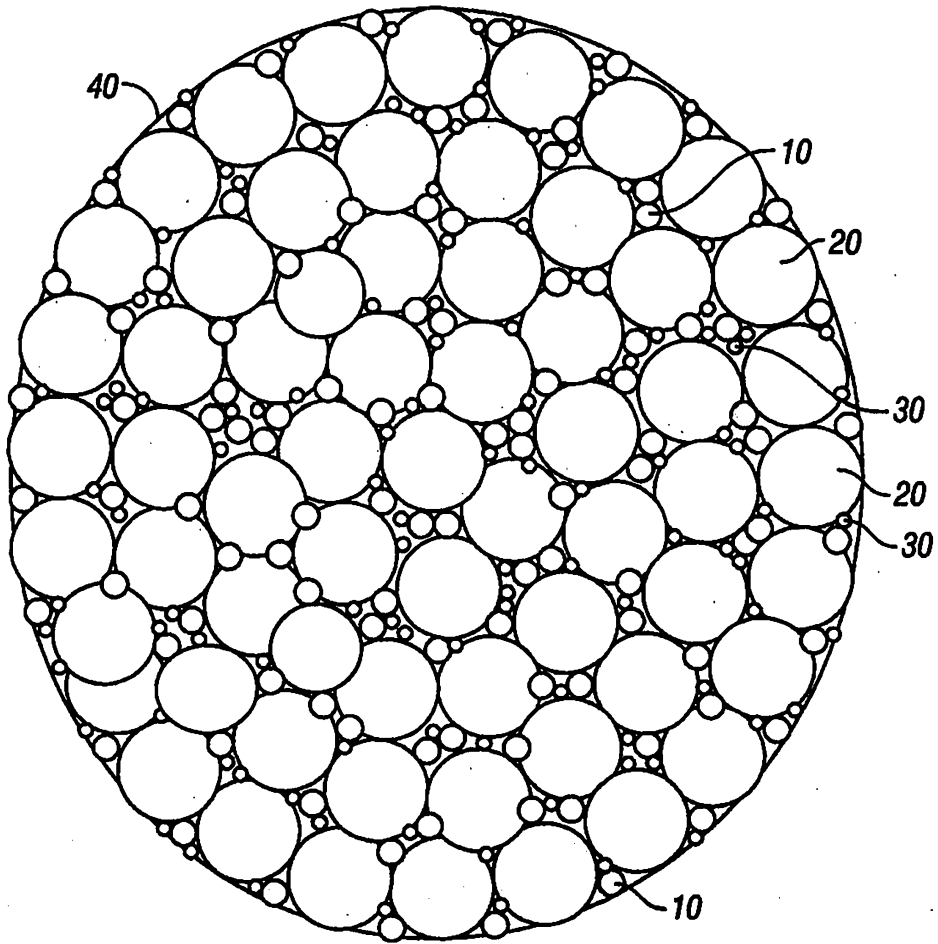


FIG. 1

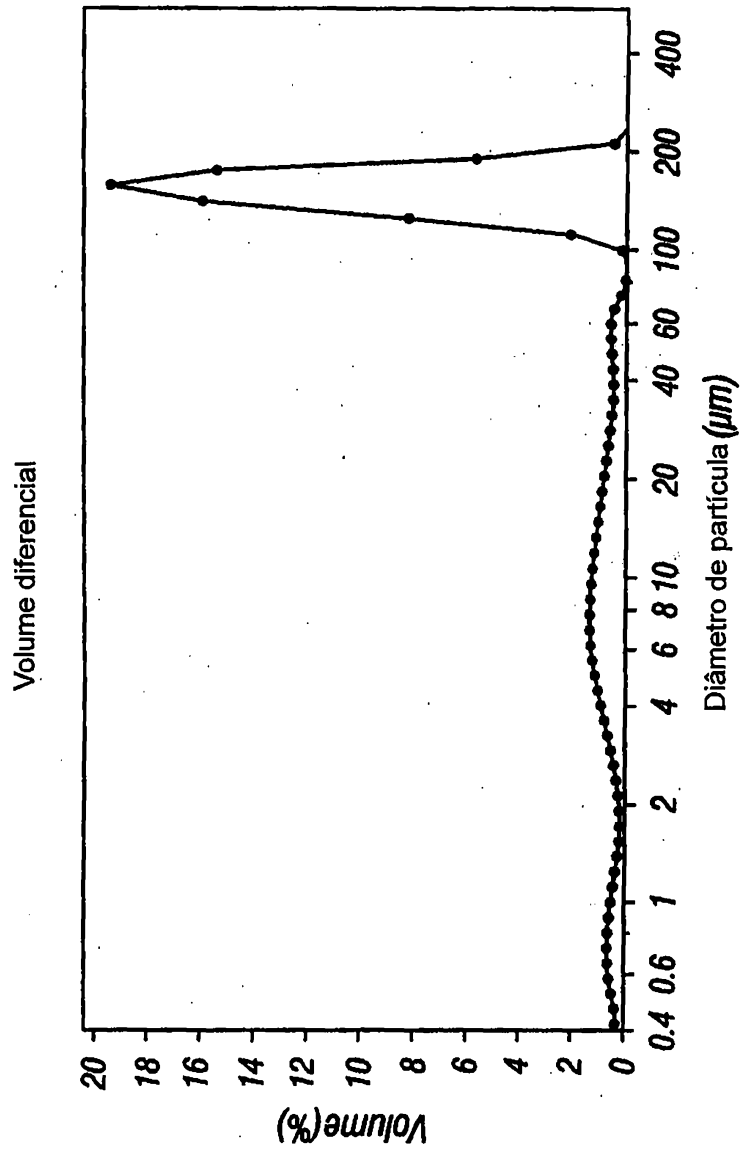


FIG. 2

75