

07/16



**Industria y Comercio**  
**SUPERINTENDENCIA**

Delegatura de Propiedad Industrial  
División de Nuevas Creaciones

**PCT**  
SOLICITUD

**PATENTE DE INVENCION**

**0486985**

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

METODO Y APARATO DE TRATAMIENTO DE DETRITOS

DE PERFORACION

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY

DOMICILIO

Reno, Estado de Nevada, Estados Unidos de América.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. No. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTA, D.C.,



**Industria y Comercio**  
SUPERINTENDENCIA

# PETITORIO

DIPT-INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación: 0406595 0000000

Folios: 138

Fecha (MM): 2004-09-03 10:14:57

Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTIN  
Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

## FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

|                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                        |                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>1</b> SOLICITUD DE:<br><input checked="" type="checkbox"/> Patente de Invención.<br><input type="checkbox"/> Capítulo I.<br><input type="checkbox"/> Patente de Modelo de Utilidad.<br><input checked="" type="checkbox"/> Capítulo II. |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                        |                                               |
| <b>2</b> SOLICITANTE<br>(71)                                                                                                                                                                                                               | Nombre: <b>RACIONAL ENERGY &amp; ENVIRONMENT COMPANY</b><br>sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Nevada, Estados Unidos de América.<br>Dirección: 6100 Nell Road, Suite 500, Reno, Estado de Nevada, Estados Unidos de América.<br>Domicilio: Reno, Estado de Nevada, Estados Unidos de América. | <b>IDENTIFICACIÓN</b><br>C.C. <input type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br>Cual _____<br>Número _____                                       |                                               |
| <b>3</b> REPRESENTANTE APODERADO                                                                                                                                                                                                           | Nombre: <b>EMILIO FERRERO</b><br>Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35<br>Teléfono: 347 38 11<br>Fax: 217 92 11<br>E-mail: <u>clientes@camvp.com</u><br>Domicilio: Bogotá, Colombia.                                                                                                                                           | <b>IDENTIFICACIÓN</b><br>C.C. <input checked="" type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br>Cual _____<br>Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u> |                                               |
| <b>4</b> INVENTOR (ES)<br>(72)                                                                                                                                                                                                             | <b>Ramon PEREZ CORDOVA</b><br>Operadora Intergupo SA de CV<br>Paseo Colon # 205 Col., Resid. Colon C.P., 50120 Toluca, Estado de México, México.                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                        |                                               |
| <b>5</b> PCT (86)<br>Solicitud Internacional No. <u>PCT/US03/06033</u> Fecha: <u>26 de febrero de 2003</u><br>Publicación Internacional No. <u>WO 03/072903 A2</u> Fecha: <u>4 de septiembre de 2003</u>                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                        |                                               |
| <b>6</b> Título (54)<br><u><b>MÉTODO Y APARATO DE TRATAMIENTO DE DETRITOS DE PERFORACIÓN</b></u>                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                        |                                               |
| <b>7</b> Clasificación Internacional (51) <u>E21B</u> <u>F26B 7/00 - 17/00</u>                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                        |                                               |
| <b>8</b> Prioridad<br>SI <input checked="" type="checkbox"/> NO <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                   | (33) País de Origen<br><u>US</u>                                                                                                                                                                                                                                                                                          | (32) Fecha<br><u>27 de febrero de 2002</u>                                                                                                                                                                             | (31) Número de Solicitud<br><u>09/683.881</u> |
| <b>9</b> Comprobante de pago No.: <u>04 - 68.242</u> Fecha: <u>30 de agosto de 2004</u>                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                        |                                               |

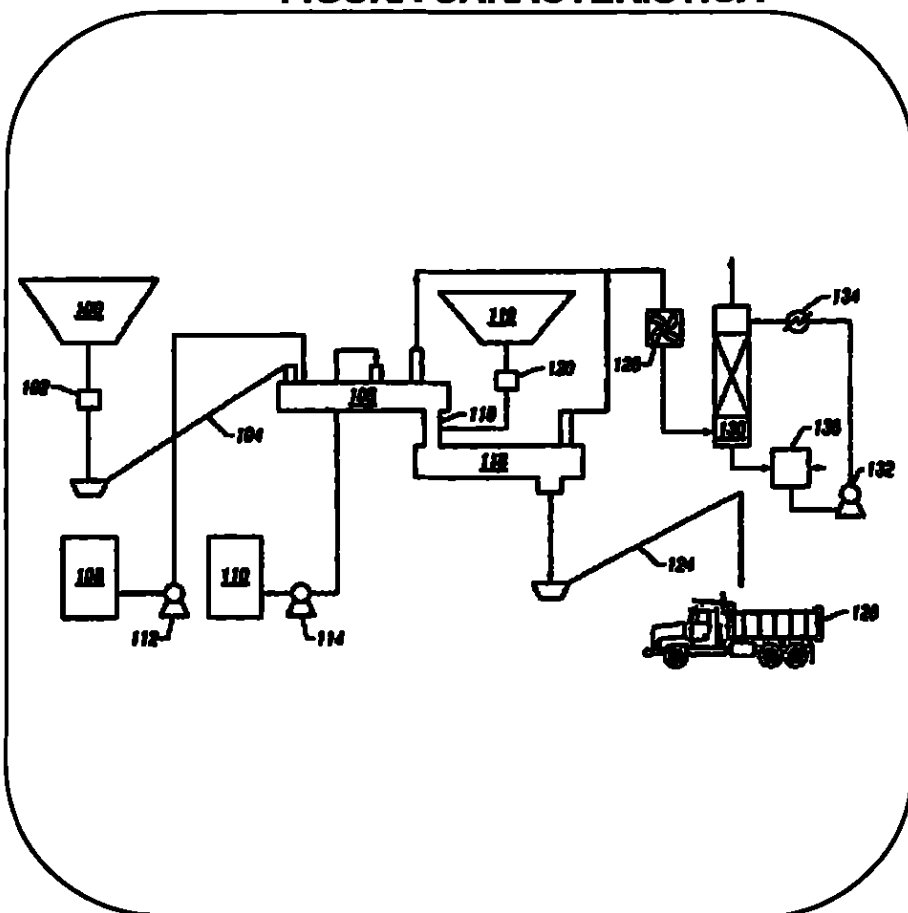
10

## Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 422.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

## FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA: Emilio Ferrero

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929



3 8  
Tel

# The State of Texas

Secretary of State

## APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by MARCEE G LUNDEEN

3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas

4. and bears the seal/stamp of MARCEE G LUNDEEN, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 06-13-06

### CERTIFIED

5. at Austin, Texas

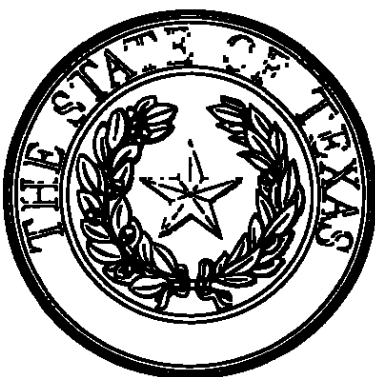
6. on August 23, 2004

7. by the Secretary of State of Texas

8. Certificate No. N-422900

9. Seal

10. Signature:



A handwritten signature in black ink, appearing to read "G. S. Connor".

Geoffrey S. Connor  
Secretary of State  
ST/VA

**ABOGADOS**

**EDIFICIO SISKI**

CARRERA 4a N° 72-36  
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

**CESION**

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

**Ramon Perez Cordova**

domiciliado(s) en

**Operadora Intergrupo SA de CV**

**Paseo Colon #205 Col.**

**Resid. Colon C.P.**

**50120 Toluca, Edo. de Mexico**

Declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es)  
de la invención:

**MÉTODO Y APARATO DE  
TRATAMIENTO DE DETRITOS DE  
PERFORACIÓN**

declaro(amos) así mismo que cedo(amos) y transfiero(erimos), sin  
limitación, a favor de la sociedad

**Racional Energy & Environment Company**

constituida y existente de conformidad con las leyes de  
**Nevada, EUA**

domiciliada en **Nevada, EUA**

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada  
Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de  
invención correspondiente en la República de Colombia.

**ASSIGNMENT**

I (we), the undersigned

**Ramon Perez Cordova**

of

**Operadora Intergrupo SA de CV**

**Paseo Colon #205 Col.**

**Resid. Colon C.P.**

**50120 Toluca, Edo. de Mexico**

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the invention:

**DRILL CUTTING TREATMENT METHOD AND  
APPARATUS**

state as well, that assign, without reservations or limitations in favour  
of

**Racional Energy & Environment Company**

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of  
**Nevada, US**

domiciled in **Nevada, US**

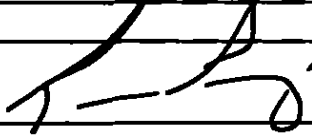
all rights inherent to said invention and that the above mentioned  
company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding  
patent invention, in the Republic of Colombia

Dado y firmado hoy/Given and signed this **20th** August 2004

en/in **Houston, Texas**

por/by **Ramon Perez Cordova**

Firma/Signature



590

**CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)**

A los 20 días del mes de Agosto  
de 200 4 Ante mí, Notario Público de  
Estado de Texas EUA

compareció(eron) personalmente Ramon Perez Cordova

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)  
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)  
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

**NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)**

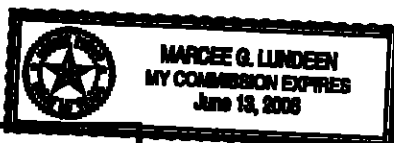
On this 20<sup>th</sup> day of August  
200 4 before me, a Notary Public of  
the State of Texas, US

personally appeared Ramon Perez Cordova

to me known, and known to me to be the person(s) who executed  
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to  
execute it.

NOTARIO PÚBLICO-NOTARY PUBLIC

*Marcie G. Lundeen*



**APOSTILLE**

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: .....  
This public document
2. has been signed by .....
3. acting in the capacity of .....
4. bears the seal/stamp of .....

**Certified**

5. at ..... 6. the .....
7. by .....
8. No. ....
9. Seal/stamp ..... 10. Signature .....

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 08.31/04a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de Cesión escrito en inglés y español por medio del cual el Señor Ramon Perez Cordova, domiciliado en Operadora Intergrupo SA de CV, Paseo Colon #205 Col., Resid. Colon C.P., 50120 Toluca, Edo. de México, declara bajo juramento ser único y verdadero inventor de: **MÉTODO Y APARATO DE TRATAMIENTO DE DETRITOS DE PERFORACIÓN** y declara así mismo que cede y transfiere sin limitación a favor de **Racional Energy & Environment Company**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes del Estado de Nevada, Estados Unidos, domiciliada en Nevada, Estados Unidos, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en Colombia.

Dado y firmado el 20 de Agosto de 2004 en Houston, Texas, Estados Unidos de América por Ramon Perez Cordova.

Firma Ilegible

(Anexo) CERTIFICACIÓN NOTARIAL del 20 de Agosto de 2004 por medio del cual Marcee G. Lundeen, Notario Público del Estado de Texas, Estados Unidos, certifica la firma del Señor Ramon Perez Cordova en el anterior documento.

Notario Público Firma ilegible

MARCEE G. LUNDEEN

MÍ COMISIÓN VENCE

Junio 13 de 2006



## El Estado de Texas

Secretario de Estado

### APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 Octubre 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por MARCEE G LUNDEEN

3. actuando en capacidad de Notario Público, Estado de Texas

4. y lleva el sello/estampilla de MARCEE G LUNDEEN, Notario Público,

Estado de Texas, Comisión Vence: 06-13-06

### CERTIFICADO

5. en Austin, Texas

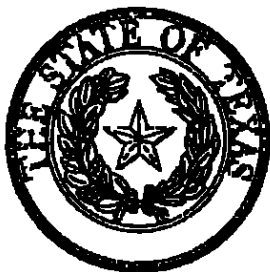
6. el 23 de agosto de 2004

7. por el Secretario del Estado de Texas

8. Certificado No. N-422900

9. Sello/estampilla

10. Firma:



Firma Ilegible

Geoffrey S. Connor  
Secretario de Estado  
ST/clk

Imágenes de sellos obtenidas por escáner. Leyendas : EL ESTADO DE TEXAS

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-5917/WPCL002G/COLO 14445-841-001-2

*Diego F. Vargas*  
**DIEGO F. VARGAS Z.**  
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL  
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL  
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999  
MINISTERIO DE JUSTICIA

10:12:07

**JEFE DE LEALIZACIONES  
RODIA D.C.**

**MINISTERIO DE  
RELACIONES EXTERIORES**

257907  
Diego Vargas  
CUYA FIRMA AFERCE EL  
DOCUMENTO DESEMPENA  
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE  
BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LAS FIRMAS  
*Diego F. Vargel*  
COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR  
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA  
SANTAFE DE BOGOTA. 01 SEP 2004

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(43) International Publication Date  
4 September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/072903 A2

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: E21B  
(21) International Application Number: PCT/US03/06033  
(22) International Filing Date: 26 February 2003 (26.02.2003)  
(25) Filing Language: English  
(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/683,881 27 February 2002 (27.02.2002) US

(71) Applicant (for all designated States except US):  
RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COM-  
PANY [US/US]; 6100 Nell Road, Suite 500, Reno, NV  
89511 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): PEREZ CORDOVA,  
Ramon [MX/MX]; Operadora Intergrupo, Paseo Colon #  
205 Col., Resid. Colon C.P., 50120 Toluca, Edo. de Mex-  
ico (MX).

(74) Agents: LUNDEEN, Daniel et al.; Lundeen & Dickinson,  
L.P., PO Box 131144, Houston, TX 77219-1144 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

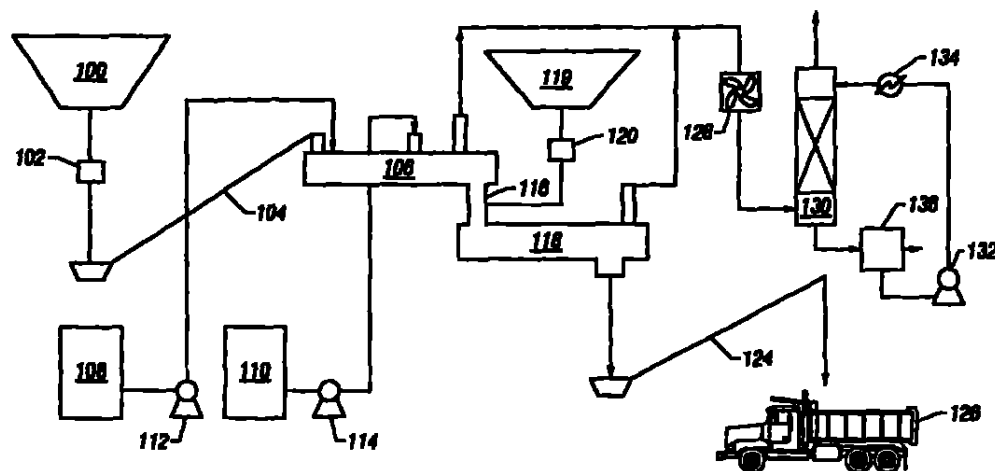
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI,  
SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished  
upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: DRILL CUTTING TREATMENT METHOD AND APPARATUS



(57) Abstract: A method and apparatus for treating for disposal oil-contaminated clay substrates such as drill cuttings from drilling with an oil-based mud. If necessary, the substrate is pretreated with an aqueous emulsion breaker such as alkylbenzenesulfonic acid. The substrate is mixed under high shear conditions with a mineral acid such as sulfuric acid. This can be done in an agitated reactor with sequential addition of the organic and inorganic acids. The substrate is then mixed with alkaline earth such as lime in a second agitated reactor. The reactions between the acid(s), alkaline earth and substrate are exothermic and provide heat to vaporize the oil, reaction products and water. Recoverable constituents in the vapor can be condensed in a vapor collection system. The treated substrate is essentially free of oil and has a controlled water content.

WO 03/072903 A2

**Title: DRILL CUTTING TREATMENT METHOD AND APPARATUS****Field of the Invention**

This invention relates to the treatment of drill cuttings contaminated with oil for environmentally acceptable disposal, and more particularly to sequential treatment of the drill cuttings with an optional organic demulsifier, an acidification agent and alkaline earth for the purpose of rapidly removing the oil from the drill cuttings to obtain treated drill cuttings essentially free of oil.

**Background**

Oil-based drill cuttings are generally regarded as controlled or hazardous waste. As such, the drill cuttings can be disposed of in two different ways: (1) decontamination treatment; or (2) hazardous waste controlled landfill. Hazardous waste is considered a threat to the environment due to the risk of surface and subsurface water pollution, as well as air pollution, interrupting the equilibrium of the ecosystem. The disposal of hazardous waste in controlled landfills is usually the last environmental option, since the problem is only transferred from one place to another and the ultimate solution is merely postponed for a later date.

There are several technologies available to treat hazardous wastes by different means. All of them have advantages and limitations depending upon the contaminant type and concentration, the matrix in which the contaminant is dispersed, and finally the locations at which the cuttings are generated and are to be disposed of, which can be the same or different. The handling and treatment costs, process time, contaminant locations such as ecologically protected areas, nearby water bodies, human residences, desert, etc. and finally the total treatment time, are all factors in selecting the best available technology.

Oil and gas exploration depend on drilling wells at different depths with different diameters throughout different geological strata with multiple lithological manifestations such as clay, rock, sand, empty underground salt mines, brine and water tables. Drilling requires a drilling fluid, also known as drilling mud, with various physical functions such as:

- Cooling and lubrication of the drill bit

10  
15

- Formation of a filter cake for temporarily 'casing' the wellbore
- Carrying the drill cuttings from the bit to the surface
- Preventing blowout of reservoir fluids

5 The solid pieces of material cut by the bit, as the drilling advances, are known as drill cuttings. The drilling mud is a fluid of physical-chemical compounds with specific rheological characteristics to cover all the needs of the well as the different geological layers, depths and extreme pressure of natural fluids are met. There are two principal types of mud:

- Oil-based mud (also known as inverse emulsion mud)
- 10 • Water-based mud

Their formulations vary according to the technology of each supplier and the general characteristics of each well in each field. These formulations are generally expensive, which is the reason for recirculating them. Before recirculation, their formulation must be adjusted to replace compounds lost  
15 during the process. The composition of many drilling muds typically includes the following compounds:

- Bentonite
- Barite
- Diesel or other oil
- 20 • Polymers
- Sodium and potassium chlorides
- Water

Water-based mud does not use diesel or oil but does use the chlorides; the inverse emulsion uses more diesel than water. As used herein, the term "oil-based mud" also includes synthetic muds that are sometimes classified  
25 separately even though they contain appreciable amounts of hydrocarbons, usually refined hydrocarbons instead of diesel. Because they do not contain difficult-to-dispose-of oil, water-based mud is sometimes used instead of the oil-based drilling fluids, even though the oil-based muds can be cheaper to use and  
30 can have operating advantages.

A  
16

It is important to remember that, in all cases, the mud is a stable physical emulsion, necessarily so in order to prevent separation of its components that have different densities and other physical-electrical characteristics. Mud can be sticky and elastic, like gum, without losing its fluid qualities. As the contaminated  
5 oil-based drill cuttings lose water, they become stickier.

The mud is injected through the center of the drill string to the bit and exits to the surface in the annulus between the drill string and the wellbore, fulfilling, in this manner, the cooling functions and lubrication of the bit, casing of the well and, finally, carrying the drill cuttings to the surface. At the surface, the mud is  
10 separated from the drill cuttings to be reused, and the drill cuttings are disposed of, usually in controlled landfills.

The separation of the mud and drill cuttings is not perfect since the cuttings retain part of the drilling mud in concentrations that vary between 25 and in excess of 50 weight percent. Thus, drill cuttings can be considered hazardous  
15 waste, depending on the residual components of the mud and their concentrations. Environmental concerns demand that the drill cuttings showing contaminant characteristics, because of hazardous compound concentrations such as diesel, chlorides, polymers, etc., be handled and processed carefully before disposal into the environment. The best known prior art technologies for  
20 the treatment of inverse emulsion contaminated drill cuttings are:

- Incineration
- Stabilization and Encapsulation
- Thermal Desorption
- Chemical Oxidation
- 25 • Biochemical Degradation
- Controlled Landfills

The criteria used most often for selecting the best technology are:

- Environmental reliability (environmental risk)
- Specific environmental requirements, by legislation as well as  
30 geographical location

12  
A7

- Limitations presented by each technology (reliability of the equipment and processes)
- Costs
- Process speed vs. cuttings generation speed
- 5 • Available space for treatment
- Characteristics of the final disposal site
- Logistics

Encapsulation is seldom used because of the high risks involved since there is no guarantee of 100% encapsulation nor is there a guarantee that  
10 encapsulation will last over a long period of time under any environment at the final disposal site. Examples of encapsulation are seen in US 4,913,586 to Gabblita; and US 5,630,785 to Pridemore et al.

Biochemical degradation, as in US 5,039,415 to Smith, requires constant supervision and control during the entire process, and this option is very slow  
15 and might take several years for treatment in each case. Controlled landfill is less and less attractive since the problem is not solved, and only changes the place and time for ultimate resolution.

Examples of incineration processes include US 1,444,794 to Kernan; and US 4,606,283 to DesOrmeaux et al. The main limitation for incineration lies in its  
20 operational costs, and the process control is also difficult since the tight stoichiometric operating ranges are hard to maintain when, in practice, contaminant concentrations are often variable. Moreover, the incineration process is energy intense because the entire matrix has to be heated to combustion temperatures, many constituents of which have high thermal  
25 coefficients. Furthermore, flexibility to set up incineration equipment in the field is low and the logistical costs are high.

Thermal desorption, as in US 5,228,804 to Balch, 5,272,833 to Prill et al. and/or 5,927,970 to Pate et al., presents several limitations, including low thermal efficiency, poor process control, low flexibility, high investment cost, high  
30 operating cost, and low feasibility for *in situ* projects. The thermal efficiency of thermal desorption is even lower than incineration since the heating of the entire

13  
/8

matrix has to be indirect, creating additional investment, maintenance and operational costs, with poor process control. The viscoelastic characteristics of the drill cuttings make processing difficult because of the tendency for the drill cuttings to stick to walls and other equipment surfaces, thus reducing the thermal transmission by effectively decreasing the inner diameter of the drum with less productivity and/or quality. Furthermore, thermal desorption requires additional treatment for the recovered gases, by condensation or other means of treatment, further increasing its cost.

Chemical oxidation is disclosed in US 5,414,207 to Ritter, for example. In this approach, lime preconditioned with a hydrophobizing agent is blended with wet soil in an inert atmosphere and introduced to a decomposition vessel. Air is then introduced to the mixture to effect oxidation and/or hydrolysis of the oil contaminants. The main focus of this approach is to delay hydrolysis of the lime until well after the mixture is blended to favor oxidation/hydrolysis of the organic contaminants, and as a consequence the process is relatively slow and not continuous.

#### Summary of the Invention

The present invention is the discovery of a chemical oxidation/desorption method and system for treating drill cuttings for environmental disposal. Where necessary, the process pretreats the drill cuttings with an emulsion breaker, followed by mixing with a mineral acid, and then mixes the acidified cuttings with alkaline earth, preferably under conditions of high shear. The process steps are strongly exothermic and generate gaseous products to quickly remove the oil from the drill cuttings, e.g. in a residence time of approximately 60-80 seconds. The present invention thus achieves very rapid and extensive oil removal, reliability, efficiency and low costs with minimal energy consumption.

In one embodiment, the present invention provides a method particularly well-suited for treating a substrate comprising oil-contaminated clay for disposal. The method includes admixing the substrate with a concentrated mineral acid under high shear conditions to obtain a pre-heated, acidified admixture having an aqueous phase with a pH less than 0. The resulting admixture is admixed with

alkaline earth under high shear conditions in an amount effective to generate an exotherm to vaporize the oil and reaction products thereof. A solid reaction product is recovered that is essentially free of oil. If necessary or desired, the substrate can be comminuted prior to the admixture with the mineral acid.

- 5 Optionally, the substrate can be pretreated with an organic emulsion breaker prior to the admixing with the mineral acid. The substrate preferably comprises drill cuttings, although the method can also be used to remove hydrocarbons from a wide variety of substrates, particularly substrates containing clay. The method is especially attractive for treating drill cuttings contaminated with oil-
- 10 based drilling mud.

- Where the emulsion breaker is used in the method, it is preferably an organic acid or addition salt, such as, for example, alkylsulfonate, arylsulfonate, alkylarylsulfonate, aralkylsulfonate, or a combination thereof, more preferably alkylsulfonic acid, arylsulfonic acid, alkylarylsulfonic acid, aralkylsulfonic acid, or
- 15 a combination thereof. In a particularly preferred embodiment, the organic acid or addition salt comprises aqueous alkylbenzenesulfonate, for example, alkylbenzenesulfonic acid, and especially dodecylbenzenesulfonate, e.g. dodecylbenzenesulfonic acid (DDBSA). The emulsion breaker is preferably admixed at a rate of from 0.5 to 5 parts by weight per 100 parts of substrate,
- 20 more preferably at from 1 to 3 parts, and especially at from 1 to 1.5 parts.

- The mineral acid is preferably sulfuric acid. The mineral acid is preferably admixed at a rate of from 1 to 20 parts by weight per 100 parts of substrate, more preferably from 2 to 13 parts by weight, and especially from 4 to 7 parts by weight. If desired, a proportion of water can be added with the substrate and
- 25 mineral acid at a total rate from 20 to 40 parts by weight per 100 parts of the substrate.

The alkaline earth is preferably lime. The lime is preferably admixed in a proportion of from 1 to 16 parts by weight per 100 parts of the substrate, more preferably from 2 to 10 parts, and especially from 3 to 6 parts by weight.

- 30 The mineral acid admixing is preferably performed in a first reactor, and admixing the alkaline earth is performed in a second reactor receiving the

15  
20

admixture discharged from the first reactor. The emulsion breaker and the mineral acid admixing can be performed serially in a first reactor. The method preferably includes recovering vapor generated from the first and second reactors, condensing the recovered vapor and exhausting non-condensed gases.

5 In another embodiment, the present invention provides a method for treating drill cuttings contaminated with oil. The method includes:

- 10 (a) continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a first reactor comprising at least one rotatable shaft disposed longitudinally in a housing and a plurality of impellers spaced along the shaft;
- (b) if the drill cuttings have a water content of less than 20 weight percent or an oil content of more than 30 weight percent, continuously introducing an aqueous organic emulsion breaker into the first reactor at a first location  
15 adjacent the inlet end;
- (c) continuously introducing a mineral acid into the first reactor at a second location spaced from an outlet end of the first reactor;
- 20 (d) rotating the at least one shaft of the first reactor to continuously maintain high shear conditions in the first reactor and discharge an acidified intermediate product;
- (e) continuously introducing the acidified intermediate product into an inlet end of a second reactor comprising at least one shaft disposed longitudinally in a housing and a plurality of  
25 impellers spaced along the shaft;
- (f) continuously introducing alkaline earth into the second reactor at a location adjacent the inlet end thereof;
- 30 (g) rotating the at least one shaft of the second reactor to maintain high shear conditions in the second reactor and continuously discharge a reaction product from the outlet

end of the second reactor, wherein the reaction product is essentially free of oil.

The proportion of water added to the first reactor with any emulsion breaker and the mineral acid preferably totals from 0 to 40 parts by weight per 100 parts of the drill cuttings. The method can also include recovering vapor generated from the first and second reactors, scrubbing the recovered vapor and exhausting non-condensed gases from the recovered vapor into the atmosphere.

In another embodiment, the present invention provides a method for treating drill cuttings contaminated with oil, comprising:

- 10 (a) continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a first reactor comprising at least one rotatable shaft disposed longitudinally in a housing and a plurality of impellers spaced along the shaft;
- 15 (b) continuously introducing from 1 to 3 parts by weight per 100 parts drill cuttings of dodecylbenzenesulfonic acid into the first reactor at a first location adjacent the inlet end;
- (c) continuously introducing from 2 to 13 parts by weight per 100 parts drill cuttings of sulfuric acid into the first reactor downstream from the first location;
- 20 (d) rotating the at least one shaft of the first reactor to continuously maintain high shear conditions in the first reactor and discharge an acidified intermediate product;
- (e) continuously introducing the acidified intermediate product into an inlet end of a second reactor comprising at least one shaft disposed longitudinally in a housing and a plurality of impellers spaced along the shaft;
- 25 (f) continuously introducing from 2 to 10 parts by weight per 100 parts drill cuttings of lime into the second reactor at a location adjacent the inlet end thereof;
- 30 (g) rotating the at least one shaft of the second reactor to maintain high shear conditions in the second reactor and

continuously discharge a reaction product from the outlet end of the second reactor, wherein the reaction product contains less than 3000 ppm oil;

(h) recovering vapor from the first and second reactors;

5 (i) condensing liquid from the recovered vapor to form an exhaust stream of uncondensed vapor.

In a further embodiment, the present invention provides an apparatus for treating a substrate comprising oil-contaminated clay particles for disposal. The apparatus includes first means for admixing the substrate with a concentrated  
10 mineral acid under high shear conditions to obtain a pre-heated, acidified admixture having an aqueous phase with a pH less than 0, second means for admixing the admixture from the first means with alkaline earth under high shear conditions in an amount effective to generate an exotherm to vaporize the oil and reaction products thereof, and means for recovering a substantially solid reaction  
15 product from said third means essentially free of oil.

In a further embodiment, the present invention provides apparatus for treating drill cuttings contaminated with oil. The apparatus includes means for continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a first reactor comprising at least one rotatable shaft disposed longitudinally in a housing and a  
20 plurality of impellers spaced along the shaft, means for continuously introducing an aqueous emulsion breaker into the first reactor at a first location adjacent the inlet end, means for continuously introducing a mineral acid into the first reactor at a second location spaced from an outlet end of the first reactor, means for rotating the at least one shaft of the first reactor to continuously maintain high  
25 shear conditions in the first reactor and discharge an acidified intermediate product, means for continuously introducing the acidified intermediate product into an inlet end of a second reactor comprising at least one shaft disposed longitudinally in a housing and a plurality of impellers spaced along the shaft, means for continuously introducing alkaline earth into the second reactor at a  
30 location adjacent the inlet end thereof, and means for rotating the at least one shaft of the second reactor to maintain high shear conditions in the second

18  
23

reactor to continuously discharge a reaction product from the outlet end of the second reactor essentially free of oil.

In an alternate embodiment, the present invention provides an apparatus for treating drill cuttings contaminated with oil. The apparatus includes a first reactor comprising a longitudinal housing having an inlet at a first end and an outlet at an opposite end, at least one rotatable shaft disposed longitudinally in the housing, and a plurality of impellers spaced along the at least one shaft, and a second reactor comprising a longitudinal housing having an inlet at a first end and an outlet at an opposite end, at least one rotatable shaft disposed longitudinally in the housing, and a plurality of impellers spaced along the at least one shaft. A first solids feeder is provided for continuously introducing drill cuttings into the inlet of the first reactor. The apparatus includes a tank of emulsion breaker and a line from the emulsion breaker tank for continuously introducing the emulsion breaker into the first reactor adjacent to the inlet. There is a tank of aqueous mineral acid and a line from the mineral acid tank for continuously introducing the mineral acid into the first reactor downstream from the emulsion breaker and upstream from the outlet. A chute is provided for continuously transferring reaction product from the outlet of the first reactor into the inlet of the second reactor. A second feeder is provided for continuously introducing alkaline earth into the second reactor adjacent the inlet end. A third feeder continuously moves reaction product away from the outlet of the second reactor. The apparatus further includes a vapor collection system for recovering gases from the first and second reactors, a condenser for condensing liquid from the gases from the vapor collection system and producing a stream of uncondensed gases, and an exhaust port for discharging uncondensed gases.

The first and second solids feeders preferably include a vapor lock for inhibiting passage of gases from the respective reactors. The emulsion breaker tank can include a charge of dodecylbenzenesulfonic acid. The mineral acid tank can include a charge of sulfuric acid. The apparatus can also include a water line for introducing water with the emulsion breaker and/or mineral acid.

An alkaline earth hopper can be provided for supplying alkaline earth to the second feeder. The alkaline earth hopper can include a charge of lime.

The apparatus preferably includes controllers for metering the rates of the emulsion breaker, mineral acid and lime proportional to a rate of the drill cuttings  
5 Introduction.

The condenser can include an indirect heat exchanger for cooling the gases, or a direct heat exchanger for contacting the gases with a liquid absorption medium.

Another embodiment of the invention provides a system for drilling a  
10 subterranean well with the circulation of oil-based mud without discharging oil-contaminated drill cuttings. The system includes a drilling rig having a drill string for drilling the well and a mud circulation system for circulating oil-based mud and recovering drill cuttings, and a drill cutting treatment unit operatively associated with the drilling rig for receiving the recovered drill cuttings and producing treated  
15 drill cuttings of reduced oil content. The treatment unit preferably comprises the apparatus described above.

A further embodiment of the invention provides a method for drilling a subterranean well with the circulation of oil-based mud without discharging oil-contaminated drill cuttings. The method includes operating a drilling rig including  
20 a rotary drill string to drill the well, circulating oil-based mud through the drill string to remove drill cuttings from the well, recovering the drill cuttings from the mud, and treating the drill cuttings according to the method described above.

#### Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a schematic showing the oil, water and solid phases in an oil-  
25 based drilling mud.

Fig. 2 is a schematic showing the phases of Fig. 1 at the completion of emulsion breaking.

Fig. 3 is a process diagram for the treatment of oil-based drill cuttings according to an embodiment of the invention.

30 Fig. 4 is a schematic overview of the apparatus according to one embodiment, showing the primary equipment.

25  
20

Fig. 5A shows a perspective view of one of the reactor housings according to one embodiment.

Fig. 5B schematically shows the horizontal flow pattern inside the reactor housing of Fig. 5A.

5 Fig. 5C shows the vertical flow patterns inside the reactor housing of Fig. 5B.

Fig. 6A shows an elevation of the equipment according to one embodiment of the present invention.

10 Fig. 6B shows a plan for the equipment according to another embodiment of the present invention.

#### Detailed Description

The process steps applied within this invention are the sequential mixing of the oil-contaminated substrate with mineral acid and alkaline earth. The addition of the mineral acid chemically conditions the substrate for treatment with  
15 the alkaline earth and can also initiate exothermic reactions to preheat the substrate and help drive off volatile compounds. The alkaline earth completes a physicochemical transformation of the substrate and further initiates chemical reactions with the substrate, the mineral acid (as reactant and/or catalyst) and the hydrocarbons, that are extremely exothermic, to help vaporize the reaction  
20 products and other volatile constituents. The presence of water in the mixture facilitates chemical reaction and aids in vaporization in a manner analogous to steam distillation of hydrocarbons. The hydrocarbons react in the solid/liquid mixture and/or in the vapor phase to form lower molecular weight hydrocarbons, oxygenates and/or mineral acid derivative, e.g. sulfonate. The calcium and  
25 mineral acid, e.g. sulfuric acid, can also react to stable solid reaction products, e.g. calcium sulfates, that help stabilize the resultant essentially oil-free solid reaction product.

Drilling mud is a stable emulsion comprised of several chemical products performing many different functions for the drilling of a well, such as temporary  
30 casing by the formation of a filter cake, drill bit lubrication and cooling, as well as removal of cuttings from the bottom to the wellbore. The density of the mud can

vary anywhere between 900 g/l to 5 kg/l; all of the mud constituents must remain in suspension at all times during operation. During normal subsurface drilling conditions and at the surface, drilling mud and cuttings from the many different geological strata are received to be separated from the mud. Drill cuttings can  
5 be clean as they exist in the formation, but at the drill bit and as they travel on their way to the surface, the cuttings become contaminated with the constituents of the mud. In the surface separation of the mud from the drill cuttings, the mud is recovered for further reuse and the drill cuttings must be disposed of.

The separation of the cuttings from the mud is not perfect, so part of the  
10 mud remains within the cuttings, intimately mixed, emulsified and with high concentrations of the viscous products, making the cuttings a viscoelastic product. In the same cuttings, the chemical products are bound up as contaminants, forming a sticky matrix, which is difficult to handle and process for decontamination. Drill cuttings thus present a very unique technological problem  
15 for their treatment since the protecting cover over the cutting particles impedes the penetration of treatment reagents. These residues are not liquid, but very stable solid-liquid dispersions. The solid phase is colloidal with thixotropic properties. The liquid phase is oil/water.

Although the present invention is described herein with specific reference  
20 to drill cuttings as one example, and especially drill cuttings obtained from operations with oil-based drilling muds, other hazardous wastes can also be treated using the present methodology and apparatus, especially clay-containing wastes. Drill cuttings contain large quantities of clay because of the usually high content of this material in the oil deposits and other strata. There are also a wide  
25 range of applications for clay at the industrial level, such as in ceramics, paper, drilling fluids, and certain types of lubricating oils. Furthermore, it is used in insecticides, adhesives, unguents, rubber and plastics as well as a catalyst or as a catalyst support.

The present invention utilizes chemical oxidation and/or volatilization of  
30 contaminants to reduce contaminant levels below those required for safe environmental disposal. The apparatus is designed so that the process can be

carried out in an automated manner, continuously, reliably and efficiently. There is minimal energy usage per treated weight unit of drill cuttings. Following treatment according to this invention, the treated drill cuttings or other type of hazardous waste are susceptible to be disposed of in any land fill as any other  
5 nontoxic, non-hazardous industrial residue.

Contaminated oil-based drill cuttings are in the form of a stable emulsion that must be broken before attempting chemical treatment of the drill cuttings. Breaking the matrix of the oil-based drill cuttings is a physical-chemical process consisting of taking apart and separating each one of the components, invariably  
10 producing two liquid phases, an organic (oil) phase and an inorganic (aqueous) phase, as well as a solids phase. The organic phase is formed by modifying the polarity of each of the two phases within an aqueous media through the addition of an acid or other emulsion breaker, which can be enhanced by the addition of heat or agitation, or both.

15 An emulsion breaker is an acidic or polyvalent compound that is capable of destroying or "breaking" a water-in-oil emulsion. Some emulsions associated with drilling cuttings can be easily broken by a strong acid, particularly where the drill cuttings have a relatively high water content (>20 percent), low oil content (<30 percent), and are generally free of large clumps or balls of solids. Other  
20 emulsions that have a low water content or a high oil content, or that exhibit solids clumping, are not as easily broken by the mineral acid alone and require an additional emulsion breaker. The alkylaromatic sulfonic acids, for example, especially dodecylbenzenesulfonic acid (DDBSA), are materials that change the polarity of the solution and certain physical properties such as viscosity and  
25 interfacial surface tension, without significantly altering chemical properties besides pH. These compounds can be used in small dosages and they are preferably biodegradable or chemically oxidizable without toxic residue to be used in environmental projects. In the present invention, the emulsion breaker is preferably an amphiphilic molecule or ion, meaning that one portion of the  
30 molecule is hydrophobic (water repellent) and another hydrophilic (attracts water). The hydrophobic (tail) portion is usually a hydrocarbon chain, especially

28  
23

one of 12 or more carbon atoms. The hydrophilic (head) portion is ionic or polar (oxyethylene chain, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>OH, etc.). Within the solution, the emulsion breaker tends to concentrate at the water/oil interface, where the hydrophilic heads can be hydrated with water, and the hydrophobic tails are attracted to the oil molecules.

Figs. 1-2 show a schematic of the breaking of the emulsion from a contaminant residue. Fig. 1 represents drill cutting particles P concentrated in aqueous droplets W in a continuous oil phase O. Fig. 2 shows the system of Fig. 1 following demulsification, having a continuous oil phase O and a generally continuous aqueous phase W containing the particles P. Some of the drill cutting particles P can also occur in the oil phase O prior to demulsification, but are more commonly associated with the aqueous phase W, especially following demulsification.

The demulsification can be done in two different manners, *in situ*, in a reactor or *ex situ*, before feeding the drill cuttings to the reactor, such as open space on the drilling site or at a remote location; the principles are the same and they depend more on the demulsifier properties. Because of the specific characteristics of each compound (drill cuttings as well as mud), different treatments are required so that generalization of treatment is impossible. Some of the variables to be controlled in order to break the emulsion are as follows:

- 1.- Type and quantity of demulsifier.
- 2.- pH of the mix
- 3.-Quantity of transfer vehicle (e.g. water)
- 4.-Homogenization time
- 5.-Residence time
- 6.-Temperature of mixture

The effectiveness of the technique also depends on the characteristics of the contaminated matrix of the cuttings, such as:

- 1.-Permeability
- 2.-Porosity
- 3.-Homogeneity of the medium

**4.-Texture****5.-Mineralogy**

Although the temperature of the mixture is an important factor in breaking the organic phase, there are demulsifiers, such as alkylbenzenesulfonates, preferably in acid form, i.e. alkylbenzenesulfonic acids such as dodecylbenzene sulfonic acid (DDBSA), that work at ambient temperature, facilitating treatment and safeguarding the operation, eliminating the need of heating and thereby lowering costs. Either linear or branched alkylbenzenesulfonic acids can be used to advantage.

The idea with the demulsifier addition is to effect essentially complete breaking of the emulsification without using more demulsifier than is necessary. Excess demulsifier will require additional alkaline earth, as described below, and adversely affects the economics of the process. In most applications, the proportion of emulsion breaker employed will range from 0.5 to 5 parts by weight per 100 parts of substrate (pph), preferably from 1 to 3 pph, and especially from about 1 to about 1.5 pph. The pH of the raw drill cutting will also affect the amount of DDBSA employed. For example, if the pH is relatively low (say 9), the optimum quantity of DDBSA may be 1 pph, but if the pH of the matrix is relatively high (say 13), the optimum might be 1.5 pph.

The emulsion breaker can be added as a neat liquid or solid, but it is more convenient to use a liquid. Depending on its physical state at ambient temperature, the emulsion breaker may need to be liquefied by heating and/or by dilution with water or another solvent. In this manner, water needed in the process can be conveniently added with the emulsion breaker, in amounts described below. For example, the emulsion breaker can be applied to the raw drill cuttings from an aqueous solution typically containing from 5 to 10 weight percent of the DDBSA.

As mentioned, the invention is particularly applicable to hazardous wastes containing clay. When clay makes contact with organic compounds and water, its physical-chemical behavior is altered, often causing unpredictable results. These changes are reflected in the formulation of extremely stable dispersions,

which become more stable when in water or soil, where chemical compounds, which form ions in aqueous solution, can be found.

The peptizing of the clay constituent in contaminated oil-based drill cuttings is a physical-chemical process in which the clay is induced to expand by the mineral acid and/or lime, for example, increasing its volume to facilitate the disintegration or dispersion of agglomerated particles. This process can be facilitated by the initial treatment with DDBSA, especially where the drill cutting matrix is very sticky, as in high oil/low water mixtures, and the subsequent treatment with mineral acid and alkaline earth is efficient and economical, without compromising the environment. Peptizing is a physical process that does not break the molecules, and does not flocculate the components of the mixture. In this process, chrome salts, manganese and iron are preferably avoided. With the acidification, apart from destabilizing the agglomerated clay particles, the solid phase is activated to develop its colloidal properties and effect peptization that can occur to an even greater extent upon admixture with the lime.

The idea with the mineral acid addition is to effect essentially complete oil removal without using more acid than is necessary. Sufficient acid must be used to complete emulsion breaking, to pretreat the clay for reaction with the lime, and to obtain the heat of reaction (primarily with the lime) that is necessary for volatilization of the oil. There may be some consumption of the mineral acid by reaction with alkaline earth and metal constituents that occurs in the drill cuttings, especially where a high pH drilling mud is employed. The pH of the aqueous phase of the resulting mixture should preferably be less than 0. On the other hand, excess acid may require additional lime, as described below, adversely affecting the economics of the process. The mineral acid can be diluted with water to achieve the desired result, but is preferably used in concentrated or undiluted strength. The dosage of mineral acid used in this process is preferably from 1 to 20 pph, more preferably from 2 to 13 pph, and especially from 4 to 7 pph. Suitable mineral acids include, for example, sulfuric acid, phosphoric acid, nitric acid, and the like. Combinations of mineral acids can also be used, e.g. a mixture of nitric and sulfuric acids. Sulfuric acid is particularly preferred.

Due to the temperatures generated by the exothermic nature of the acid addition to the clay-oil substrate, as well as in the subsequent alkaline earth addition, most of the water present in the drill cuttings and added with the emulsion breaker and/or mineral acid will be vaporized. If too much water is added with the emulsion breaker and/or mineral acid, taking into account the water present in the drill cuttings, the reaction temperature may be suppressed to the point that the volatilization can be adversely affected, and the end product will contain an undesirably high level of moisture and/or unreacted hydrocarbons. On the other hand, if too little water is added, the emulsion may not be adequately broken, the mineral acid treatment may not be effective, the alkaline earth reactions may not be adequately promoted and/or the treated product will be too dry and cause dusting. As a practical matter, the quantity of water added with the emulsion breaker, for example, can be adjusted until the desired degree of hydration of the treated drill cuttings is obtained; if the product is too dusty, additional water is added; if it is too wet, less water. The water is preferably added with the emulsion breaker and/or the mineral acid, but can also be added separately. The proportion of water in the drill cuttings following emulsion breaker addition is preferably in the range of from 20 to 40 about pph.

Material conditioning refers to the maximum moisture content at the end of the process, or finished product, preferably no less than 3 weight percent so its handling and final disposition is facilitated. The conditioning of the finished product is also part of the invention since the initial product has relatively higher moisture content and the finished product is an easily handled dry powder, allowing for transporting and final disposal without water as a significant residue. The specific gravity of typical oil based drill cuttings is transformed, for example, from 2.2 at the input to 1.1 – 1.2 in the treated cuttings. In the present process, the water content of the treated solids can be controlled to avoid dusting while at the same time maintaining a low water content and avoiding the need for any post-treatment processing such as spraying water/surfactant onto the treated solids as is necessary in some prior art processes.

In general, the objective of the alkaline earth addition step following the demulsification and mineral acid addition steps is to detoxify waste or hydrocarbon saturated material by exothermic reactions, including oxidation, that volatilize and vaporize the hydrocarbon constituents. For example, organic compounds can generally be converted into volatile or vaporizable oxygenates such as alcohols, ketones, aldehydes, carboxylic acids, carbon dioxide, and water. Low molecular weight organic compounds are removed in the present invention by a process that is essentially steam distillation from the drill cutting solids, due to the heat generated by the exothermic acid-lime addition reactions. Due to the presence of the sulfuric acid (or other mineral acid), volatile sulfonates are also formed, and the oxygenation reactions can be catalyzed. Additional heating to facilitate vaporization/reaction may be supplied by externally heating the reactor vessels, e.g. by steam jacketing, and/or by preheating the drill cuttings and/or the acid/lime additaments, although it is usually sufficient to conduct the process in an insulated or adiabatic vessel(s) with short residence time to minimize relative heat losses.

Oxidation-reduction reactions occur in pairs, that is, one compound oxidizes at the same time another is reduced. In chemical oxidation for treatment of hazardous wastes, an oxidizing agent is added to oxidize the wastes which, in turn, function as reducing agents. In one embodiment of the present invention, the inorganic acid and especially the organic acid can function as oxidizing agents to oxygenate the hydrocarbons in the drill cutting matrix or in the vapors recovered therefrom. The oxidizing agents are non-specific and can react with any other reducing agent present in the waste material. The chemical oxidation of the organic matter is facilitated by the increase of temperature as a result of the exothermic reaction between the alkaline earth and the acid, as well as the heat of dilution of the acid and lime into the moisture present in the drill cutting matrix. If there are large quantities of organic molecules in the wastes, then correspondingly large amounts of oxidizing agents are required for chemical oxidation. For this reason, initial determination of hydrocarbons is advisable in order to know the initial concentration thereof. The objective is to add the acid

and lime in the required amounts so that the process cost is minimized as much as possible, although as a practical matter some excess of the reactants is usually employed to ensure essentially complete removal of the hydrocarbons. For typical oil-based drill cuttings, from 1 to 16 pph, preferably from 2 to 10 pph, and especially from about 3 to about 6 pph of alkaline earth, preferably lime, are used.

Fig. 3 shows a diagram of the treatment process for oil-based drill cuttings, indicating the different steps of the process, including the addition of the three different reagents, using previously mentioned principles for the three functions. The process begins with the addition of drill cuttings 10 to reactor 12, as well as DDBSA 14 and sulfuric acid 16 in specified quantities and are made to react instantaneously in reactor 12, which can be insulated or heated electrically or by jacketing with steam or other heat transfer fluid. Subsequently, the partially treated drill cuttings from reactor 12 are introduced into reactor 18, which can also be insulated and/or heated, where a specified amount of lime 20 is added, thus completing the process. The treated cuttings 22 are discharged from reactor 16 and can be taken to their final disposal. The chemical reactions that occur are exothermic so that the by-products are primarily oxygenated organic compounds and water gases. These gases pass through a vapor collection system and condenser 24, and the noncondensed gases 26 are vented. If desired, the condensate 28 from vapor collection/condensation 24 can be separated into oil 30 and water 32 and the aqueous phase used to dilute the DDBSA 14 and/or sulfuric acid 16 as needed to provide a control for the moisture content in the treated cuttings 22.

Fig. 4 shows the process and the main equipment involved in the invention. The cuttings are fed from the cuttings chute 100 where they flow by gravity to the cuttings dosage feeder 102 to later be discharged by gravity to an inclined drag conveyor 104 in order to reach the required height to be discharged by gravity into the first reactor 106, preferably via a vapor lock (not shown) to inhibit the entry of air into the reactor 106. In reactor 106, the DDBSA is added from storage tank 108 and the sulfuric acid is added from storage tank 110.

34  
29

These reagents are fed through automatic dosage pumps 112 and 114, respectively, in proportion to the quantity of drill cuttings.

Inside reactor 106, the sticky covering of the matrix of the drill cuttings is broken away by the DDBSA, exposing the components of the cuttings to the subsequent acidification, which also occurs continuously in the reactor 106. The design of the reactor 106 helps inhibit sticking of the drill cuttings to the walls and moving parts, although there is no serious detriment to such solids buildup and perhaps some insulating effect. This is achieved through metal alloys as well as high tangential speeds of the moving reactor 106 parts and the drill cuttings. Once the matrix is broken and clays have been acidified, the modified matrix is discharged by gravity via chute 116 into second reactor 118.

Inside the reactor 118, lime is added from feeding hopper 119, dosing it through the feeder 120. Lime can be purchased commercially and reacts synergistically with the acids added in reactor 106 and the organic compounds that are present. The decontaminated cuttings are emptied onto the inclined transport belt 124 and discharged by gravity into the dump trucks 126. Removal of gases from the chemical reactions can be facilitated by induced draft fan 128, and the vapors are forced through the condensation column 130. The noncondensed gases (primarily water vapor and CO<sub>2</sub>) are dispersed into the atmosphere. The condensation column 130 can be an indirect heat exchanger that cools the gases to form condensate. Alternatively, the condensation column 130 can employ an absorbent such as commercially available caustic or amine solution and direct heat exchange by contacting the gases with the cooled circulating absorbent. A coolant circulation pump 132, heat exchanger 134 and collection/settling drum 136 can be used to facilitate vapor condensation. Accumulated immiscible liquid such as oil and/or solids can be periodically or continuously removed from the drum 136. The heat exchanger 134 can be cooled by air or water or another conventional cooling medium.

Fig. 5A shows a perspective view of a housing for reactor 200, which can be used for either of the reactors 106, 118, which can have the same general dimensions and construction. Figs. 5B and 5C, respectively, show a schematic

30  
30

plan view of the movement of material in reactor 200, and a schematic elevation of the movement of material in the reactor 200. The reactor 200 includes a housing 202, an Inlet opening 204 in an upper surface at one end of the reactor 200, and a discharge opening 208 in a lower surface at the other end of the reactor 200. A pair of shafts 208 are longitudinally aligned in the housing 202 and are rotatable in opposite or complementary directions. A plurality of impellers 210 in the form of pins are positioned along the length of the shafts 208. The arrows in Figs. 5B and 5C show the horizontal and vertical direction of the movement of the materials, as dosed, including the oil-based drill cuttings and the three reagents. If desired, baffles (not shown) may be positioned between adjacent impellers 210. The internal design and construction materials for the reactors has to be such as to resist the extreme pH environments within the process, e.g. stainless steel alloy. Also, the drill cuttings and the reagents preferably follow three different movements simultaneously:

- a) Circular motion on the vertical plane.
- b) Linear-transverse motion (U type).
- c) Longitudinal linear motion along the reactors, allowing for the input and output volumes and speeds to be the same.

The speed of the materials, as well as the construction materials used to manufacture the reactors 106,118, prevent the viscoelastic matrix from sticking to the walls of reactor 106. The moving speed at the tip of the impellers 210 should ideally be at least 4 meters per second on rotation and 0.2 meters per second on the translation in both directions (U and linear). As one example for a reactor treating 30 metric tons per hour of drill cuttings (15 m<sup>3</sup>/h), the reactors 106,118 each have twin parallel shafts approximately 12 feet long with 74 paddles/shaft and an 18-in. diameter. The total reaction (residence) time preferably does not exceed 60-80 seconds inside the two reactors (30-40 seconds per each reactor).

The reaction processes require vigorous agitation. The energy for agitation desirably does not exceed 1.5 hp per each metric ton of treated matrix per hour. For example, to treat 30 metric tons per hour of contaminated drill cuttings, the total power required should be 45 hp or less. This process takes

36  
31

place at a pressure slightly higher or preferably slightly lower than atmospheric, thus, a pressure vessel is not required. The materials of construction of the reactor 200 internals are preferably a high nickel stainless steel alloy that is resistant to corrosion at the pH extremes and the temperatures experienced.

5        There are some applications where the footprint available to treat contaminated drill cuttings is very limited, such as on offshore platforms where conditions demand minimal footprints. Under these circumstances, where the reactors could be adapted to a different position; from horizontal they could be placed in the vertical position with the same operational conditions as when  
10       installed in the horizontal position. A horizontal lay out typical for land-based treatment of drill cuttings can be observed in Fig. 6A, while a vertical layout more typical for offshore platforms or other applications where the footprint size is critical is seen in Fig. 6B. In Fig. 6B, for example, the second reactor 118 is located directly beneath the first reactor 106.

15       The solids feeders 142, 144, 146 in Fig. 6B are preferably rotary feeders to inhibit the entry of air into the reactors 106, 118, which might otherwise tend to reduce the reactor temperature. Alternatively, a spring-biased damper (not shown) can be used to inhibit air entry into the system.

      The equipment can be installed permanently or in portable units or  
20       modules for temporary applications. In addition to the reactors, other peripheral or secondary equipment is needed as per the handling and metering out of materials handled. This equipment includes, hoppers, tanks, feed-meters, pumps and conveyors of different types. The process is continuous so as to achieve maximum equipment efficiency, less energy consumption and lower  
25       production costs. The process is automatic so as to insure consistency and unitary process control.

#### Example

      A test of the process and apparatus is conducted to treat drill cuttings contaminated with an oil-based drilling mud. The cuttings have a specific gravity  
30       of 1.7, a solids content of 59 weight percent, a hydrocarbon content of 14 weight percent, a water content of 37 weight percent, and a pH of 13. The cuttings are

97  
32

supplied at ambient temperature and are continuously processed at a rate of 22 metric tons per hour (361 kg/min) in a series of two reactors, each having twin parallel shafts approximately 4 m long with 74 paddles/shaft and a 0.5 m diameter and a tip speed of at least 4 m/s. The average residence time of the cuttings in each reactor is approximately 40 seconds. Concentrated (98-99 weight percent) sulfuric acid is continuously added near the inlet of the first reactor at 26 kg/min, and the temperature in the first reactor is 110°C near the outlet. Lime is continuously added near the inlet of the second reactor at 25 kg/min, and the outlet temperature of the second reactor is 100°C. After establishing steady state operation, treated drill cuttings are obtained from the solids discharge at a rate of 261 kg/min and have a solids content of 87.77 weight percent, a hydrocarbon content of 2300 ppm, a water content of 12 weight percent, and are in the form of a non-dusting powder. Vapor is recovered from the first and second reactors using an induced draft fan at a rate of 157 kg/min, comprising 14.7 weight percent hydrocarbons, 18.8 weight percent oxygenated hydrocarbons, and 66.5 weight percent steam. The vapor is cooled to condense and recover 6.9 kg/min hydrocarbon and 38.9 kg/min water; 111.2 kg/min of vapor are vented.

38  
33

## Claims:

- 1        1.    A method for treating a substrate comprising oil-contaminated clay for  
2           disposal, comprising:  
3                (a) admixing the substrate with a concentrated mineral acid under  
4                        high shear conditions to obtain a pre-heated, acidified  
5                        admixture having an aqueous phase with a pH less than 0;  
6                (b) admixing the admixture from (a) with alkaline earth under high  
7                        shear conditions in an amount effective to generate an  
8                        exotherm to vaporize the oil and reaction products thereof;  
9                (c) recovering a solid reaction product from (b) essentially free of  
10               oil.
- 1        2.    The method of claim 1, comprising comminuting the substrate prior to  
2           the admixing in (a).
- 1        3.    The method of claim 1 or 2, comprising pretreating the substrate with  
2           an organic emulsion breaker prior to the admixing in (a).
- 3        4.    The method of claim 1, 2 or 3, wherein the substrate comprises drill  
4           cuttings.
- 1        5.    The method of claim 4 wherein the drill cuttings are contaminated with  
2           oil-based drilling mud.
- 1        6.    The method of claim 3, wherein the emulsion breaker comprises an  
2           organic acid or addition salt.
- 1        7.    The method of claim 6 wherein the organic acid or addition salt  
2           comprises alkylsulfonate, arylsulfonate, alkylarylsulfonate,  
3           aralkylsulfonate, or a combination thereof.
- 1        8.    The method of claim 7 wherein the emulsion breaker comprises  
2           alkylsulfonic acid, arylsulfonic acid, alkylarylsulfonic acid,  
3           aralkylsulfonic acid, or a combination thereof.
- 1        9.    The method of claim 6 wherein the organic acid or addition salt  
2           comprises aqueous alkylbenzenesulfonate.
- 1        10.   The method of claim 9 wherein the emulsion breaker comprises  
2           alkylbenzenesulfonic acid.

38  
34

- 1 11. The method of claim 6 wherein the organic acid or addition salt  
2 comprises dodecylbenzenesulfonate.
- 1 12. The method of claim 11 wherein the emulsion breaker comprises  
2 dodecylbenzenesulfonic acid.
- 1 13. The method of any one of claims 6 through 12 wherein the emulsion  
2 breaker is admixed at a rate of from 0.5 to 5 parts by weight per 100  
3 parts of substrate.
- 1 14. The method of any one of claims 1-13 wherein the mineral acid  
2 comprises sulfuric acid.
- 1 15. The method of any one of claims 1-14 wherein the mineral acid is  
2 admixed in (a) at a rate of from 1 to 20 parts by weight per 100 parts of  
3 substrate.
- 1 16. The method of any one of claims 1-15 wherein a proportion of water  
2 added with the substrate and mineral acid in (a) totals from 20 to 40  
3 parts by weight per 100 parts of the substrate.
- 1 17. The method of any one of claims 1-16 wherein the alkaline earth  
2 comprises lime.
- 1 18. The method of claim 17 wherein the lime is admixed in (b) in a  
2 proportion of from 1 to 16 parts by weight per 100 parts of the  
3 substrate.
- 1 19. The method of any one of claims 1-18 wherein the mineral acid  
2 admixing is performed in a first reactor, and admixing in (b) is  
3 performed in a second reactor receiving the admixture discharged from  
4 the first reactor.
- 1 20. The method of claim 3 wherein the emulsion breaker and the mineral  
2 acid admixing are performed serially in a first reactor, and the admixing  
3 in (b) is performed in a second reactor receiving the admixture  
4 discharged from the first reactor.
- 1 21. The method of claim 19 or 20, further comprising recovering vapor  
2 generated from the first and second reactors, condensing the  
3 recovered vapor and exhausting non-condensed gases.

✓  
35

- 1       22.   A method for treating drill cuttings contaminated with oil, comprising:  
2           continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a first  
3           reactor comprising at least one rotatable shaft disposed  
4           longitudinally in a housing and a plurality of impellers spaced  
5           along the shaft;  
6           if the drill cuttings have a water content of less than 20 weight  
7           percent or an oil content of more than 30 weight percent,  
8           continuously introducing an aqueous organic emulsion  
9           breaker into the first reactor at a first location adjacent the  
10          inlet end;  
11          continuously introducing a mineral acid into the first reactor at a  
12          second location spaced from an outlet end of the first  
13          reactor;  
14          rotating the at least one shaft of the first reactor to continuously  
15          maintain high shear conditions in the first reactor and  
16          discharge an acidified intermediate product;  
17          continuously introducing the acidified intermediate product into an  
18          inlet end of a second reactor comprising at least one shaft  
19          disposed longitudinally in a housing and a plurality of  
20          impellers spaced along the shaft;  
21          continuously introducing alkaline earth into the second reactor at a  
22          location adjacent the inlet end thereof;  
23          rotating the at least one shaft of the second reactor to maintain high  
24          shear conditions in the second reactor and continuously  
25          discharge a reaction product from the outlet end of the  
26          second reactor, wherein the reaction product is essentially  
27          free of oil.
- 1       23.   The method of claim 22, wherein the emulsion breaker comprises an  
2           organic acid or addition salt.

- 1      24.    The method of claim 22 or 23 wherein the organic acid or addition salt  
2           comprises alkylsulfonate, arylsulfonate, alkylarylsulfonate,  
3           aralkylsulfonate, or a combination thereof.
- 1      25.    The method of claim 24 wherein the emulsion breaker comprises  
2           alkylsulfonic acid, arylsulfonic acid, alkylarylsulfonic acid,  
3           aralkylsulfonic acid, or a combination thereof.
- 1      26.    The method of claim 22 or 23 wherein the organic acid or addition salt  
2           comprises aqueous alkylbenzenesulfonate.
- 1      27.    The method of claim 26 wherein the emulsion breaker comprises  
2           alkylbenzenesulfonic acid.
- 1      28.    The method of claim 26 wherein the organic acid or addition salt  
2           comprises dodecylbenzenesulfonate.
- 1      29.    The method of claim 28 wherein the emulsion breaker comprises  
2           dodecylbenzenesulfonic acid.
- 1      30.    The method of any one of claims 22-29 wherein the emulsion breaker  
2           is introduced at a rate of from 0.5 to 5 parts by weight per 100 parts of  
3           drill cuttings.
- 1      31.    The method of any one of claims 22-29 wherein the emulsion breaker  
2           is introduced at a rate of from 1 to 3 parts by weight per 100 parts of  
3           drill cuttings.
- 1      32.    The method of any one of claims 22-29 wherein the emulsion breaker  
2           is admixed at a rate of from 1 to 1.5 parts by weight per 100 parts of  
3           drill cuttings.
- 1      33.    The method of any one of claims 22-32 wherein the mineral acid  
2           comprises sulfuric, nitric or phosphoric acid, or a combination thereof.
- 1      34.    The method of any one of claims 22-33 wherein the mineral acid is  
2           introduced at a rate of from 1 to 20 parts by weight per 100 parts of drill  
3           cuttings.
- 1      35.    The method of any one of claims 22-33 wherein the mineral acid is  
2           introduced at a rate of from 2 to 13 parts by weight per 100 parts of drill  
3           cuttings.

82  
31

- 1      36.    The method of any one of claims 22-35 wherein the proportion of water  
2           added to the first reactor with any emulsion breaker and mineral acid  
3           totals from 0 to 40 parts by weight per 100 parts of the drill cuttings.
- 1      37.    The method of any one of claims 22-36 wherein the alkaline earth  
2           comprises lime.
- 1      38.    The method of claim 37 wherein the lime is introduced in a proportion  
2           of from 1 to 16 parts by weight per 100 parts of the drill cuttings.
- 1      39.    The method of claim 37 wherein the lime is introduced in a proportion  
2           of from 2 to 10 parts by weight per 100 parts of the drill cuttings.
- 1      40.    The method of any one of claims 22-39, further comprising recovering  
2           vapor generated from the first and second reactors, scrubbing the  
3           recovered vapor and exhausting non-condensed gases from the  
4           recovered vapor into the atmosphere.
- 1      41.    A method for treating drill cuttings contaminated with oil, comprising:  
2           continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a first  
3           reactor comprising at least one rotatable shaft disposed  
4           longitudinally in a housing and a plurality of impellers spaced  
5           along the shaft;  
6           continuously introducing from 1 to 3 parts by weight per 100 parts  
7           drill cuttings of dodecylbenzenesulfonic acid into the first  
8           reactor at a first location adjacent the inlet end;  
9           continuously introducing from 2 to 13 parts by weight per 100 parts  
10          drill cuttings of sulfuric acid into the first reactor downstream  
11          from the first location;  
12          rotating the at least one shaft of the first reactor to continuously  
13          maintain high shear conditions in the first reactor and  
14          discharge an acidified intermediate product;  
15          continuously introducing the acidified intermediate product into an  
16          inlet end of a second reactor comprising at least one shaft  
17          disposed longitudinally in a housing and a plurality of  
18          impellers spaced along the shaft;

19 continuously introducing from 2 to 10 parts by weight per 100 parts  
20 drill cuttings of lime into the second reactor at a location  
21 adjacent the inlet end thereof;  
22 rotating the at least one shaft of the second reactor to maintain high  
23 shear conditions in the second reactor and continuously  
24 discharge a reaction product from the outlet end of the  
25 second reactor, wherein the reaction product contains less  
26 than 3000 ppm oil;

27 recovering vapor from the first and second reactors;  
28 condensing liquid from the recovered vapor to form an exhaust  
29 stream of uncondensed vapor.

1 42. The method of claim 41 wherein from 1 to 1.5 parts of  
2 dodecylbenzenesulfonic acid, from 4 to 7 parts of sulfuric acid and  
3 from 3 to 6 parts of lime are introduced per 100 parts drill cuttings.

1 43. The method of claim 42 wherein from 1 to 20 parts by weight of water  
2 per 100 parts drill cuttings are introduced with the  
3 dodecylbenzenesulfonic acid, the sulfuric acid or a combination  
4 thereof.

1 44. Apparatus for treating a substrate comprising oil-contaminated clay  
2 particles for disposal, comprising:

3 first means for admixing the substrate with a concentrated mineral  
4 acid under high shear conditions to obtain a pre-heated,  
5 acidified admixture having an aqueous phase with a pH less  
6 than 0;

7 second means for admixing the admixture from said first means  
8 with alkaline earth under high shear conditions in an amount  
9 effective to generate an exotherm to vaporize the oil and  
10 reaction products thereof;

11 means for recovering a substantially solid reaction product from  
12 said third means essentially free of oil.

1 45. Apparatus for treating drill cuttings contaminated with oil, comprising:

- 2 means for continuously introducing the drill cuttings into an Inlet end  
3 of a first reactor comprising at least one rotatable shaft  
4 disposed longitudinally in a housing and a plurality of  
5 Impellers spaced along the shaft;  
6 means for continuously introducing an aqueous emulsion breaker  
7 into the first reactor at a first location adjacent the inlet end;  
8 means for continuously introducing a mineral acid into the first  
9 reactor at a second location spaced from an outlet end of the  
10 first reactor;  
11 means for rotating the at least one shaft of the first reactor to  
12 continuously maintain high shear conditions in the first  
13 reactor and discharge an acidified intermediate product;  
14 means for continuously introducing the acidified Intermediate  
15 product into an Inlet end of a second reactor comprising at  
16 least one shaft disposed longitudinally in a housing and a  
17 plurality of impellers spaced along the shaft;  
18 means for continuously introducing alkaline earth into the second  
19 reactor at a location adjacent the Inlet end thereof;  
20 means for rotating the at least one shaft of the second reactor to  
21 maintain high shear conditions in the second reactor to  
22 continuously discharge a reaction product from the outlet  
23 end of the second reactor essentially free of oil.
- 1 46. Apparatus for treating drill cuttings contaminated with oil, comprising:  
2 a first reactor comprising a longitudinal housing having an inlet at a  
3 first end and an outlet at an opposite end, at least one  
4 rotatable shaft disposed longitudinally in the housing, and a  
5 plurality of Impellers spaced along the at least one shaft;  
6 a second reactor comprising a longitudinal housing having an Inlet  
7 at a first end and an outlet at an opposite end, at least one  
8 rotatable shaft disposed longitudinally in the housing, and a  
9 plurality of Impellers spaced along the at least one shaft;

- 10 a first feeder for continuously introducing drill cuttings into the inlet  
11 of the first reactor;  
12 a tank of emulsion breaker;  
13 a line from the emulsion breaker tank for continuously introducing  
14 the emulsion breaker for mixture with the drill cuttings;  
15 a tank of aqueous mineral acid;  
16 a line from the mineral acid tank for continuously introducing the  
17 mineral acid into the first reactor downstream from the  
18 emulsion breaker and upstream from the outlet;  
19 a chute for continuously transferring reaction product from the outlet  
20 of the first reactor into the inlet of the second reactor;  
21 a second feeder for continuously introducing alkaline earth into the  
22 second reactor adjacent the inlet end;  
23 a third feeder for continuously moving reaction product away from  
24 the outlet of the second reactor;  
25 a vapor collection system for recovering gases from the first and  
26 second reactors;  
27 a condenser for condensing liquid from the gases from the vapor  
28 collection system and producing a stream of uncondensed  
29 gases;  
30 an exhaust port for discharging uncondensed gases.
- 1 47. The apparatus of claim 46 wherein the first, second and third feeders  
2 include a vapor lock for inhibiting passage of gases from the respective  
3 reactors.
- 1 48. The apparatus of claim 46 or 47 wherein the emulsion breaker tank  
2 includes a charge of dodecylbenzenesulfonic acid.
- 1 49. The apparatus of claim 46, 47 or 48, wherein the mineral acid tank  
2 includes a charge of sulfuric acid.
- 1 50. The apparatus of any one of claims 46-49 further comprising an  
2 alkaline earth hopper for supplying alkaline earth to the second feeder.

28  
41

- 1      51.    The apparatus of claim 50 wherein the alkaline earth hopper includes a  
2           charge of lime.
- 1      52.    The apparatus of any one of claims 46-51 further comprising a water  
2           line for introducing water with the emulsion breaker.
- 1      53.    The apparatus of any one of claims 46-52 further comprising a water  
2           line for introducing water with the mineral acid.
- 1      54.    The apparatus of any one of claims 46-53 further comprising a  
2           controller for metering a rate of the emulsion breaker proportional to a  
3           rate of the drill cuttings introduction.
- 1      55.    The apparatus of any one of claims 46-54 further comprising a  
2           controller for metering a rate of the mineral acid proportional to a rate  
3           of the drill cuttings introduction.
- 1      56.    The apparatus of any one of claims 46-55 further comprising a  
2           controller for metering a rate of the alkaline earth proportional to a rate  
3           of the drill cuttings introduction.
- 1      57.    The apparatus of any one of claims 46-56 wherein the condenser  
2           includes an indirect heat exchanger for cooling the gases.
- 1      58.    The apparatus of any one of claims 46-56 wherein the condenser  
2           includes a direct heat exchanger for contacting the gases with a liquid  
3           absorption medium.
- 1      59.    A system for drilling a subterranean well with the circulation of oil-  
2           based mud without discharging oil-contaminated drill cuttings,  
3           comprising:  
4               a drilling rig including a drill string for drilling the well and a mud  
5                     circulation system for circulating oil-based mud and  
6                     recovering drill cuttings;  
7               a drill cutting treatment unit operatively associated with the drilling  
8                     rig for receiving the recovered drill cuttings and producing  
9                     treated drill cuttings of reduced oil content, wherein the  
10                    treatment unit comprises the apparatus of any one of claims  
11                    44-58.

- 1        60. A method for drilling a subterranean well with the circulation of oil-  
2        based mud without discharging oil-contaminated drill cuttings,  
3        comprising:  
4            operating a drilling rig including a rotary drill string to drill the well;  
5            circulating oil-based mud through the drill string to remove drill  
6            cuttings from the well;  
7            recovering the drill cuttings from the mud;  
8            treating the drill cuttings according to the method of any one of  
9            claims 1-43.  
1

1/6

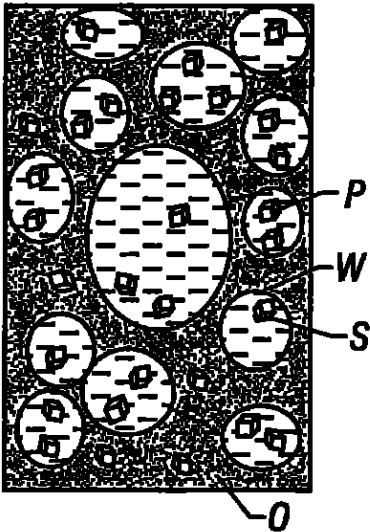


FIG. 1

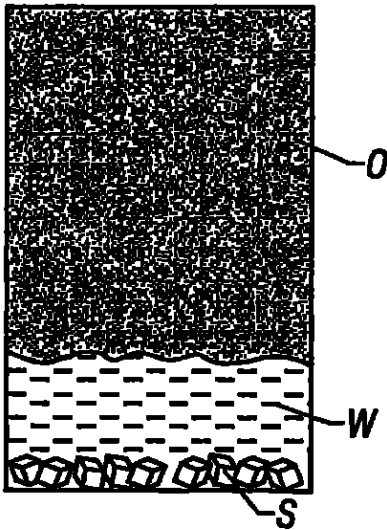


FIG. 2

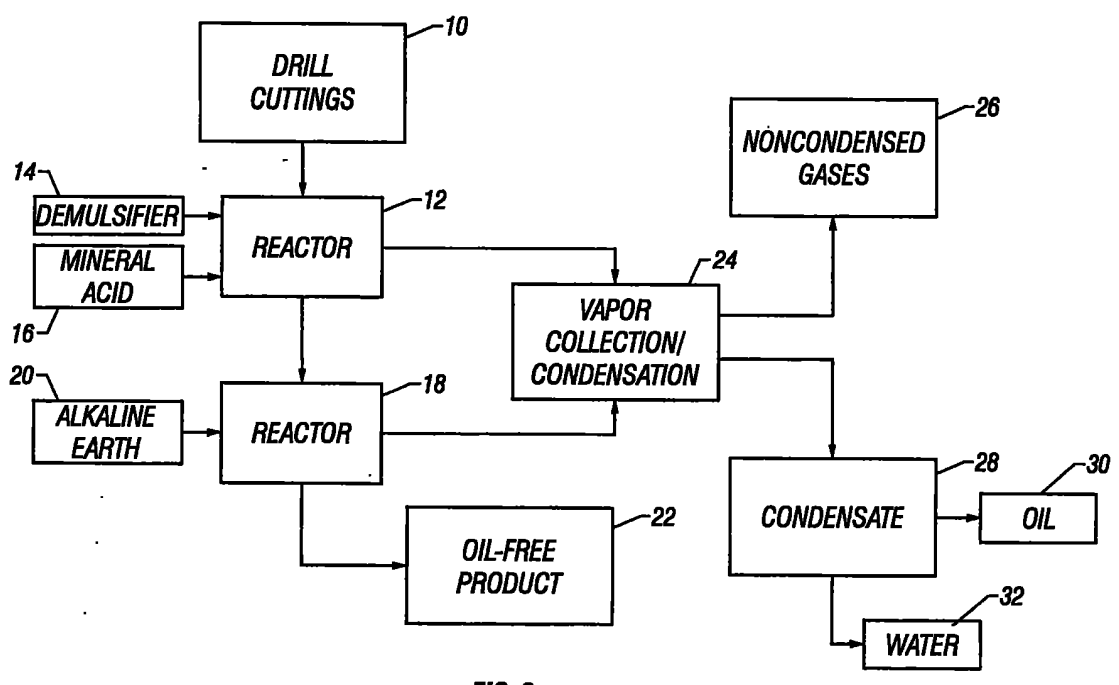


FIG. 3

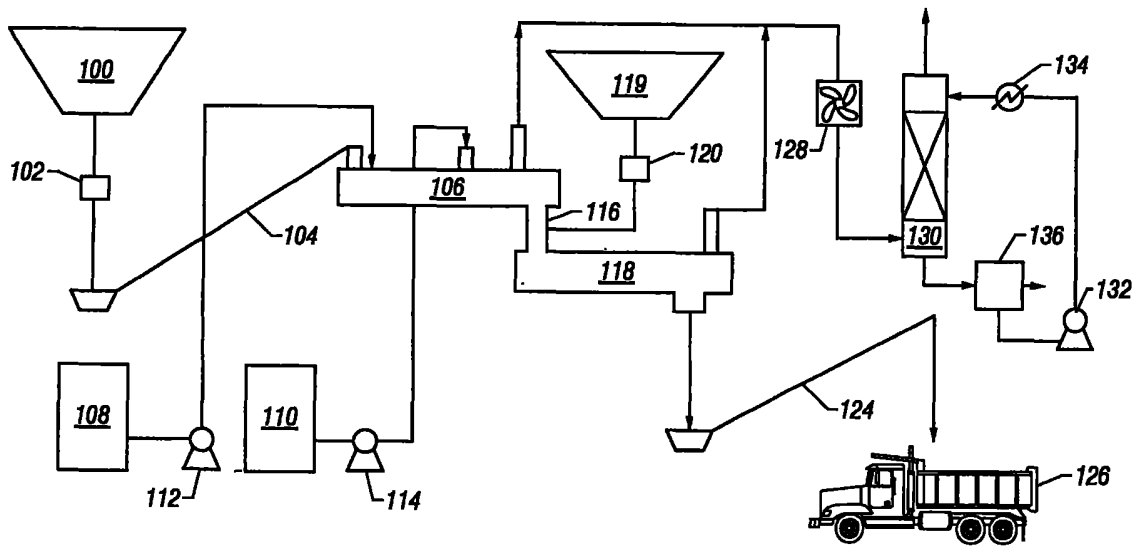


FIG. 4

5

5X  
46

4/6

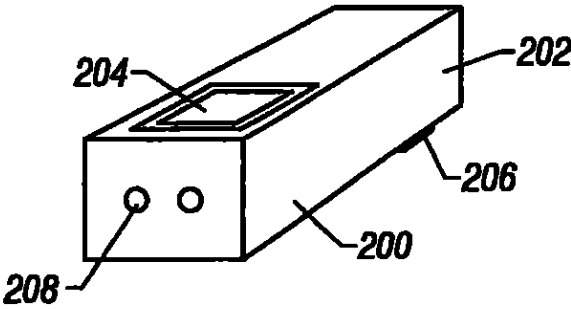


FIG. 5A

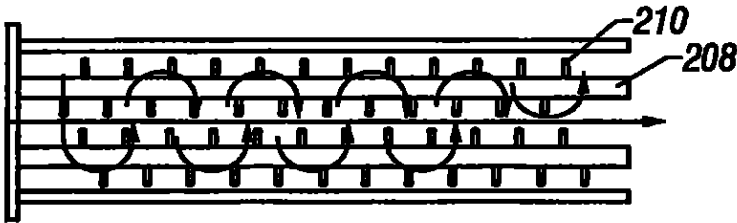


FIG. 5B

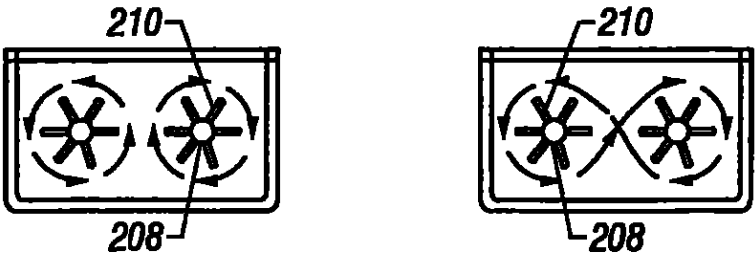


FIG. 5C

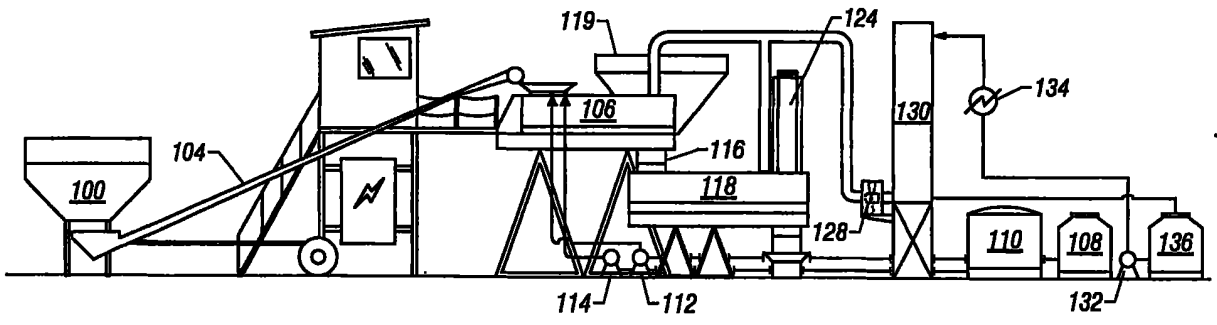


FIG. 6A

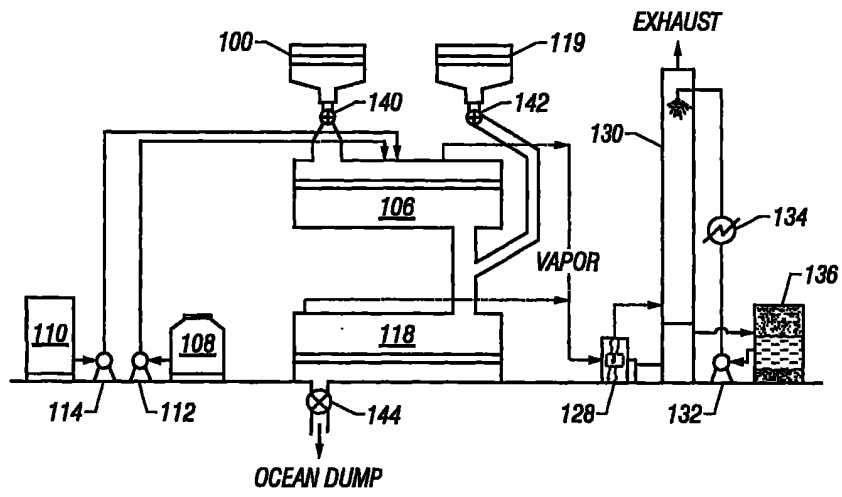


FIG. 6B

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT****NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

LUNDEEN, Daniel  
Lundeen & Dickinson, LLP  
PO Box 131144  
Houston, TX 77219-1144  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

|                                                                 |                                                                          |                                                              |  |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--|
| Date of mailing(day/month/year)<br>04 September 2003 (04.09.03) |                                                                          | IMPORTANT NOTICE                                             |  |
| Applicant's or agent's file reference<br>PER-01/PVT             |                                                                          |                                                              |  |
| International application No.<br>PCT/US03/06033                 | International filing date(day/month/year)<br>26 February 2003 (26.02.03) | Priority date(day/month/year)<br>27 February 2002 (27.02.02) |  |
| Applicant<br>RACIONAL ENERGY & ENVIRONMENT COMPANY              |                                                                          |                                                              |  |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

AU, AZ, BY, CH, CN, CO, DE, DZ, HU, JP, KG, KP, KR, MD, MK, MZ, RU, TM, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CR, CU, CZ, DK, DM, EA, EC, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, KE, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, OA, OM, PH, PL, PT, RO, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 04 September 2003 (04.09.03) under No. 03/072903

4. **TIME LIMITS** for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase

The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be 30 MONTHS from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of 19 months from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

For filing a demand for international preliminary examination, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

It is the applicant's sole responsibility to monitor all these time limits.

|                                                                                               |                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer<br><br>Judith Zahra |
| Facsimile No.(41-22) 740.14.35                                                                | Telephone No.(41-22) 338.91.11         |

# PATENT COOPERATION TREATY

55  
60

From the  
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:  
DANIEL LUNDEEN  
LUNDEEN & DICKINSON, LLP  
PO BOX 131144  
HOUSTON, TX 77219-1144

## PCT

### NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

|                                     |                    |
|-------------------------------------|--------------------|
| Date of Mailing<br>(day/month/year) | <b>25 AUG 2004</b> |
|-------------------------------------|--------------------|

Applicant's or agent's file reference

PER-01/PVT

#### IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US03/06033

International filing date (day/month/year)

26 February 2003 (26.02.2003)

Priority date (day/month/year)

27 February 2002 (27.02.2002)

Applicant

**RACIONAL ENERGY AND ENVIRONMENT COMPANY**

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the International preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. **REMINDER**

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/US

Mali Stop PCT, Attn: IPEA/US  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

John Kreck

Telephone No. (703) 306-4177

Form PCT/IPEA/416 (July 1992)

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                         |                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Applicant's or agent's file reference<br><b>PER-01/PVT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)                           |                                                                        |
| International application No.<br><b>PCT/US03/06033</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | International filing date (day/month/year)<br><b>26 February 2003 (26.02.2003)</b>                                                                      | Priority date (day/month/year)<br><b>27 February 2002 (27.02.2002)</b> |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br><b>IPC(7): F26B 7/00, 17/00 and US Cl.: 175/66; 202/91; 34/343; 203/35,37; 588/228</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                         |                                                                        |
| Applicant<br><b>RACIONAL ENERGY AND ENVIRONMENT COMPANY</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                         |                                                                        |
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>8</u> sheets.</p> <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input checked="" type="checkbox"/> Non-establishment of report with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |                                                                                                                                                         |                                                                        |
| Date of submission of the demand<br><b>26 September 2003 (26.09.2003)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Date of completion of this report<br><b>27 June 2004 (27.06.2004)</b>                                                                                   |                                                                        |
| Name and mailing address of the IPEA/US<br>Mail Stop PCT, Attn: IPEA/US<br>Commissioner for Patents<br>P.O. Box 1450<br>Alexandria, Virginia 22313-1450<br>Facsimile No. (703) 305-3230                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Authorized officer<br><br>John Kreck<br>Telephone No. (703)306-4177 |                                                                        |

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet)(July 1998)

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description:  
pages 1-24 as originally filed  
pages NONE, filed with the demand  
pages NONE, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages NONE, as originally filed  
pages NONE, as amended (together with any statement) under Article 19  
pages 25-32, filed with the demand  
pages NONE, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings:  
pages 1-6, as originally filed  
pages NONE, filed with the demand  
pages NONE, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages NONE, as originally filed  
pages NONE, filed with the demand  
pages NONE, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in printed form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages NONE
- ☒ the claims, Nos. 50-60
- ☐ the drawings, sheets/fig NONE

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/US03/06033

53

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The question whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non-obvious), or to be industrially applicable have not been and will not be examined in respect of:

- ☐ the entire international application,  
☒ claims Nos. 4,5,13-19,21,30-40,44-49

because:

- ☐ the said international application, or the said claim Nos. \_\_\_\_\_ relate to the following subject matter which does not require international preliminary examination (*specify*):

- ☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. 4,5,13-19,21,30-40 and 44-49 are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

Claims 4, 5, 13-19, 21, 30-40, and 44-49 are not examined because they are dependent claims not drafted in accordance with the second and third sentences of rule 6.4(a).

- ☐ the claims, or said claims Nos. \_\_\_\_\_ are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.  
☐ no international search report has been established for said claims Nos. \_\_\_\_\_

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

- ☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.  
☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/US03/06033

5F  
54

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. STATEMENT

|                               |                                       |     |
|-------------------------------|---------------------------------------|-----|
| Novelty (N)                   | Claims <u>1-3,6-12,20,22-29,40-43</u> | YES |
|                               | Claims <u>NONE</u>                    | NO  |
| Inventive Step (IS)           | Claims <u>1-3,6-12,20,22-29,40-43</u> | YES |
|                               | Claims <u>NONE</u>                    | NO  |
| Industrial Applicability (IA) | Claims <u>1-3,6-12,20,22-29,40-43</u> | YES |
|                               | Claims <u>NONE</u>                    | NO  |

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

Claims 1-3,6-12,20,22-29,40-43 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest the process of treating a substrate comprising oil-contaminated clay including the steps of admixing under high shear; admixing the admixture with alkaline earth under high shear conditions in an amount effective to generate an exotherm to vaporize oil and reaction products thereof as called for in claim 1-3, 6-12, and 20.

The prior art also fails to teach or suggest the process of treating drill cuttings including the steps of continuously introducing mineral acid and continuously introducing alkaline earth to achieve a reaction product essentially free of oil as called for in claims 22-29.

The prior art also fails to teach or suggest the process of treating drill cuttings including the steps of continuously introducing sulfuric acid and continuously introducing lime to achieve a reaction product essentially free of oil as called for in claims 41-43.

Claims 1-3, 6-12, 20, 22-29, 40-43 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), and thus display industrial applicability because the subject matter claimed can be made or used in industry.

## Claims:

- 1 1. (Currently Amended) A method for treating a substrate comprising oil-  
2 contaminated clay for disposal, comprising:  
3 (a) admixing the substrate with a concentrated mineral acid under  
4 high shear conditions to obtain an ~~e-heated~~, acidified  
5 admixture ~~having an aqueous phase with a pH less than 0~~;  
6 (b) admixing the admixture from (a) with alkaline earth under high  
7 shear conditions in an amount effective to generate an  
8 exotherm to vaporize the oil and reaction products thereof;  
9 (c) recovering a solid reaction product from (b) essentially free of  
10 oil.
- 1 2. (Original) The method of claim 1, comprising comminuting the  
2 substrate prior to the admixing in (a).
- 1 3. (Original) The method of claim 1 or 2, comprising pretreating the  
2 substrate with an organic emulsion breaker prior to the admixing in (a).
- 1 4. (Original) The method of claim 1, 2 or 3, wherein the substrate  
2 comprises drill cuttings.
- 1 5. (Original) The method of claim 4 wherein the drill cuttings are  
2 contaminated with oil-based drilling mud.
- 1 6. (Original) The method of claim 3, wherein the emulsion breaker  
2 comprises an organic acid or addition salt.
- 1 7. (Original) The method of claim 6 wherein the organic acid or addition  
2 salt comprises alkylsulfonate, arylsulfonate, alkylaryl sulfonate,  
3 aralkylsulfonate, or a combination thereof.
- 1 8. (Original) The method of claim 7 wherein the emulsion breaker  
2 comprises alkylsulfonic acid, arylsulfonic acid, alkylaryl sulfonic acid,  
3 aralkylsulfonic acid, or a combination thereof.
- 1 9. (Original) The method of claim 6 wherein the organic acid or addition  
2 salt comprises aqueous alkylbenzenesulfonate.

AMENDED SHEET

- 1 10. (Original) The method of claim 9 wherein the emulsion breaker  
2 comprises alkylbenzenesulfonic acid.
- 1 11. (Original) The method of claim 6 wherein the organic acid or addition  
2 salt comprises dodecylbenzenesulfonate.
- 1 12. (Original) The method of claim 11 wherein the emulsion breaker  
2 comprises dodecylbenzenesulfonic acid.
- 1 13. (Original) The method of any one of claims 6 through 12 wherein the  
2 emulsion breaker is admixed at a rate of from 0.5 to 5 parts by weight  
3 per 100 parts of substrate.
- 1 14. (Original) The method of any one of claims 1-13 wherein the mineral  
2 acid comprises sulfuric acid.
- 1 15. (Original) The method of any one of claims 1-14 wherein the mineral  
2 acid is admixed in (a) at a rate of from 1 to 20 parts by weight per 100  
3 parts of substrate.
- 1 16. (Original) The method of any one of claims 1-15 wherein a proportion  
2 of water added with the substrate and mineral acid in (a) totals from 20  
3 to 40 parts by weight per 100 parts of the substrate.
- 1 17. (Original) The method of any one of claims 1-16 wherein the alkaline  
2 earth comprises lime.
- 1 18. (Original) The method of claim 17 wherein the lime is admixed in (b) in  
2 a proportion of from 1 to 16 parts by weight per 100 parts of the  
3 substrate.
- 1 19. (Original) The method of any one of claims 1-18 wherein the mineral  
2 acid admixing is performed in a first reactor, and admixing in (b) is  
3 performed in a second reactor receiving the admixture discharged from  
4 the first reactor.
- 1 20. (Original) The method of claim 3 wherein the emulsion breaker and  
2 the mineral acid admixing are performed serially in a first reactor, and  
3 the admixing in (b) is performed in a second reactor receiving the  
4 admixture discharged from the first reactor.

AMENDED SHEET

1 21. (Original) The method of claim 19 or 20, further comprising recovering  
2 vapor generated from the first and second reactors, condensing the  
3 recovered vapor and exhausting non-condensed gases.

1 22. (Currently Amended) A method for treating drill cuttings contaminated  
2 with oil, comprising:

3 continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a first  
4 reactor comprising at least one rotatable shaft disposed  
5 longitudinally in a housing and a plurality of impellers spaced  
6 along the shaft;

7 if the drill cuttings have a water content of less than 20 weight  
8 percent or an oil content of more than 30 weight percent,  
9 continuously introducing an aqueous organic emulsion  
10 breaker into the first reactor at a first location adjacent the  
11 inlet end;

12 continuously introducing a mineral acid into the first reactor at a  
13 second location spaced from an outlet end of the first  
14 reactor;

15 rotating the at least one shaft of the first reactor to continuously  
16 maintain high shear conditions in the first reactor and  
17 discharge an acidified ~~admixture~~intermediate product;

18 continuously introducing the acidified ~~admixture~~intermediate  
19 ~~product~~ into an inlet end of a second reactor comprising at  
20 least one shaft disposed longitudinally in a housing and a  
21 plurality of impellers spaced along the shaft;

22 continuously introducing alkaline earth into the second reactor at a  
23 location adjacent the inlet end thereof;

24 rotating the at least one shaft of the second reactor to maintain high  
25 shear conditions in the second reactor and continuously  
26 discharge a reaction product from the outlet end of the

AMENDED SHEET

27 second reactor, wherein the reaction product is essentially  
28 free of oil.

1 23. (Original) The method of claim 22, wherein the emulsion breaker  
2 comprises an organic acid or addition salt.

1 24. (Original) The method of claim 22 or 23 wherein the organic acid or  
2 addition salt comprises alkylsulfonate, arylsulfonate, alkylarylsulfonate,  
3 aralkylsulfonate, or a combination thereof.

1 25. (Original) The method of claim 24 wherein the emulsion breaker  
2 comprises alkylsulfonic acid, arylsulfonic acid, alkylarylsulfonic acid,  
3 aralkylsulfonic acid, or a combination thereof.

1 26. (Original) The method of claim 22 or 23 wherein the organic acid or  
2 addition salt comprises aqueous alkylbenzenesulfonate.

1 27. (Original) The method of claim 26 wherein the emulsion breaker  
2 comprises alkylbenzenesulfonic acid.

1 28. (Original) The method of claim 26 wherein the organic acid or addition  
2 salt comprises dodecylbenzenesulfonate.

1 29. (Original) The method of claim 28 wherein the emulsion breaker  
2 comprises dodecylbenzenesulfonic acid.

1 30. (Currently Amended) The method of any one of claims 22-29 wherein  
2 the emulsion breaker is introduced at a rate of from 0.5 to 5 parts by  
3 weight per 100 parts of substratedrill cuttings.

1 31. (Currently Amended) The method of any one of claims 22-29 wherein  
2 the emulsion breaker is introduced at a rate of from 1 to 3 parts by  
3 weight per 100 parts of substratedrill cuttings.

1 32. (Currently Amended) The method of any one of claims 22-29 wherein  
2 the emulsion breaker is admixed at a rate of from 1 to 1.5 parts by  
3 weight per 100 parts of substratedrill cuttings.

1 33. (Original) The method of any one of claims 22-32 wherein the mineral  
2 acid comprises sulfuric, nitric or phosphoric acid, or a combination  
3 thereof.

AMENDED SHEET

- 1 34. (Currently Amended) The method of any one of claims 22-33 wherein  
2 the mineral acid is introduced at a rate of from 1 to 20 parts by weight  
3 per 100 parts of substrateddrill-cuttings.
- 1 35. (Currently Amended) The method of any one of claims 22-33 wherein  
2 the mineral acid is introduced at a rate of from 2 to 13 parts by weight  
3 per 100 parts of substrateddrill-cuttings.
- 1 36. (Currently Amended) The method of any one of claims 22-35 wherein  
2 the proportion of water added to the first reactor with any emulsion  
3 breaker and mineral acid totals from 0 to 40 parts by weight per 100  
4 parts of the substrateddrill-cuttings.
- 1 37. (Original) The method of any one of claims 22-36 wherein the alkaline  
2 earth comprises lime.
- 1 38. (Currently Amended) The method of claim 37 wherein the lime is  
2 introduced in a proportion of from 1 to 16 parts by weight per 100 parts  
3 of the substrateddrill-cuttings.
- 1 39. (Currently Amended) The method of claim 37 wherein the lime is  
2 introduced in a proportion of from 2 to 10 parts by weight per 100 parts  
3 of the substrateddrill-cuttings.
- 1 40. (Original) The method of any one of claims 22-39, further comprising  
2 recovering vapor generated from the first and second reactors,  
3 scrubbing the recovered vapor and exhausting non-condensed gases  
4 from the recovered vapor into the atmosphere.
- 1 41. (Original) A method for treating drill cuttings contaminated with oil,  
2 comprising:  
3 continuously introducing the drill cuttings into an inlet end of a first  
4 reactor comprising at least one rotatable shaft disposed  
5 longitudinally in a housing and a plurality of impellers spaced  
6 along the shaft;

AMENDED CLAIMS

7 continuously introducing from 1 to 3 parts by weight per 100 parts  
8 drill cuttings of dodecylbenzenesulfonic acid into the first  
9 reactor at a first location adjacent the inlet end;  
10 continuously introducing from 2 to 13 parts by weight per 100 parts  
11 drill cuttings of sulfuric acid into the first reactor downstream  
12 from the first location;  
13 rotating the at least one shaft of the first reactor to continuously  
14 maintain high shear conditions in the first reactor and  
15 discharge an acidified intermediate product;  
16 continuously introducing the acidified intermediate product into an  
17 inlet end of a second reactor comprising at least one shaft  
18 disposed longitudinally in a housing and a plurality of  
19 impellers spaced along the shaft;  
20 continuously introducing from 2 to 10 parts by weight per 100 parts  
21 drill cuttings of lime into the second reactor at a location  
22 adjacent the inlet end thereof;  
23 rotating the at least one shaft of the second reactor to maintain high  
24 shear conditions in the second reactor and continuously  
25 discharge a reaction product from the outlet end of the  
26 second reactor, wherein the reaction product contains less  
27 than 3000 ppm oil;  
28 recovering vapor from the first and second reactors;  
29 condensing liquid from the recovered vapor to form an exhaust  
30 stream of uncondensed vapor.

1 42. (Original) The method of claim 41 wherein from 1 to 1.5 parts of  
2 dodecylbenzenesulfonic acid, from 4 to 7 parts of sulfuric acid and  
3 from 3 to 6 parts of lime are introduced per 100 parts drill cuttings.

1 43. (Original) The method of claim 42 wherein from 1 to 20 parts by  
2 weight of water per 100 parts drill cuttings are introduced with the

AMENDED CLAIMS

3 dodecylbenzenesulfonic acid, the sulfuric acid or a combination  
4 thereof.

1 44. Cancelled

1 45. Cancelled

1 46. Cancelled

1 47. Cancelled

1 48. Cancelled

1 49. Cancelled

1 50. Cancelled

1 51. Cancelled

1 52. Cancelled

1 53. Cancelled

1 54. Cancelled

1 55. Cancelled

1 56. Cancelled

1 57. Cancelled

1 58. Cancelled

1 59. Cancelled

1 44. (Replaced) A method for drilling a subterranean well with the  
2 circulation of oil-based mud without discharging oil-contaminated drill  
3 cuttings, comprising:

4 operating a drilling rig including a rotary drill string to drill the well;  
5 circulating oil-based mud through the drill string to remove drill  
6 cuttings from the well;  
7 recovering the drill cuttings from the mud;  
8 treating the drill cuttings according to the method of any one of  
9 claims 1-43.

1 45. (Replaced) The method of any of the previous claims, wherein the  
2 admixture from (a) has an aqueous phase with a pH less than 0.

ABSTRACT

64  
62

- 1 46. (Replaced) The method of any of the previous claims, wherein the  
2 admixture from (a) is preheated.
- 1 47. (Replaced) The method of any of the previous claims, wherein the  
2 substrate comprises oil-based drilling mud.
- 1 48. (Replaced) The method of any of the previous claims, wherein the  
2 substrate comprises drilling mud.
- 1 49. (Replaced) The method of any of the previous claims, wherein the  
2 substrate comprises clay.

AMENDED SHEET

63  
68

**TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES**  
**PCT**  
**INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL**

(artículo 36 y regla 70 del PCT)

|                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                   |                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Referencia del expediente del solicitante<br><b>PER-01/PVT</b>                                                                                                                     | <b>PARA DAR CURSO</b> Ver la notificación de transmisión del Informe de examen preliminar internacional (formulario PCT/IPEA/416) |                                                                    |
| Solicitud Internacional nº<br><b>PCT/US03/06033</b>                                                                                                                                | Fecha de solicitud internacional<br><b>26 de Febrero de 2003</b><br>(26.02.2003)                                                  | Fecha de prioridad<br><b>27 de Febrero de 2002</b><br>(27.02.2002) |
| Clasificación internacional de las patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC<br><b>IPC(7): F28B 7/00, 17/00 y clasificación US: 175/66; 202/91; 34/343; 203/35,37; 588/228</b> |                                                                                                                                   |                                                                    |
| Solicitante<br><b>RACIONAL ENERGY AND ENVIRONMENT COMPANY</b>                                                                                                                      |                                                                                                                                   |                                                                    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |                                                                                                                                                                      |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------------|----|--|-----------|-----|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|--|---------------------------------|---|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|--|----------------------------|-----|--|-----------------------------------------------|-----|--|------------------------------------------------------|
| <p>1. De conformidad con el artículo 36, se transmite al solicitante el presente Informe de examen preliminar internacional preparado por la administración encargada del examen preliminar internacional.</p> <p>2. Este INFORME comprende <u>4</u> hojas, incluyendo la presente hoja de cubierta</p> <p><u>X</u> Este reporte está acompañado de ANEXOS, es decir, hojas de la descripción, de las reivindicaciones y/o de los dibujos las cuales fueron modificadas y que sirven de base al presente Informe y/o de hojas que contienen rectificaciones hechas ante esta administración (ver la regla 70.16 y la instrucción 607 de las Instrucciones administrativas del PCT)</p> <p>Estos anexos comprenden un total de <u>8</u> hojas.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                           |                                                                                                                                                                      |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| <p>3. El presente informe comprende indicaciones relativas a los siguientes puntos:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 5%;">I</td> <td style="width: 10%;"><u>X</u></td> <td>Base del informe</td> </tr> <tr> <td>II</td> <td></td> <td>Prioridad</td> </tr> <tr> <td>III</td> <td><u>X</u></td> <td>Ausencia de formación de opinión en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación industrial</td> </tr> <tr> <td>IV</td> <td></td> <td>Ausencia de unidad de invención</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td><u>X</u></td> <td>Declaración motivada bajo el Artículo 35(2) en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación industrial; citas y explicaciones que apoyan esta declaración</td> </tr> <tr> <td>VI</td> <td></td> <td>Algunos documentos citados</td> </tr> <tr> <td>VII</td> <td></td> <td>Irregularidades en la solicitud internacional</td> </tr> <tr> <td>VII</td> <td></td> <td>Observaciones relativas a la solicitud internacional</td> </tr> </table> |                                                                                                                           | I                                                                                                                                                                    | <u>X</u> | Base del informe | II |  | Prioridad | III | <u>X</u> | Ausencia de formación de opinión en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación industrial | IV |  | Ausencia de unidad de invención | V | <u>X</u> | Declaración motivada bajo el Artículo 35(2) en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación industrial; citas y explicaciones que apoyan esta declaración | VI |  | Algunos documentos citados | VII |  | Irregularidades en la solicitud internacional | VII |  | Observaciones relativas a la solicitud internacional |
| I                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <u>X</u>                                                                                                                  | Base del informe                                                                                                                                                     |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| II                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                           | Prioridad                                                                                                                                                            |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| III                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <u>X</u>                                                                                                                  | Ausencia de formación de opinión en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación industrial                                                               |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| IV                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                           | Ausencia de unidad de invención                                                                                                                                      |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| V                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <u>X</u>                                                                                                                  | Declaración motivada bajo el Artículo 35(2) en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación industrial; citas y explicaciones que apoyan esta declaración |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| VI                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                           | Algunos documentos citados                                                                                                                                           |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| VII                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                           | Irregularidades en la solicitud internacional                                                                                                                        |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| VII                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                           | Observaciones relativas a la solicitud internacional                                                                                                                 |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| Fecha de presentación de la solicitud de examen preliminar internacional<br><br><p style="text-align: center;"><b>26 de Septiembre de 2003 (26.09.03)</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Fecha de terminación del presente informe<br><br><p style="text-align: center;"><b>27 de junio de 2004 (27.06.04)</b></p> |                                                                                                                                                                      |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |
| Nombre y dirección postal de la administración encargada del examen preliminar internacional/US<br><br>Mail Stop PCT, Attn: IPEA/US<br>Comisionado de Patentes<br>Alexandria, Virginia 22313-1450<br><br>Fax: (703)305-3230                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Funcionario autorizado<br><br>John Kreckl<br><br>Tel: (703) 306-4177                                                      |                                                                                                                                                                      |          |                  |    |  |           |     |          |                                                                                                        |    |  |                                 |   |          |                                                                                                                                                                      |    |  |                            |     |  |                                               |     |  |                                                      |

Forma PCT/IPEA/409 (hoja de cubierta) (julio 1998)

**I. Base del Informe**

Respecto a los elementos de la solicitud internacional:\*

- ☐ La solicitud internacional como se presentó originalmente  
☒ la descripción:

páginas 1-24, como se presentaron originalmente  
páginas ninguna, presentadas con la solicitud de examen  
páginas ninguna, presentadas junto con la carta del \_\_\_\_\_.

- ☒ las reivindicaciones:

páginas ninguna, como se presentaron originalmente  
páginas ninguna, como se modificaron (junto con cualquier declaración bajo el artículo 19)  
páginas 25-32, presentadas con la solicitud de examen  
páginas ninguna, presentadas junto con la carta del \_\_\_\_\_.

- ☒ los dibujos:

páginas 1-6, como se presentaron originalmente  
páginas ninguna, presentadas con la solicitud de examen  
páginas ninguna, presentadas junto con la carta del \_\_\_\_\_.

- ☐ la parte de listado de secuencias de la descripción:

páginas \_\_\_\_\_, como se presentaron originalmente  
páginas \_\_\_\_\_, presentadas con la solicitud de examen  
páginas \_\_\_\_\_, presentadas junto con la carta del \_\_\_\_\_.

2. Respecto al lenguaje, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron enviados a la Administración en el lenguaje en que se presentó la solicitud internacional, a menos que se indique otra cosa en este punto.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron enviados a esta Administración en el siguiente lenguaje \_\_\_\_\_ el cual es:

- ☐ el lenguaje de la traducción enviada para propósitos de la búsqueda internacional (bajo Regla 23.1 (b)).  
☐ el lenguaje de la publicación de la solicitud internacional (bajo Regla 48.3(b)).  
☐ el lenguaje de la traducción entregada con propósitos del examen preliminar internacional (bajo Regla 55.2 y/o 55.3).

3. Respecto a cualquier secuencia de nucleótido y/o amino ácidos divulgada en la solicitud internacional, el examen preliminar internacional se llevó a cabo con base en el listado de secuencias:

- ☐ contenido en la solicitud Internacional en forma escrita  
☐ presentado junto con la solicitud internacional en forma legible por computador  
☐ entregado posteriormente a esta Administración en forma legible por computador  
☐ La declaración de que el listado de secuencias posteriormente entregado no va más allá de lo divulgado en la solicitud Internacional originalmente presentada, ha sido entregada.  
☐ La declaración de que la información grabada en la forma legible por computador es idéntica al listado de secuencias escrito que se ha entregado.

4. ☒ Las modificaciones han dado como resultado la cancelación de:

- 70  
63
- ☐ la descripción, páginas ninguna .  
☒ las reivindicaciones, Nos. 50-60  
☐ los dibujos, pág/fig ninguna .

5. ☐ Este reporte ha sido establecido como si (parte de) las modificaciones no se hubieran realizado, ya que éstas han sido consideradas como una ampliación de lo inicialmente divulgado como se indica en la Casilla Suplementaria (Regla 70.2(c)).\*\*

*\* Las hojas de reemplazo que han sido entregadas a la Oficina receptora en respuesta a la invitación bajo el Artículo 14 se refieren en este informe como "originalmente presentadas" y no se anexan a este informe ya que ellas no contienen modificaciones (Regla 70.16 y 70.17).*

*\*\* Cualquier hoja de reemplazo que contenga dichas modificaciones deberá ser referida bajo el punto 1 y anexada a este informe.*

66  
77

**III. Falta de establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicación Industrial**

1. La pregunta de si la invención reivindicada parece ser novedosa, envolver nivel inventivo (ser no-obvia) o ser industrialmente aplicable no ha sido ni será examinada respecto a:

- ☐ la solicitud completa,  
☒ las reivindicaciones Nos. 4, 5, 13-19, 21, 30-40, 44-49

porque:

☐ dicha solicitud internacional, o dicha reivindicación Nos. \_\_\_\_\_ se relacionan con la siguiente materia la cual no requiere de examen preliminar internacional (especificar):

☒ la descripción, reivindicaciones o dibujos (Indicar elementos particulares a continuación) o dichas reivindicaciones Nos. 4, 5, 13-19, 21, 30-40 y 44-49 son tan poco claras que no se pudo formar una opinión significativa (especificar):

Las reivindicaciones 4, 5, 13-19, 21, 30-40 y 44-49 no se examinan porque son reivindicaciones dependientes no redactadas de acuerdo con la segunda y tercera frase de la regla 6.4(a).

☐ las reivindicaciones, o dicha reivindicación Nos. \_\_\_\_\_ se encuentran soportadas tan inadecuadamente por la descripción que no se pudo formar una opinión significativa.

☐ no se ha establecido un reporte de búsqueda para dichas reivindicaciones Nos. \_\_\_\_\_.

2. No se pudo llevar a cabo un examen preliminar internacional significativo debido a la falta del listado de secuencias de aminoácidos y/o nucleótidos para cumplir con el estándar establecido en el Anexo C de las instrucciones administrativas:

☐ la forma escrita no fue presentada o no cumple con el estándar.

☐ la forma leible por computador no fue presentada o no cumple con el estándar.

**V. Declaración motivada según la Regla 66.2(a)(II) en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación Industrial; citas y explicaciones que soportan dicha declaración**

1. Declaración

|                      |                                                     |    |
|----------------------|-----------------------------------------------------|----|
| Novedad (N)          | Reivindicaciones <u>1-3, 6-12, 20, 22-29, 40-43</u> | SI |
|                      | Reivindicaciones _____                              | NO |
| Nivel inventivo (NI) | Reivindicaciones <u>1-3, 6-12, 20, 22-29, 40-43</u> | SI |

42  
67

|                            |                                                     |    |
|----------------------------|-----------------------------------------------------|----|
|                            | Reivindicaciones _____                              | NO |
| Aplicación industrial (AI) | Reivindicaciones <u>1-3, 6-12, 20, 22-29, 40-43</u> | SI |
|                            | Reivindicaciones _____                              | NO |

2. Citas y explicaciones

Las reivindicaciones 1-3, 6-12, 20, 22-29, 40 a 43 cumplen con los criterios establecidos en el artículo 33(2)-(3), porque el arte previo no enseña ni siquiera sugiere el proceso de tratamiento de un sustrato que comprende arcilla contaminada con aceite que incluye las etapas de mezclar bajo alta agitación; mezclar la mezcla con tierras alcalinas bajo condiciones de alto corte en una cantidad efectiva para generar una exoterma para vaporizar aceite y productos de reacción de la misma como se establece en las reivindicaciones 1-3, 6-12, y 20.

Las reivindicaciones 1-3, 6-12, 20, 22-29, 40 a 43 cumplen con los criterios establecidos en el artículo 33(4), y por lo tanto muestran aplicabilidad industrial porque la materia objeto reivindicada puede ser fabricada o utilizada en la industria.

## REIVINDICACIONES

1. (Actualmente modificada) Un método para tratamiento de un sustrato que comprende arcilla contaminada con aceite para eliminación, que comprende:

- (a) Mezclar el sustrato con un ácido mineral concentrado bajo condiciones de alto corte para obtener una mezcla acidificada, ~~calentada que tiene una fase acuosa con un pH menor de 0;~~
- (b) Mezclar la mezcla de (a) con tierra alcalina bajo condiciones de alto corte en una cantidad efectiva para generar una exoterma para evaporar el aceite y los productos de reacción del mismo;
- (c) recuperar un producto de reacción sólido de (b) esencialmente libre de aceite.

2. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 1, que comprende la pulverización del sustrato antes de mezclar en (a).

3. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, que comprende el precalentamiento del sustrato con un rompedor de emulsión orgánico antes de mezclar en (a).

4. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 1, 2 ó 3, en donde el sustrato comprende detritos de perforación.

5. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 4, en donde los detritos de perforación están contaminados con lodo de perforación basado en aceite.

6. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde el rompedor de emulsión comprende un ácido orgánico o una sal de adición.

7. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 6, en donde el ácido orgánico o la sal de adición comprende alquilsulfonato, arilsulfonato, alquilarilsulfonato, aralquilsulfonato, o una combinación

de los mismos.

8. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 7, en donde el rompedor de emulsión comprende ácido alquilsulfónico, ácido arilsulfónico, ácido alquilarilsulfónico, ácido aralquilsulfónico, o una combinación de los mismos.

9. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 6, en donde el ácido orgánico o la sal de adición comprende alquilbencensulfonato acuoso.

10. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 9, en donde el rompedor de emulsión comprende ácido alquilbencensulfónico.

11. (original) El método de conformidad con la reivindicación 6, en donde el ácido orgánico o la sal de adición comprende dodecilbencensulfonato.

12. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 11, en donde el rompedor de emulsión comprende ácido dodecilbencensulfónico.

13. (Original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6 a la 12, en donde el rompedor de emulsión se mezcla en una proporción de 0.5 a 5 partes en peso por 100 partes de sustrato.

14. (Original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el ácido mineral comprende ácido sulfúrico.

15. (Original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el ácido mineral se mezcla en (a) en una proporción de 1 a 20 partes en peso por 100 partes de sustrato.

16. (Original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde una proporción de agua adicionada con el sustrato y el ácido mineral en (a) totaliza de 20 a 40 partes en peso por

70  
25-

100 partes del substrato.

17. (Original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde la tierra alcalina comprende cal.

18. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 17, en donde la cal se mezcla en (b) en una proporción de 1 a 16 partes en peso por 100 partes del substrato.

19. (original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde el mezclado del ácido mineral se efectúa en un primer reactor, y el mezclado en (b) se realiza en un segundo reactor que recibe la mezcla descargada del primer reactor.

20. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde el mezclado del rompedor de emulsión y el ácido mineral se realizan en serie en un primer reactor, y el mezclado en (b) se realiza en un segundo reactor que recibe la mezcla descargada del primer reactor.

21. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 19 ó 20, que adicionalmente comprende recuperar del vapor generado del primer y segundo reactores, condensar vapor recuperado y dejar escapar gases no condensados.

22. (Actualmente modificada) Un método para tratar detritos de perforación contaminados con aceite, caracterizado porque comprende:

introducción continua de detritos de perforación dentro de un extremo de entrada de un primer reactor que comprende al menos un eje giratorio colocado longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;

si los detritos de perforación tienen un contenido de agua menor que 20 por ciento en peso o un contenido de aceite mayor que 30 por ciento en peso, se introduce continuamente un rompedor de emulsión orgánico acuoso

dentro del primer reactor en un primer sitio adyacente al extremo de entrada;

introducción continua de un ácido mineral dentro del primer reactor en un segundo sitio espaciado de un extremo de salida del primer reactor;

rotación del al menos un eje del primer reactor para mantener continuamente condiciones de alto corte en el primer reactor y descargar una mezcla ~~producto~~—intermedio acidificadae;

introducción continua ~~del producto~~ de la mezcla acidificada dentro de un extremo de entrada de un segundo reactor que comprende al menos un eje dispuesto longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;

introducción continua de tierra alcalina dentro del segundo reactor en un sitio adyacente al extremo de entrada del mismo;

rotación del al menos un eje del segundo reactor para mantener condiciones de alto corte en el segundo reactor y descargar continuamente un producto de reacción del extremo de salida del segundo reactor, en donde el producto de reacción está esencialmente libre de aceite.

23. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 22, en donde el rompedor de emulsión comprende un ácido orgánico o una sal de adición.

24. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 22 ó 23, en donde el ácido orgánico o la sal de adición comprende alquilsulfonato, arilsulfonato, alquilarilsulfonato, aralquilsulfonato, o una combinación de los mismos.

25. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 24, en donde el rompedor de emulsión comprende ácido alquilsulfónico, ácido

72  
73

arilsulfónico, ácido alquilarilsulfónico, ácido aralquilsulfónico, o una combinación de los mismos.

26. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 22 ó 23, en donde el ácido orgánico o la sal de adición comprende alquilbencensulfonato acuoso.

27. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 26, en donde el rompedor de emulsión comprende ácido alquilbencensulfónico.

28. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 26, en donde el ácido orgánico o la sal de adición comprende dodecilbencensulfonato.

29. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 28, en donde el rompedor de emulsión comprende ácido dodecilbencensulfónico.

30. (Actualmente modificada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, en donde el rompedor de emulsión se introduce en una proporción de 0.5 a 5 partes en peso por 100 partes de substrato ~~detrites de perforación~~.

31. (Actualmente modificada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, en donde el rompedor de emulsión se introduce en una proporción de 1 a 3 partes en peso por 100 partes de substrato ~~detrites de perforación~~.

32. (Actualmente modificada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, en donde el rompedor de emulsión se mezcla en una proporción de 1 a 1.5 partes en peso por 100 partes de substrato ~~detrites de perforación~~.

33. (Original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 32, en donde el ácido mineral comprende ácido sulfúrico, nítrico o fosfórico, o una combinación de los mismos.

34. (Actualmente modificada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 33, en donde el ácido

mineral se introduce en una proporción de 1 a 20 partes en peso por 100 partes de substrato ~~detrites de perforación~~.

35. (Actualmente modificada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 33, en donde el ácido mineral se introduce en una proporción de 2 a 13 partes en peso por 100 partes de substrato ~~detrites de perforación~~.

36. (Actualmente modificada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 35, en donde la proporción de agua adicionada al primer reactor con un rompedor de emulsión y ácido mineral totaliza de 0 a 40 partes en peso por 100 partes del substrato ~~detrites de perforación~~.

37. (Original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 36, en donde la tierra alcalina comprende cal.

38. (Actualmente modificada) El método de conformidad la reivindicación 37, en donde la cal se introduce en una proporción de 1 a 16 partes en peso por 100 partes del substrato ~~detrites de perforación~~.

39. (Actualmente modificada) El método de conformidad con la reivindicación 37, en donde la cal se introduce en una proporción de 2 a 10 partes en peso por 100 partes del substrato ~~detrites de perforación~~.

40. (Original) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 39, que adicionalmente comprende recuperar vapor generado del primer y segundo reactores, depurar vapor recuperado y dejar escapar a la atmósfera los gases no condensados del vapor recuperado.

41. (original) Un método para tratamiento de detrites de perforación contaminados con aceite, que comprende:

introducción continua de detrites de perforación en un extremo de entrada de un primer reactor que comprende al menos un

eje giratorio colocado longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;

introducción continua de 1 a 3 partes en peso de ácido dodecylbencensulfónico por 100 partes de detritos de perforación dentro del primer reactor en un primer sitio adyacente al extremo de entrada;

introducción continua de 2 a 13 partes en peso de ácido sulfúrico por 100 partes de detritos de perforación dentro del primer reactor corriente abajo de la primera localización;

rotación del al menos un eje del primer reactor para mantener continuamente condiciones de alto corte en el primer reactor y descargar un producto intermediario acidificado;

introducción continua del producto intermediario acidificado dentro de un extremo de entrada de un segundo reactor que comprende al menos un eje colocado longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores a lo largo del eje;

introducción continua de 2 a 10 partes en peso de cal por 100 partes de detritos de perforación dentro del segundo reactor en un sitio adyacente al extremo de entrada del mismo;

rotación del al menos un eje del segundo reactor para mantener condiciones de alto corte en el segundo reactor y descarga continua de un producto de reacción del segundo extremo de salida del segundo reactor, en donde el producto de reacción contiene menos de 3000 ppm de aceite;

recuperación de vapor del primer y segundo reactores;

condensación de líquido del vapor recuperado para formar una corriente de escape de vapor no condensado.

42. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 41, en donde se introducen de 1 a 1.5 partes de ácido dodecilbencensulfónico, de 4 a 7 partes de ácido sulfúrico y de 3 a 6 partes de cal por cien partes de detritos de perforación.

43. (Original) El método de conformidad con la reivindicación 42, en donde se introducen de 1 a 20 partes en peso de agua por 100 partes de detritos de perforación con el ácido dodesilbencensulfónico, el ácido sulfúrico o una combinación de los mismos.

44. Cancelada

45. Cancelada

46. Cancelada

47. Cancelada

48. Cancelada

49. Cancelada

50. Cancelada

51. Cancelada

52. Cancelada

53. Cancelada

54. Cancelada

55. Cancelada

56. cancelada

57. cancelada

58. Cancelada

59. Cancelada

44. (Reemplazada) Un método para perforar un pozo subterráneo con la circulación de lodo basado en aceite sin descargar detritos de perforación contaminados con aceite, que comprende:

operación de un equipo de perforación incluyendo una columna

de perforación giratoria para perforar el pozo;

circulación de lodo basado en aceite a través de la columna de perforación para remover detritos de perforación del pozo;

recuperación de los detritos de perforación del lodo;

tratamiento de los detritos de perforación de conformidad con el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 43.

45. (Reemplazada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 40, en donde la mezcla de (a) tiene una fase acuosa con un pH menor que 0.

46. (Reemplazada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 40, en donde la mezcla de (a) se precalienta.

47. (Reemplazada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el substrato comprende lodo de perforación basado en aceite.

48. (Reemplazada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el substrato comprende lodo de perforación.

49. (Reemplazada) El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el substrato comprende arcilla.

**METODO Y APARATO DE TRATAMIENTO DE DETRITOS DE PERFORACION****CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se relaciona con el tratamiento de detritos de perforación contaminados con aceite para su eliminación ambientalmente aceptable, y más particularmente con el tratamiento secuencial de los detritos de perforación con un desemulsionante orgánico opcional, un agente de acidificación y tierras raras para el propósito de remover con rapidez el aceite de los detritos de perforación para obtener detritos de perforación tratados esencialmente libres de aceite.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los detritos de perforación del petróleo generalmente se consideran como desechos controlados o peligrosos. Como tales, los detritos de perforación pueden eliminarse en dos formas diferentes: (1) tratamiento de descontaminación; o (2) relleno de tierra controlado de desechos peligrosos. Los desechos peligrosos se consideran una amenaza al ambiente debido al riesgo de contaminación de agua superficial y subsuperficial, así como contaminación del aire, interrumpiendo el equilibrio del ecosistema. La eliminación de desechos peligrosos en rellenos de tierra controlados normalmente es la última opción ambiental, dado que el problema solo se transfiere de un lugar a otro y la solución final sólo se pospone para una fecha posterior.

Existen varias tecnologías disponibles para tratar desechos peligrosos por diferentes medios. Todos ellos tienen ventajas y limitaciones dependiendo del tipo de contaminante y la concentración, la matriz en la cual el contaminante se dispersa, y finalmente los lugares en los cuales se generan los detritos y en los que van a eliminarse, que pueden ser los mismos o diferentes. Los costos de manejo y tratamiento, tiempo de proceso, sitios contaminantes tales como áreas ecológicamente protegidas, cuerpos de agua cercanos, residencias humanas, desiertos, etc. y finalmente el tiempo de tratamiento total, son todos factores para elegir la mejor tecnología disponible.

La exploración de petróleo y gas depende de los pozos perforados a diferentes profundidades con diámetros diferentes a través de diferentes estratos geológicos con múltiples manifestaciones litológicas tales como arcilla, roca, arena, minas salinas subterráneas vacías, mantos salinos y freáticos. Las perforaciones requieren un fluido de perforación, también conocido como lodo de perforación, con varias funciones físicas tales como:

- Enfriamiento y lubricación de la broca
- Formación de una torta de filtro para "entubar" temporalmente la perforación del pozo,
- Traslado de los detritos de perforación desde la broca hasta la superficie.
- Evitar la explosión de fluidos de reservas.

82/29

Las piezas sólidas de material cortado por la broca, al avanzar la perforación, se conocen como detritos de perforación. El lodo de perforación es un fluido de compuestos físico-químicos con características reológicas específicas para cubrir todas las necesidades del pozo al encontrarse con las diferentes capas geológicas, profundidades y presión extremada de fluidos naturales. Existen dos tipos principales de lodo:

- Lodo basado en aceite (también conocido como lodo de emulsión inversa).
- Lodo basado en agua.

Sus formulaciones varían de acuerdo con la tecnología de cada proveedor y las características generales de cada pozo en cada campo. Estas formulaciones son generalmente caras, lo cual es razón para recircularlos. Antes de la recirculación, su formulación debe ajustarse para reemplazar pérdida de compuestos durante el proceso. La composición de muchos pozos típicamente incluye los siguientes compuestos:

- Bentonita
- Barita
- Diesel u otro aceite
- Polímeros
- Cloruros de Sodio y de Potasio
- Agua

200

El lodo basado en agua no emplea diesel o aceite pero usa cloruros; la emulsión inversa utiliza más diesel que agua. Tal como aquí se emplea, el término "lodo basado en aceite" también incluye lodos sintéticos que algunas veces se clasifican por separado a pesar de que contienen cantidades apreciables de hidrocarburos, usualmente hidrocarburos refinados en lugar de diesel. Debido a que no contienen aceite difícil de eliminar, el lodo basado en agua se usa algunas veces en lugar de fluidos de perforación basados en aceite, aun cuando los lodos basados en aceite pueden ser más económicos para usar y pueden tener ventajas operativas.

Es importante recordar que, en todos los casos, el lodo es una emulsión física estable, necesariamente con el fin de evitar la separación de sus componentes que tienen diferentes densidades y otras características físicas y eléctricas. El lodo puede ser pegajoso y elástico, como goma, sin perder sus cualidades de fluido. Cuando los detritos de perforación basados en aceite pierden agua, se hacen más pegajosos.

El lodo se inyecta a través del centro de la columna de perforación a la broca y sale a la superficie en el anillo entre la columna de perforación y la perforación del pozo, cumpliendo de esta manera, con las funciones de enfriamiento y lubricación de la broca, entubado del pozo y, finalmente, llevando los detritos de perforación a la superficie. En la

superficie, el lodo se separa de los detritos de perforación para volverse a utilizar, y los detritos de perforación se eliminan, normalmente en rellenos de tierra controlados.

La separación del lodo y de los detritos de perforación no es perfecta dado que los detritos retienen parte del lodo de perforación en concentraciones que varían entre 25 y en exceso de 50 por ciento en peso. Por lo tanto los detritos de perforación pueden considerarse desechos peligrosos, dependiendo de los componentes residuales del lodo y sus concentraciones. Las preocupaciones ambientales demandan que los detritos de perforación que muestran características contaminantes, debido a sus concentraciones de compuestos peligrosos tales como diesel, cloruros, polímeros, etc., sean manejados y procesados cuidadosamente antes de eliminarlos al ambiente. Las tecnologías de técnicas anteriores bien conocidas para el tratamiento de detritos de perforación de emulsión inversa contaminados son:

- Incineración
- Estabilización y encapsulado
- Desorción térmica
- Oxidación química
- Degradación bioquímica
- Rellenos de tierra controlados

Los criterios usados con mayor frecuencia para elegir la

mejor tecnología son:

- Confiabilidad ambiental (riesgo ambiental)
- Requerimientos ambientales específicos, por legislación así como por localización geográfica.
- Limitaciones que se presentan por cada tecnología (confiabilidad del equipo y procesos)
- Costos
- Velocidad de proceso versus velocidad de generación de detritos
- Espacio disponible para tratamiento
- Características del sitio de eliminación final
- Logística

El encapsulado es usado rara vez debido a los altos riesgos que involucra dado que no hay una garantía del 100% de encapsulado tampoco hay una garantía de que el encapsulado durará por un periodo largo de tiempo bajo cualquier ambiente en el sitio de desecho final. Ejemplos de encapsulado se observan en US 4,913,586 de Gabbita; y US,5630,785 de Pridemore y colaboradores.

La degradación química, como en US 5,039,415 de Smith, requiere una supervisión y control constantes durante todo el proceso, y esta opción es muy lenta y podría llevar varios años para el tratamiento en cada caso. El relleno de tierra controlado es cada vez menos atractivo dado que el problema

no se resuelve, y solo cambia el lugar y tiempo para la última resolución.

Ejemplos de un proceso de incineración incluyen US 1,444,794 de Kernan; y US 4,606,283 de DesOrmeaux y colaboradores. La limitación principal para la incineración recae en sus costos operacionales, y el control del proceso es también difícil dado que los intervalos de operación estequiométricamente estrechos son difíciles de mantener cuando, en la práctica, las concentraciones de contaminante son frecuentemente variables. Además, el proceso de incineración requiere de mucha energía porque toda la matriz tiene que calentarse a temperaturas de combustión, muchos constituyentes de la misma tienen coeficientes térmicos altos. Además, la flexibilidad para instalar equipo de incineración en el campo es baja y los costos de logística son altos.

La desorción térmica, como en US 5,228,804 de Balch, 5,272,833 de Prill y colaboradores y/o 5,927,970 de Pate y colaboradores, presenta varias limitaciones, incluyendo baja eficiencia térmica, pobre control del proceso, baja flexibilidad, costos de inversión alto, costo de operación alto, y baja factibilidad para proyectos *in situ*. La eficiencia térmica de la desorción térmica es aún más baja que la incineración dado que el calentamiento de toda la matriz tiene que ser indirecto, creando costos adicionales de

87  
84

inversión, mantenimiento y de operación, con pobre control del proceso. Las características viscoelásticas de los detritos de perforación hacen el procesamiento difícil debido a la tendencia para que los detritos de perforación se adhieran a las paredes y a otras superficies de equipos, reduciendo por lo tanto la transmisión térmica al reducir efectivamente el diámetro interno del tambor con menos productividad y/o calidad. Además, la desorción térmica requiere un tratamiento adicional para los gases recuperados, por condensación u otro medio de tratamiento, incrementando más su costo.

La oxidación química se describe, por ejemplo, en US 5,414,207 de Ritter. En este criterio, cal preacondicionada con un agente de hidrofobicidad se combina con tierra húmeda en una atmósfera inerte y se introduce a un recipiente de descomposición. Entonces se introduce aire a la mezcla para efectuar oxidación y/o hidrólisis de los contaminantes del aceite. El enfoque principal de este criterio es retardar la hidrólisis de la cal hasta después de que la mezcla se ha combinado para favorecer la oxidación/hidrólisis de los contaminantes orgánicos, y como consecuencia el proceso es relativamente lento y no es continuo.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención es el descubrimiento de un método químico de oxidación/desorción y sistema para tratar detritos

de perforación para eliminación ambiental. En donde sea necesario, el proceso pretrata los detritos de perforación con un rompedor de emulsión, seguido por mezclado con un ácido mineral, y después mezcla los detritos acidificados con tierra alcalina, preferentemente bajo condiciones de alto corte. Las etapas del proceso son fuertemente exotérmicas y generan productos gaseosos para remover rápidamente el aceite de los detritos de perforación, por ejemplo, en un tiempo de residencia de aproximadamente 60 - 80 segundos. Por lo tanto la presente invención logra una muy rápida y extensiva remoción de aceite, confiabilidad, eficiencia y bajos costos con mínimo consumo de energía.

En una modalidad, la presente invención proporciona un método particularmente muy apropiado para el tratamiento de un sustrato que comprende arcilla contaminada con aceite para eliminación. El método incluye el mezclado del sustrato con un ácido mineral concentrado bajo condiciones de alto corte para obtener una mezcla acidificada precalentada con una fase acuosa con un pH menor que 0. La mezcla resultante es mezclada con tierra alcalina bajo condiciones de alto corte en una cantidad efectiva para generar una exoterma para vaporizar el aceite y los productos de reacción del mismo. Se recupera un producto de reacción sólido el cual está esencialmente libre de aceite. Si es necesario o se desea, el sustrato puede pulverizarse antes de mezclar con el ácido

mineral. Opcionalmente, el substrato puede pretratarse con un rompedor de emulsión orgánico antes de mezclar con el ácido mineral. El substrato comprende preferentemente detritos de perforación, aunque el método puede usarse también para remover hidrocarburos de una variedad de substratos, particularmente substratos que contienen arcilla. El método es especialmente atractivo para tratar detritos de perforación contaminados con lodo de perforación basado en aceite.

En donde se emplee el rompedor de emulsión en el método, preferentemente es un ácido orgánico o sal de adición, tal como, por ejemplo, sulfonato de alquilo, sulfonato de arilo, sulfonato de alquilarilo, sulfonato de aralquilo, o una combinación de los mismos, con más preferencia, ácido alquilsulfónico, ácido arilsulfónico, ácido alquilarilsulfónico, ácido aralquilsulfónico, o una combinación de los mismos. En una modalidad particularmente preferida, el ácido orgánico o sal de adición comprende sulfonato de alquilbenceno acuoso, por ejemplo, ácido alquilbencensulfónico, y especialmente sulfonato de dodecilbenceno, por ejemplo, ácido dodecilbencensulfónico (DDBSA, por sus siglas en inglés). El rompedor de emulsión se mezcla preferentemente en una proporción de 0.5 a 5 partes en peso por 100 partes de substrato, con más preferencia desde 1 hasta 3 partes, y especialmente desde 1 hasta 1.5 partes.

El ácido mineral es preferentemente ácido sulfúrico. El ácido mineral se mezcla preferentemente en una proporción de 1 a 20 partes en peso por 100 partes de substrato, con más preferencia de 2 a 13 partes en peso, y especialmente de 4 a 7 partes en peso. Si se desea, puede agregarse una proporción de agua con el substrato y ácido mineral en una proporción total desde 20 hasta 40 partes en peso por cien partes del substrato.

La tierra alcalina es preferentemente cal. La cal se mezcla preferentemente en una proporción de 1 a 16 partes en peso por 100 partes del substrato, con más preferencia de 2 a 10 partes, y especialmente desde 3 hasta 6 partes en peso.

El mezclado de ácido mineral se efectúa preferentemente en un primer reactor, y el mezclado de tierra alcalina se realiza en un segundo reactor que recibe la mezcla descargada del primer reactor. La mezcla del rompedor de emulsión y del ácido mineral puede realizarse en serie en un primer reactor. El método incluye preferentemente la recuperación de vapor generado del primer y segundo reactores, condensando el vapor recuperado y dejando escapar gases no condensados.

En otra modalidad, la presente invención proporciona un método para tratar detritos de perforación contaminados con aceite. El método incluye:

- (a) introducción continua de detritos de perforación dentro de un extremo de entrada de un primer reactor que comprende al menos un eje giratorio colocado

- longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;
- (b) si los detritos de perforación tienen un contenido de agua menor que 20 por ciento en peso o un contenido de aceite mayor que 30 por ciento en peso, se introduce continuamente un rompedor de emulsión orgánico acuoso dentro del primer reactor en un primer sitio adyacente al extremo de entrada;
  - (c) introducción continua de un ácido mineral dentro del primer reactor en un segundo sitio espaciado de un extremo de salida del primer reactor;
  - (d) rotación del al menos un eje del primer reactor para mantener continuamente condiciones de alto corte en el primer reactor y descargar un producto intermedio acidificado;
  - (e) introducción continua del producto intermedio acidificado dentro de un extremo de entrada de un segundo reactor que comprende al menos un eje dispuesto longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;
  - (f) introducción continua de tierra alcalina dentro del segundo reactor en un sitio adyacente al extremo de entrada del mismo;
  - (g) rotación del al menos un eje del segundo reactor para mantener condiciones de alto corte en el

segundo reactor y descargar continuamente un producto de reacción del extremo de salida del segundo reactor, en donde el producto de reacción está esencialmente libre de aceite.

La proporción de agua adicionada al primer reactor con cualquier rompedor de emulsión y el ácido mineral preferentemente totaliza de 10 a 40 partes en peso por 100 partes de los detritos de perforación. El método puede incluir también recuperar de vapor generado del primer y segundo reactores, depurar vapor recuperado y dejar escapar a la atmósfera los gases no condensados del vapor recuperado.

En otra modalidad, la presente invención proporciona un método para tratar detritos de perforación contaminados con aceite, el cual comprende:

- (a) introducción continua de detritos de perforación en un extremo de entrada de un primer reactor que comprende al menos un eje giratorio colocado longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;
- (b) introducción continua de 1 a 3 partes en peso ácido dodecilbencensulfónico por 100 partes de detritos de perforación de dentro del primer reactor en un primer sitio adyacente al extremo de entrada;
- (c) introducción continua de 2 a 13 partes en peso ácido sulfúrico por 100 partes de detritos de

perforación de dentro del primer reactor corriente abajo de la primera localización;

- (d) rotación del al menos un eje del primer reactor para mantener continuamente condiciones de alto corte en el primer reactor y descargar un producto intermediario acidificado;
- (e) introducción continua del producto intermediario acidificado dentro de un extremo de entrada de un segundo reactor que comprende al menos un eje colocado longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores a lo largo del eje;
- (f) introducción continua de 2 a 10 partes en peso de cal por 100 partes de detritos de perforación dentro del segundo reactor en un sitio adyacente al extremo de entrada del mismo;
- (g) rotación del al menos un eje del segundo reactor para mantener condiciones de alto corte en el segundo reactor y descarga continua de un producto de reacción del segundo extremo de salida del segundo reactor, en donde el producto de reacción contiene menos de 3000 ppm de aceite;
- (h) recuperación de vapor del primer y segundo reactores;
- (i) condensación de líquido del vapor recuperado para formar una corriente de escape de vapor no condensado.

En una modalidad adicional, la presente invención proporciona un aparato para tratar un sustrato que comprende partículas de arcilla contaminadas con aceite para su eliminación. El aparato incluye un primer medio para mezclar el sustrato con un ácido mineral concentrado bajo condiciones de alto corte para obtener una mezcla acidificada precalentada que tiene una fase acuosa con un pH menor que 0, un segundo medio para mezclar la mezcla del primer medio con tierra alcalina bajo condiciones de alto corte en una cantidad efectiva para generar una exoterma para vaporizar el aceite y los productos de reacción del mismo, y un medio para recuperar un producto de reacción substancialmente sólido de ese tercer medio esencialmente libre de aceite.

En una modalidad adicional, la presente invención proporciona un aparato para tratar detritos de perforación contaminados con aceite. El aparato incluye un medio para introducir continuamente los detritos de perforación dentro de un extremo de entrada de un primer reactor que comprende al menos un eje giratorio dispuesto longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje, un medio para introducir continuamente un rompedor de emulsión acuoso dentro del primer reactor en un primer sitio adyacente al extremo de entrada, un medio para introducir continuamente un ácido mineral dentro del primer reactor en un segundo sitio espaciado de un extremo de salida

del primer reactor, un medio para hacer girar el al menos un eje del primer reactor para mantener continuamente condiciones de alto corte en el primer reactor y descargar un producto intermedio acidificado, un medio para introducir continuamente el producto intermedio acidificado dentro de un extremo de entrada de un segundo reactor que comprende al menos un eje dispuesto longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje, un medio para introducir continuamente tierra alcalina dentro del segundo reactor en un sitio adyacente a la entrada del mismo, y un medio para hacer girar el al menos un eje del segundo reactor para mantener condiciones de alto corte en el segundo reactor para descargar continuamente un producto de reacción del extremo de salida del segundo reactor esencialmente libre de aceite.

En una modalidad alternativa, la presente invención proporciona un aparato para tratar detritos de perforación contaminados con aceite. El aparato incluye un primer reactor que comprende una envuelta longitudinal que tiene una entrada en un primer extremo y una salida en un extremo opuesto, al menos un eje giratorio colocado longitudinalmente en la envuelta, y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del al menos un eje y un segundo reactor que comprende una envuelta longitudinal que tiene una entrada en un primer extremo y una salida en un extremo opuesto, y al menos un eje giratorio dispuesto longitudinalmente en la envuelta, y una

AB  
78

pluralidad de propulsores espaciados a lo largo de al menos un eje. Se provee un primer alimentador de sólidos para introducir continuamente detritos de perforación dentro de la entrada del primer reactor. El aparato incluye un tanque de rompedor de emulsión y una línea del tanque de rompedor de emulsión para introducir continuamente el rompedor de emulsión dentro del primer reactor adyacente a la entrada. Se tiene un tanque de ácido mineral acuoso y una línea del tanque de ácido mineral acuoso para introducir continuamente el ácido mineral dentro del primer reactor corriente abajo del rompedor de emulsión y corriente arriba de la salida. Se provee un vertedero para transferir continuamente producto de reacción de la salida del primer reactor a la entrada del segundo reactor. Se provee un segundo alimentador para introducir continuamente tierra alcalina dentro del segundo reactor adyacente al extremo de entrada. Un tercer alimentador mueve continuamente producto de reacción fuera de la salida del segundo reactor. El aparato adicionalmente incluye un sistema de recolección de vapor para recuperar gases del primero y segundo reactores, un condensador para condensar líquidos de los gases del sistema de recolección de vapor y producir una corriente de gases no condensados, y un puerto de escape para descargar gases no condensados.

El primero y segundo alimentadores de sólidos incluyen preferentemente un tapón de vapor para inhibir el paso de

gases de los respectivos reactores. El tanque de rompedor de emulsión puede incluir una carga de ácido dodecilbencensulfónico. El tanque de ácido mineral puede incluir una carga de ácido sulfúrico. El aparato puede incluir también una línea de agua para introducir agua con el rompedor de emulsión y/o ácido mineral.

Puede proveerse una tolva de tierra alcalina para suministrar tierra alcalina al segundo alimentador. La tolva de tierra alcalina puede incluir una carga de cal.

El aparato preferentemente incluye controladores para dosificar las proporciones de rompedor de emulsión, ácido mineral y cal proporcional a una proporción de introducción de los detritos de perforación.

El condensador puede incluir un intercambiador de calor indirecto para enfriar los gases, o un intercambiador de calor directo para poner en contacto los gases con un medio de absorción líquido.

Otra modalidad de la invención proporciona un sistema para perforar un pozo subterráneo con la circulación de lodo basado en aceite sin descargar detritos de perforación contaminados con aceite. El sistema incluye un equipo de perforación que tiene una columna de perforación para perforar el pozo y un sistema de circulación de lodos para circular lodo basado en aceite y recuperar detritos de perforación, y una unidad de tratamiento de detritos de

23  
700

perforación asociada operativamente con el equipo de perforación para recibir los detritos de perforación recuperados y producir detritos de perforación tratados de bajo contenido de aceite. La unidad de tratamiento comprende preferentemente el aparato antes descrito.

Una modalidad adicional de la invención proporciona un método para perforar un pozo subterráneo con la circulación de lodo basado en aceite sin descargar detritos de perforación contaminados con aceite. El método incluye la operación de un equipo de perforación incluyendo una columna de perforación giratoria para perforar el pozo, circular lodo basado en aceite a través de la columna de perforación para remover los detritos de perforación del pozo, recuperar los detritos de perforación del lodo, y tratar los detritos de perforación de conformidad con el método descrito anteriormente.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

La figura 1 es un esquema que muestra las fases de aceite, agua y sólido en un lodo de perforación basado en aceite.

La figura 2 es un esquema que muestra las fases de la figura 1 al finalizar el rompimiento de la emulsión.

La figura 3 es un diagrama de proceso para el tratamiento de detritos de perforación basados en aceite de conformidad con una modalidad de la invención.

La figura 4 es un esquema de la vista general del aparato de conformidad con una modalidad, mostrando el equipo principal.

La figura 5A muestra una vista en perspectiva de una de las envueltas de reactor de conformidad con una modalidad.

La figura 5B muestra esquemáticamente el patrón de flujo horizontal dentro de la envuelta de reactor de la figura 5A.

La figura 5C muestra los patrones de flujo vertical dentro de la envuelta de reactor de la figura 5B.

La figura 6A muestra una elevación del equipo de conformidad con una modalidad de la presente invención.

La figura 6B muestra un plano para el equipo de conformidad con otra modalidad de la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las etapas del proceso aplicadas en esta invención son el mezclado secuencial del substrato contaminado con aceite, con ácido mineral y con tierra alcalina. La adición del ácido mineral condiciona químicamente al substrato para el tratamiento con la tierra alcalina y puede iniciar también reacciones exotérmicas para precalentar el substrato y ayudar a separar compuestos volátiles. La tierra alcalina completa una transformación fisicoquímica del substrato e inicia adicionalmente reacciones químicas con el substrato, el ácido mineral (como reactante y/o catalizador) y los hidrocarburos, que son extremadamente exotérmicos, para ayudar a vaporizar

los productos de reacción y otros constituyentes volátiles. La presencia de agua en la mezcla facilita la reacción química y ayuda en la vaporización en una forma análoga a la destilación de hidrocarburos con vapor. Los hidrocarburos reaccionan en la mezcla sólido/líquido y/o en la fase vapor para formar hidrocarburos de menor peso molecular, oxigenados y/o derivados de ácido mineral, por ejemplo, sulfonato. El calcio y el ácido mineral, por ejemplo, ácido sulfúrico, puede reaccionar para estabilizar productos de reacción sólidos, por ejemplo, sulfatos de calcio, para ayudar a estabilizar el producto de reacción resultante sólido esencialmente libre de aceite.

El lodo de perforación es una emulsión estable que comprende varios productos químicos que realizan varias funciones diferentes para la perforación de un pozo, tal como un entubado temporal por la formación de una torta de filtro, la lubricación y enfriamiento de la broca, así como remoción de detritos del fondo de la perforación del pozo. La densidad del pozo puede variar en cualquier cantidad entre 900 g/l a 5 kg/l; todos los constituyentes deben permanecer en suspensión en todo momento durante la operación. Durante las condiciones normales de perforación subsuperficial y en la superficie, el lodo de perforación y los detritos de los varios substratos geológicos son recibidos para separarse del lodo. Los detritos de perforación pueden estar limpios mientras estén

presentes en la formación, pero en la broca y cuando se transportan hacia la superficie, los detritos se contaminan con los constituyentes del lodo. En la separación superficial del lodo de los detritos de perforación, el lodo se recupera para su reutilización posterior y los detritos de perforación deben eliminarse.

La separación de los detritos del lodo no es perfecta, así que parte del lodo permanece en los detritos, íntimamente mezclados, emulsionados y con altas concentraciones de los productos viscosos, haciendo que los detritos sean un producto viscoelástico. En los mismos detritos, los productos químicos son reunidos como contaminantes, formando una matriz pegajosa, la cual es difícil de manejar y procesar para la descontaminación. Por lo tanto los detritos de perforación presentan un problema tecnológico muy particular para su tratamiento dado que la cobertura protectora sobre las partículas de los detritos impide la penetración de reactivos de tratamiento. Estos residuos no son líquidos, sino dispersiones sólido-líquido muy estables. La fase sólida es coloidal con propiedades tixotrópicas. La fase líquida es aceite/agua.

Aunque la presente invención se describe aquí con referencia específica a detritos de perforación como un ejemplo, y especialmente los detritos de perforación obtenidos de las operaciones con lodos de perforación basados

en aceite, también pueden tratarse otros desechos peligrosos usando la presente metodología y aparato, especialmente desechos que contienen arcilla. Los detritos de perforación contienen grandes cantidades de arcilla debido al contenido normalmente alto de este material en los depósitos de aceite y otros estratos. Existe también una amplio rango de aplicaciones para la arcilla a nivel industrial, tal como en cerámica, papel, fluidos de perforación, y ciertos tipos de aceites lubricantes. Además, se usa en insecticidas, adhesivos, ungüentos hule y plásticos así como en catalizadores o como soportes de catalizadores.

La presente invención utiliza oxidación química y/o volatilización de contaminantes para reducir niveles de contaminantes por debajo de los requeridos para eliminación ambiental segura. El aparato se diseña de tal manera que el proceso puede llevarse a cabo en una forma automatizada, continuamente, confiablemente y eficientemente. Hay un uso de energía mínimo por unidad de peso tratado de detritos de perforación. Enseguida del tratamiento de conformidad con la presente invención, los detritos de perforación u otro tipo de desechos peligrosos son susceptibles de eliminarse en cualquier relleno de tierra como cualquier otro residuo industrial no tóxico, no peligroso.

Los detritos de perforación basados en aceite contaminados están en forma de una emulsión estable que debe

109  
JST

romperse antes de intentar el tratamiento químico de los detritos de perforación. La ruptura de la matriz de los detritos de perforación basados en aceite es un proceso físico químico que consiste en dividir y separar cada uno de los componentes, produciendo invariablemente dos fases líquidas, una fase orgánica (aceite) y una fase inorgánica (acuosa), así como una fase sólida. La fase orgánica se forma por modificación de la polaridad de cada una de las dos fases en un medio acuoso mediante la adición de un ácido u otro rompedor de emulsión, el cual puede mejorarse por la adición de calor o agitación, o ambos.

Un rompedor de emulsión es un compuesto ácido y polivalente que es capaz de destruir o "romper" una emulsión de agua en aceite. Algunas emulsiones asociadas con detritos de perforación pueden romperse fácilmente por medio de un ácido fuerte, particularmente en donde los detritos de perforación tengan un contenido de agua relativamente alto (>20 por ciento), bajo contenido de aceite (<30 por ciento), y están generalmente libres de grandes aglutinados o bolas de sólidos. Otras emulsiones que tienen un menor contenido de agua o un alto contenido de aceite, o que presentan aglutinación de sólidos, no se rompen con facilidad por el ácido mineral por sí solo y requieren de un rompedor de emulsión adicional. Los ácidos alquilaromáticos sulfónicos, por ejemplo, especialmente ácido dodecylbencenosulfónico

(DDBSA, por sus siglas en inglés), son materiales que cambian la polaridad de la solución y ciertas propiedades físicas tales como viscosidad y tensión superficial interfacial, sin alterar significativamente las propiedades químicas junto con el pH. Estos compuestos pueden usarse en pequeñas dosificaciones y preferentemente son biodegradables o químicamente oxidables sin residuo tóxico para usarse en proyectos ambientales. En la presente invención, el rompedor de emulsión es preferentemente una molécula o ión anfifílico, significando que una parte de la molécula es hidrofóbica (repelente al agua) y otra es hidrofílica (atrae al agua). La porción hidrofóbica (cola) es normalmente una cadena hidrocarbonada, especialmente una de 12 o más átomos de carbono. La porción hidrofílica (cabeza) es iónica o polar (cadena de oxietileno,  $-NH_2$ ,  $-SO_2OH$ , etc.). En la solución, el rompedor de emulsión tiende a concentrarse en la interfase de agua/aceite, en donde la cabeza hidrofílica puede hidratarse con agua, y las colas hidrofóbicas son atraídas a las moléculas de aceite.

Las figura 1-2 muestran un esquema de la ruptura de la emulsión de un residuo contaminante. La figura 1 representa partículas de detritos de perforación P concentradas en gotitas acuosas W en una fase continua de aceite O. La figura 2 muestra el sistema de la figura 1 siguiendo con el desemulsionamiento, con una fase continua de aceite O y una

fase acuosa generalmente continua W conteniendo las partículas P. Algunas de las partículas de detritos de perforación P pueden presentarse en la fase ólea O antes del desemulsionamiento, pero se asocian más comúnmente con la fase acuosa W, especialmente seguida por el desemulsionamiento.

El desemulsionamiento puede realizarse en dos formas diferentes, *in situ*, en un reactor o *ex situ*, antes de alimentar los detritos de perforación al reactor, tal como un espacio abierto en el sitio de perforación o en un sitio alejado; los principios son los mismos y dependen más de las propiedades del desemulsionante. Debido a las características específicas de cada compuesto (detritos de perforación así como lodo), se requieren diferentes tratamientos de tal manera que es imposible la generalización del tratamiento. Algunas de las variables a controlar con el objeto de romper la emulsión son las siguientes:

1. Tipo y cantidad de desemulsionante
2. pH de la mezcla
3. Cantidad de vehículo de transferencia (por ejemplo agua)
4. Tiempo de homogeneización
5. Tiempo de residencia
6. Temperatura de la mezcla

La efectividad de la técnica también depende de las

características de la matriz contaminada de los detritos,  
tales como:

1. Permeabilidad
2. Porosidad
3. Homogeneidad del medio
4. Textura
5. Mineralogía

A pesar de que la temperatura de la mezcla es un factor importante para romper la fase orgánica, existen desemulsionantes, tales como alquilbencensulfonatos, preferentemente en forma ácida, es decir, ácido alquilbencensulfónicos tales como ácido dodecilbencensulfónico (DDBSA, por sus siglas en inglés), que trabajan a temperatura ambiente, facilitando el tratamiento y salvaguardando la operación, eliminando la necesidad de calentar y por lo mismo disminuyendo los costos. Pueden usarse ventajosamente ácidos alquilbencensulfónicos tanto lineales como ramificados.

La idea con la adición del desemulsionante es efectuar la ruptura de la emulsión de manera esencialmente completa sin usar más desemulsionante que el necesario. El desemulsionante en exceso requerirá tierra alcalina adicional, como se describe más adelante, y afecta adversamente la economía del proceso. En la mayoría de las aplicaciones, la proporción del rompedor de emulsión empleado

estará en el intervalo entre 0.5 a 5 partes en peso por 100 partes de sustrato (pph), preferentemente de 1 a 3 pph, y especialmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.5 pph. El pH del detrito de perforación bruto afectará también la cantidad de DDBSA empleada. Por ejemplo, si el pH es relativamente bajo (a decir 9), la cantidad óptima de DDBSA puede ser de 1 pph, pero si el pH de la matriz es relativamente alto (a decir 13), el óptimo podría ser 1.5 pph.

El rompedor de emulsión puede adicionarse como un líquido o sólido puro, pero es más conveniente usar un líquido. Dependiendo de su estado físico a temperatura ambiente, el rompedor de emulsión puede necesitar licuarse por calentamiento y/o por dilución con agua u otro solvente. En esta forma, el agua necesaria en el proceso puede agregarse convenientemente con el rompedor de emulsión, en cantidades descritas más adelante. Por ejemplo, el rompedor de emulsión puede aplicarse a los detritos de perforación brutos de una solución acuosa conteniendo típicamente de 5 a 10 por ciento en peso del DDBSA.

Tal como se mencionó, la invención es particularmente aplicable a desechos peligrosos que contienen arcilla. Cuando la arcilla hace contacto con los compuestos orgánicos y agua, su comportamiento físico-químico se altera, ocasionando frecuentemente resultados impredecibles. Estos cambios se reflejan en la formulación de dispersiones extremadamente

estables, las cuales se hacen más estables cuando están en agua o en tierra, en donde pueden encontrarse los compuestos químicos, que forman iones en solución acuosa.

El peptizado del constituyente de arcilla es detritos de perforación basados en aceite es un proceso físico-químico en el cual se induce a la expansión de la arcilla por medio del ácido mineral y/o cal, por ejemplo, aumentando su volumen para facilitar la desintegración o dispersión de partículas aglomeradas. Este proceso puede facilitarse por el tratamiento inicial con DDBSA, especialmente cuando la matriz de detritos de perforación es muy pegajosa, como en las mezclas de alto contenido de aceite/bajo contenido de agua, y el tratamiento subsiguiente con ácido mineral y tierra alcalina es eficiente y económico, sin comprometer el ambiente. El peptizado es un proceso físico que no rompe las moléculas y no floclula los componentes de la mezcla. En este proceso, se evitan preferentemente las sales de cromo, manganeso y hierro. Con la acidificación, además de desestabilizar las partículas de arcilla aglomeradas, la fase sólida se activa para desarrollar sus propiedades coloidales y efectúa el peptizado que tiene lugar en un grado aún mayor al mezclarse con la cal.

La idea con la adición de ácido mineral es efectuar una remoción de aceite esencialmente completa sin usar más ácido que el necesario. Debe usarse suficiente ácido para completar

la ruptura de la emulsión, para pretratar la arcilla para la reacción con cal, y para obtener el calor de reacción (principalmente con la cal) que es necesario para la volatilización del aceite. Puede haber algún consumo del ácido mineral por la reacción con tierra alcalina y constituyentes metálicos que ocurre en los detritos de perforación, especialmente en donde se emplea lodo de perforación con pH alto. El pH de la fase acuosa de la mezcla resultante deberá ser preferentemente menos de 0. Por otro lado, el ácido en exceso puede requerir cal adicional, como se describe más adelante, afectando adversamente la economía del proceso. El ácido mineral puede diluirse con agua para lograr el resultado deseado, pero se usa preferentemente con una fuerza concentrada o sin diluir. La dosificación de ácido mineral usada en este proceso es preferentemente de 1 a 20 pph, con más preferencia de 2 a 13 pph, y especialmente de 4 a 7 pph. Los ácidos minerales adecuados incluyen, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, y similares. También pueden usarse combinaciones de ácidos minerales, por ejemplo, una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico. Se prefiere particularmente el ácido sulfúrico.

Debido a las temperaturas generadas por la naturaleza exotérmica de la adición de ácido al substrato de arcilla-aceite, así como la adición subsiguiente de tierra alcalina, la mayor parte del agua presente en los detritos de

perforación y adicionada con rompedor de emulsión y/o ácido mineral se evaporará. Si se adiciona mucha agua con el rompedor de emulsión y/o ácido mineral, tomando en cuenta el agua presente en los detritos de perforación, la temperatura de reacción puede suprimirse hasta el punto en el que la volatilización puede afectarse adversamente, y el producto contendrá un alto nivel indeseable de humedad y/o hidrocarburos sin reaccionar. Por otro lado, si se adiciona muy poca agua, la emulsión puede que no rompa adecuadamente, el tratamiento de ácido mineral puede no ser efectivo, las reacciones de tierra alcalina pueden no estar adecuadamente promovidas y/o el producto de tratamiento estará muy seco y ocasionará polvo. Como tema práctico, la cantidad de agua adicionada con el rompedor de emulsión, por ejemplo, puede ajustarse hasta que se obtiene el grado de hidratación deseado de los detritos de perforación tratados; si el producto es muy polvoriento, se agrega agua adicional; si es muy húmedo, se agrega menos agua. El agua se adiciona preferentemente con el rompedor de emulsión y/o el ácido mineral, pero puede agregarse también de forma separada. La proporción de agua en los detritos de perforación seguida de la adición del rompedor de emulsión está preferentemente en el intervalo de 20 a 40 pph aproximadamente.

El acondicionamiento del material se refiere al contenido máximo de humedad al final del proceso, o producto

terminado, preferentemente no menos de 3 por ciento en peso de tal manera que se facilita su manejo y disposición final. El acondicionamiento del producto terminado es también parte de la invención dado que el producto inicial tiene un contenido de humedad relativamente mayor y el producto terminado es un polvo seco fácilmente manejable, permitiendo su transporte y eliminación final sin agua como un residuo significativo. La gravedad específica de detritos de perforación típicos basados en aceite se transforma, por ejemplo, de 2.2 en la entrada hasta 1.2 - 1.2 en los detritos tratados. En el presente proceso el contenido de agua de los sólidos tratados puede controlarse para evitar la generación de polvo manteniendo al mismo tiempo un contenido de agua menor y evitando la necesidad de cualquier procesamiento de postratamiento tal como rociar agua/surfactante sobre los sólidos tratados como se requiere en algunos procesos de técnicas anteriores.

En general, el objetivo de la etapa de adición de tierra alcalina seguida por las etapas de desemulsionamiento y adición de ácido mineral es para desintoxicar desecho o material saturado con hidrocarburo mediante reacciones exotérmicas, incluyendo oxidación, que volatiliza y evapora los constituyentes hidrocarbonados. Por ejemplo, los componentes orgánicos pueden convertirse generalmente en oxigenados volátiles o evaporables tales como alcoholes,

cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, dióxido de carbono, y agua. Los compuestos orgánicos de bajo peso molecular son removidos en la presente invención por un proceso que es esencialmente destilación con vapor de los sólidos de detritos de perforación, debido al calor generado por las reacciones exotérmicas de adición de ácido-cal. Debido a la presencia de ácido sulfúrico (o de otro ácido mineral), también se forman sulfonatos volátiles, y las reacciones de oxigenación pueden catalizarse. Puede proporcionarse calentamiento adicional para facilitar la evaporación/reacción mediante el calentamiento externo de los recipientes de reactor, por ejemplo, por enchaquetado con vapor, y/o por precalentamiento de los detritos de perforación y/o aditamentos de ácido/cal, aunque normalmente es suficiente llevar a cabo el proceso en recipientes aislados o adiabáticos con tiempos de residencia cortos para minimizar pérdidas relativas de calor.

Las reacciones de oxidación-reducción ocurren en pares, es decir, un compuesto se oxida al mismo tiempo que otro se reduce. En la oxidación química para el tratamiento de desechos peligrosos, se adiciona un agente oxidante para oxidar los desechos los cuales, a su vez, funcionan como agentes reductores. En una modalidad de la presente invención el ácido orgánico y especialmente el ácido orgánico pueden funcionar como agentes oxidantes para oxigenar los

hidrocarburos en la matriz de detritos de perforación o en los vapores recuperados de la misma. Los agentes oxidantes son no específicos y pueden reaccionar con cualquier otro agente reductor presente en el material de desecho. La oxidación química del material orgánico se facilita por el aumento de la temperatura como resultado de la reacción exotérmica entre la tierra alcalina y el ácido, así como el calor de dilución del ácido y cal en la humedad presente en la matriz de detritos de perforación. Si existen grandes cantidades de moléculas orgánicas en los desechos, entonces se requieren correspondientemente grandes cantidades de agentes oxidantes para la oxidación química. Por esta razón, la determinación inicial de hidrocarburos es conveniente con el objeto de conocer la concentración inicial de los mismos. El objetivo es agregar el ácido y la cal en las cantidades requeridas de tal manera que el costo del proceso se minimiza tanto como es posible, aunque como cuestión práctica normalmente se emplea algún exceso de los reactantes para asegurar la remoción esencialmente completa de los hidrocarburos. Para detritos de perforación típicos basados en aceite, se usa de 1 a 16 pph, preferentemente de 2 a 10 pph, y especialmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 pph de tierra alcalina, preferentemente cal.

La figura 3 muestra un diagrama del proceso de tratamiento para detritos de perforación basados en aceite,

111  
46

indicando las etapas diferentes del proceso, incluyendo la adición de los tres diferentes reactivos, usando los principios previamente mencionados para las tres funciones. El proceso comienza con la adición de los detritos de perforación 10 al reactor 12, así como DDBSA 14 y ácido sulfúrico 16 en cantidades especificadas y se hacen reaccionar instantáneamente en el reactor 12, el cual puede estar aislado o calentado eléctricamente o por enchaquetado con vapor u otro fluido de transferencia de calor. Enseguida, los detritos de perforación tratados parcialmente del reactor 12 se introducen en el reactor 18, el cual puede estar aislado también y/o calentado, en donde se agrega una cantidad específica de cal 20, completando así el proceso. Los detritos de perforación 22 son descargados del reactor 16 y pueden llevarse a su eliminación final. Las reacciones químicas que tienen lugar son exotérmicas de tal manera que los subproductos son principalmente compuestos orgánicos oxigenados y gases de agua. Estos gases pasan a través de un sistema de recolección de vapor y condensador 24, y se ventean los gases no condensados 26. Si se desea, el condensado 28 de la recolección/condensación de vapor 24 puede separarse en aceite 30 y agua 32 y la fase acuosa usada para diluir el DDBSA 14 y/o ácido sulfúrico 16 como sea necesario para proveer un control para el contenido de humedad en los detritos de perforación 22.

112  
112.

La figura 4 muestra el proceso y el equipo principal involucrado en la invención. Los detritos se alimentan del vertedero de detritos 100 en donde fluyen por gravedad al alimentador de dosificación de detritos 102 para después descargarse por gravedad a un transportador de arrastre inclinado 104 con el objeto de alcanzar el altura requerida para descargar por gravedad en el primer reactor 106, preferentemente vía un tapón de vapor (no mostrado) para inhibir la entrada de aire dentro del reactor 106. En el reactor 106, el DDBSA se adiciona del tanque de almacenamiento 108 y el ácido sulfúrico se agrega del tanque de almacenamiento 110. Estos reactivos se alimentan a través de las bombas de dosificación automática 112 y 114, respectivamente, en proporción a la cantidad de los detritos de perforación cuantificados.

Dentro del reactor 106, la cobertura pegajosa de la matriz de los detritos de perforación se rompe por el DDBSA, exponiendo los componentes de los detritos a la acidificación subsiguiente, lo cual también ocurre continuamente en el reactor 106. El diseño del reactor 106 ayuda a inhibir la adherencia de los detritos de perforación a las paredes y partes móviles, aunque no existe un detrimento serio por la acumulación de tales sólidos y quizá algún efecto aislante. Esto se logra por medio de aleaciones metálicas así como por altas velocidades tangenciales de las partes móviles 106 del

reactor y de los detritos de perforación. Una vez que se rompe la matriz y se han acidificado las arcillas, la matriz modificada es descargada por gravedad a través del vertedero 116 en el segundo reactor 118.

Dentro del reactor 118, se agrega cal de la tolva de alimentación 119, dosificándola a través del alimentador 120. La cal puede adquirirse comercialmente y reacciona sinérgicamente con los ácidos adicionados al reactor 106 y los compuestos orgánicos que están presentes. Los detritos descontaminados son vaciados sobre la banda transportadora inclinada 124 y descargados por gravedad en los camiones de volteo 126. La remoción de gases de las reacciones químicas puede facilitarse por el ventilador de corriente de aire inducida 128, y los vapores son impulsados a través de la columna de condensación 130. Los gases no condensados (principalmente vapor de agua y  $\text{CO}_2$ ) son dispersados en la atmósfera. La columna de condensación 130 puede ser un intercambiador de calor indirecto que enfría los gases para formar condensado. Alternativamente, la columna de condensación 130 puede emplear un absorbente tal como una solución cáustica o de amina comercialmente disponible e intercambio de calor directo por contacto de los gases con el absorbente de circulación enfriado. Puede usarse una bomba de circulación de refrigerante 132, un intercambiador de calor 134 y un tambor de recolección/sedimentación 136 para

facilitar la condensación de vapor. Puede removerse periódicamente o continuamente líquido inmiscible acumulado tal como aceite y/o sólidos del tambor 136. El intercambiador de calor 134 puede enfriarse por aire o agua u otro medio de enfriamiento convencional.

La figura 5A muestra una vista en perspectiva de una envuelta para reactor 200 la cual puede usarse para cualquiera de los reactores 106, 118, los cuales pueden tener las mismas dimensiones y construcción generales. Las figuras 5B y 5C, respectivamente muestra una vista de planta esquemática del movimiento del material en el reactor 200, y una elevación esquemática del movimiento de material en el reactor 200. El reactor 200 incluye una envuelta 202, una abertura de entrada 204 en una superficie superior en un extremo del reactor 200; y una abertura de descarga 206 en una superficie inferior en el otro extremo del reactor 200. Un par de ejes 208 están alineados longitudinalmente en la envuelta 202 y pueden girar en direcciones opuestas o complementarias. Una pluralidad de propulsores 210 en forma de clavijas se colocan a lo largo de la longitud de los ejes 208. Las flechas en las figuras 5B y 5C muestran la dirección horizontal y vertical del movimiento de los materiales, tal como se dosifican, incluyendo los detritos de perforación basados en aceite y los tres reactivos. Si se desea, pueden colocarse deflectores (no mostrados) entre los propulsores

adyacentes 210. El diseño interno y materiales de construcción para los reactores tiene que ser tal que resista los ambientes extremos de pH en el proceso, por ejemplo aleación de acero inoxidable. Asimismo, los detritos de perforación y los reactivos siguen preferentemente tres movimientos diferentes simultáneamente:

- a) Movimiento circular en el plano vertical.
- b) Movimiento lineal-transversal (tipo U).
- c) Movimiento lineal longitudinal a lo largo de los reactores, permitiendo que los volúmenes y velocidades de entrada y de salida sean los mismos.

La velocidad de los materiales, así como los materiales de construcción usados para la manufactura de los reactores 106, 118, evitan que la matriz viscoelástica se adhiera a las paredes del reactor 106. La velocidad de movimiento en la punta de los propulsores 210 deberá ser idealmente al menos de 4 metros por segundo en la rotación y de 0.2 metros por segundo en la traslación en ambas direcciones (U y lineal). Como ejemplo para un reactor que trata 30 toneladas métricas por hora de detritos de perforación ( $15 \text{ m}^3/\text{h}$ ), los reactores 106, 118 tienen cada uno ejes paralelos dobles de aproximadamente 3.66 metros (12 pies) de largo con 74 paletas por eje y un diámetro de 457.2 mm (18 pulgadas). El tiempo de reacción total (de residencia) preferentemente no excede los 60 - 80 segundos dentro de los dos reactores (30 - 40 segundos por cada reactor).

El proceso de reacción requiere de agitación vigorosa. La energía para la agitación deseablemente no excede de 1.5 hp por cada tonelada métrica de matriz tratada por hora. Por ejemplo, para tratar 30 toneladas métricas por hora de detritos de perforación contaminados, la energía total requerida deberá ser de 45 hp o menos. Este proceso tiene lugar a presión ligeramente mayor o preferentemente ligeramente menor que la atmosférica, por lo tanto, no se requiere un recipiente a presión. Los materiales de construcción de los internos del reactor 200 son preferentemente aleación de acero inoxidable con alto contenido de níquel que es resistente a la corrosión a los pH extremos y las temperaturas experimentadas.

Existen algunas aplicaciones en las que la zona de recepción disponible para tratar detritos de perforación contaminados es muy limitada, tal como en plataformas marinas en donde las condiciones demandan zonas de recepción mínimas. Bajo estas circunstancias, en las que se pueden adaptar los reactor a diferentes posiciones; desde la horizontal podrían colocarse en la posición vertical con las mismas condiciones operacionales como cuando se instalan en la posición horizontal. En la figura 6A se puede observar un diseño horizontal típico para el tratamiento basado en tierra, mientras que en la figura 6B se observa un diseño vertical más típico para plataformas marinas u otras aplicaciones en

112  
722

las que el tamaño de la zona de recepción es crítico. En la figura 6B, por ejemplo, el segundo reactor 118 se localiza directamente debajo del primer reactor 106.

Los alimentadores de sólidos 142, 144, 146 en la figura 6B son preferentemente alimentadores giratorios para inhibir la entrada de aire dentro de los reactores 106, 118, los cuales podrían de otra manera tender a reducir la temperatura del reactor. Alternativamente, puede usarse un regulador desplazado por resorte (no mostrado) para inhibir la entrada de aire al sistema.

El equipo puede instalarse permanentemente o en unidades o módulos portátiles para aplicaciones temporales. Además de los reactores, se necesitan otros equipos periféricos o secundarios para el manejo y dosificación de los materiales manejados. Este equipo incluye, tolvas, tanques, dosificadores de alimentación bombas y transportadores de diferentes tipos. El proceso es continuo con el fin de lograr la máxima eficiencia del equipo, menos consumo de energía y menores costos de producción. El proceso es automático para asegurar consistencia y control unitario del proceso.

#### EJEMPLO

Se lleva a cabo una prueba del proceso y del aparato para tratar detritos de perforación contaminados con lodo de perforación basado en aceite. Los detritos tienen una gravedad específica de 1.7, un contenido de sólidos de 59 por

✓23  
118

ciento en peso, un contenido de hidrocarburos de 14 por ciento en peso, un contenido de agua de 37 por ciento en peso, y un pH de 13. Los detritos se suministran a temperatura ambiente y se procesan continuamente a una velocidad de 22 toneladas métricas por hora (361 kg/min) en una serie de dos reactores, cada uno con ejes paralelos dobles de aproximadamente 4 metros de longitud con 74 paletas por eje y 0.5 metros de diámetro y una velocidad de rotación de al menos 4 m/s. El tiempo de residencia promedio de los detritos en cada reactor es de aproximadamente 40 segundos. Se adiciona ácido sulfúrico concentrado (98 - 99 por ciento en peso) continuamente cerca del primer reactor a 26 kg/min, y la temperatura en el primer reactor es de 110°C cerca de la salida. Se adiciona continuamente cal cerca de la entrada del segundo reactor a 25 kg/min, y la temperatura de salida del segundo reactor es de 100°C. Después de establecer un estado estable de operación, los detritos de perforación se obtienen de la descarga de sólidos a una velocidad de 261 kg/min y tienen un contenido de sólidos de 87.77 por ciento en peso, un contenido de hidrocarburos de 2300 ppm, un contenido de agua de 12 por ciento en peso, y están en forma de un polvo que no se espolvorea. El vapor se recupera del primer y segundo reactores usando un ventilador de corriente de aire inducido a una velocidad de 157 kg/min, que comprende 14.7 por ciento en peso de hidrocarburos, 18.8 por ciento en peso

de hidrocarburos oxigenados, y 66.5 por ciento en peso de vapor. El vapor es enfriado para condensar y recuperar 6.9 kg/min de hidrocarburo y 38.9 kg/min de agua; se ventean 111.2 kg/min de vapor.

✓ 25/20

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para tratamiento de un sustrato que comprende arcilla contaminada con aceite para eliminación, caracterizado porque comprende:

- (a) mezclado del sustrato con un ácido mineral concentrado bajo condiciones de alto corte para obtener una mezcla acidificada;
- (b) mezclado de la mezcla de (a) con tierra alcalina bajo condiciones de alto corte en una cantidad efectiva para generar una exoterma para evaporar el aceite y los productos de reacción del mismo;
- (c) recuperar un producto de reacción sólido de (b) esencialmente libre de aceite.

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende la pulverización del sustrato antes de mezclar en (a).

3. El método de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque comprende el precalentamiento del sustrato con un rompedor de emulsión orgánico antes de mezclar en (a).

4. El método de conformidad con la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el sustrato comprende detritos de perforación.

5. El método de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque los detritos de perforación están contaminados con lodo de perforación basado en aceite.

126/21

6. El método de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque el rompedor de emulsión comprende un ácido orgánico o una sal de adición.

7. El método de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido orgánico o la sal de adición comprende alquilsulfonato, arilsulfonato, alquilarilsulfonato, aralquilsulfonato, o una combinación de los mismos.

8. El método de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque el rompedor de emulsión comprende ácido alquilsulfónico, ácido arilsulfónico, ácido alquilarilsulfónico, ácido aralquilsulfónico, o una combinación de los mismos.

9. El método de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido orgánico o la sal de adición comprende alquilbencensulfonato acuoso.

10. El método de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque el rompedor de emulsión comprende ácido alquilbencensulfónico.

11. El método de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido orgánico o la sal de adición comprende dodecilbencensulfonato.

12. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque el rompedor de emulsión comprende ácido dodecilbencensulfónico.

13. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6 a la 12, caracterizado porque el rompedor

122  
~~127~~

de emulsión se mezcla en una proporción de 0.5 a 5 partes en peso por 100 partes de sustrato.

14. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el ácido mineral comprende ácido sulfúrico.

15. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el ácido mineral se mezcla en (a) en una proporción de 1 a 20 partes en peso por 100 partes de sustrato.

16. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque una proporción de agua adicionada con el sustrato y el ácido mineral en (a) totaliza de 20 a 40 partes en peso por 100 partes del sustrato.

17. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la tierra alcalina comprende cal.

18. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la cal se mezcla en (b) en una proporción de 1 a 16 partes en peso por 100 partes del sustrato.

19. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el mezclado del ácido mineral se efectúa en un primer reactor, y el mezclado en (b) se realiza en un segundo reactor que recibe la mezcla descargada del primer reactor.

20. El método de conformidad con la reivindicación 3,

caracterizado porque el mezclado del rompedor de emulsión y el ácido mineral se realizan en serie en un primer reactor, y el mezclado en (b) se realiza en un segundo reactor que recibe la mezcla descargada del primer reactor.

21. El método de conformidad con la reivindicación 19 ó 20, caracterizado porque adicionalmente comprende recuperar del vapor generado del primer y segundo reactores, condensar vapor recuperado y dejar escapar gases no condensados.

22. Un método para tratar detritos de perforación contaminados con aceite, caracterizado porque comprende:

introducción continua de detritos de perforación dentro de un extremo de entrada de un primer reactor que comprende al menos un eje giratorio colocado longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;

si los detritos de perforación tienen un contenido de agua menor que 20 por ciento en peso o un contenido de aceite mayor que 30 por ciento en peso, se introduce continuamente un rompedor de emulsión orgánico acuoso dentro del primer reactor en un primer sitio adyacente al extremo de entrada;

introducción continua de un ácido mineral dentro del primer reactor en un segundo sitio espaciado de un extremo de salida del primer reactor;

rotación del al menos un eje del primer reactor para

mantener continuamente condiciones de alto corte en el primer reactor y descargar un producto intermedio acidificado;

introducción continua de la mezcla acidificada dentro de un extremo de entrada de un segundo reactor que comprende al menos un eje dispuesto longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;

introducción continua de tierra alcalina dentro del segundo reactor en un sitio adyacente al extremo de entrada del mismo;

rotación del al menos un eje del segundo reactor para mantener condiciones de alto corte en el segundo reactor y descargar continuamente un producto de reacción del extremo de salida del segundo reactor, en donde el producto de reacción está esencialmente libre de aceite.

23. El método de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el rompedor de emulsión comprende un ácido orgánico o una sal de adición.

24. El método de conformidad con la reivindicación 22 ó 23, caracterizado porque el ácido orgánico o la sal de adición comprende alquilsulfonato, arilsulfonato, alquilarilsulfonato, aralquilsulfonato, o una combinación de los mismos.

25. El método de conformidad con la reivindicación 24,

caracterizado porque el rompedor de emulsión comprende ácido alquilsulfónico, ácido arilsulfónico, ácido alquilarilsulfónico, ácido aralquilsulfónico, o una combinación de los mismos.

26. El método de conformidad con la reivindicación 22 ó 23, caracterizado porque el ácido orgánico o la sal de adición comprende alquilmencensulfonato acuoso.

27. El método de conformidad con la reivindicación 26, caracterizado porque el rompedor de emulsión comprende ácido alquilmencensulfónico.

28. El método de conformidad con la reivindicación 26, caracterizado porque el ácido orgánico o la sal de adición comprende dodecilmencensulfonato.

29. El método de conformidad con la reivindicación 28, caracterizado porque el rompedor de emulsión comprende ácido dodecilmencensulfónico.

30. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, caracterizado porque el rompedor de emulsión se introduce en una proporción de 0.5 a 5 partes en peso por 100 partes de sustrato.

31. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, caracterizado porque el rompedor de emulsión se introduce en una proporción de 1 a 3 partes en peso por 100 partes de sustrato.

32. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, caracterizado porque el rompedor de

13126

emulsión se mezcla en una proporción de 1 a 1.5 partes en peso por 100 partes de substrato.

33. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 32, caracterizado porque el ácido mineral comprende ácido sulfúrico, nítrico o fosfórico, o una combinación de los mismos.

34. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 33, caracterizado porque el ácido mineral se introduce en una proporción de 1 a 20 partes en peso por 100 partes de substrato.

35. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 33, caracterizado porque el ácido mineral se introduce en una proporción de 2 a 13 partes en peso por 100 partes de substrato.

36. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 35, caracterizado porque la proporción de agua adicionada al primer reactor con un rompedor de emulsión y ácido mineral totaliza de 0 a 40 partes en peso por 100 partes del substrato.

37. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 36, caracterizado porque la tierra alcalina comprende cal.

38. El método de conformidad la reivindicación 37, caracterizado porque la cal se introduce en una proporción de 1 a 16 partes en peso por 100 partes del substrato.

39. El método de conformidad con la reivindicación 37, caracterizado porque la cal se introduce en una proporción de 2 a 10 partes en peso por 100 partes del substrato.

40. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 39, caracterizado porque adicionalmente comprende recuperar vapor generado del primer y segundo reactores, depurar vapor recuperado y dejar escapar a la atmósfera los gases no condensados del vapor recuperado.

41. Un método para tratamiento de detritos de perforación contaminados con aceite, caracterizado porque comprende:

introducción continua de detritos de perforación en un extremo de entrada de un primer reactor que comprende al menos un eje giratorio colocado longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores espaciados a lo largo del eje;

introducción continua de 1 a 3 partes en peso de ácido dodecylbencensulfónico por 100 partes de detritos de perforación dentro del primer reactor en un primer sitio adyacente al extremo de entrada;

introducción continua de 2 a 13 partes en peso de ácido sulfúrico por 100 partes de detritos de perforación dentro del primer reactor corriente abajo de la primera localización;

rotación del al menos un eje del primer reactor para

mantener continuamente condiciones de alto corte en el primer reactor y descargar un producto intermediario acidificado;

introducción continua del producto intermediario acidificado dentro de un extremo de entrada de un segundo reactor que comprende al menos un eje colocado longitudinalmente en una envuelta y una pluralidad de propulsores a lo largo del eje;

introducción continua de 2 a 10 partes en peso de cal por 100 partes de detritos de perforación dentro del segundo reactor en un sitio adyacente al extremo de entrada del mismo;

rotación del al menos un eje del segundo reactor para mantener condiciones de alto corte en el segundo reactor y descarga continua de un producto de reacción del segundo extremo de salida del segundo reactor, en donde el producto de reacción contiene menos de 3000 ppm de aceite;

recuperación de vapor del primer y segundo reactores;

condensación de líquido del vapor recuperado para formar una corriente de escape de vapor no condensado.

42. El método de conformidad con la reivindicación 41, caracterizado porque se introducen de 1 a 1.5 partes de ácido dodecilmencensulfónico, de 4 a 7 partes de ácido sulfúrico y de 3 a 6 partes de cal por cien partes de detritos de

129  
134

perforación.

43. El método de conformidad con la reivindicación 42, caracterizado porque se introducen de 1 a 20 partes en peso de agua por 100 partes de detritos de perforación con el ácido dodesilbencensulfónico, el ácido sulfúrico o una combinación de los mismos.

44. Un método para perforar un pozo subterráneo con la circulación de lodo basado en aceite sin descargar detritos de perforación contaminados con aceite, caracterizado porque comprende:

operación de un equipo de perforación incluyendo una columna de perforación giratoria para perforar el pozo;

circulación de lodo basado en aceite a través de la columna de perforación para remover detritos de perforación del pozo;

recuperación de los detritos de perforación del lodo;

tratamiento de los detritos de perforación de conformidad con el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 43.

45. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 40, caracterizado porque la mezcla de (a) tiene una fase acuosa con un pH menor que 0.

46. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 40, caracterizado porque la mezcla de (a) se precalienta.

47. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el substrato comprende lodo de perforación basado en aceite.

48. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el substrato comprende lodo de perforación.

49. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el substrato comprende arcilla.

**RESUMEN DE LA INVENCION**

Se describe un método y aparato para el tratamiento de substratos de arcilla contaminados con aceite para eliminación tales como detritos de perforación de la perforación con un lodo basado en aceite. Si es necesario, el substrato se pretrata con un rompedor de emulsión acuoso tal como ácido alquilbencensulfónico. El substrato se mezcla bajo condiciones de alto corte con un ácido mineral tal como ácido sulfúrico. Esto puede hacerse en un reactor agitado con adición secuencial de los ácidos orgánicos e inorgánicos. El substrato es mezclado después con tierra alcalina tal como cal en un segundo reactor agitado. Las reacciones entre el (los) ácido(s), tierra alcalina y substrato son exotérmicas y proporcionan calor para vaporizar el aceite, el producto de reacción y agua. Los constituyentes recuperables en el vapor pueden condensarse en un sistema de recolección de vapor. El substrato tratado está esencialmente libre de aceite y tiene un contenido de agua controlado.



Instituto Vértice  
Instituto de Investigación y  
Desarrollo Tecnológico

FORMATO DE DIGITALIZACION  
RELACION DE ANEXOS



Royal  
Technologies S.A.  
Desarrollo Tecnológico y  
Investigación

132

| Expediente No |                            | 04086985       | No de Folio |
|---------------|----------------------------|----------------|-------------|
| Item          |                            | No de Unidades |             |
| 1             | CD                         |                |             |
| 2             | DVD                        |                |             |
| 3             | REVISTA                    |                |             |
| 4             | LIBRO                      |                |             |
| 5             | PERIODICO                  |                |             |
| 6             | DISQUETES                  |                |             |
| 7             | SOBRE DE MANILA            |                |             |
| 8             | SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA  | 1              |             |
| 9             | SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO |                |             |
| 10            | OTROS:                     |                |             |

Observaciones:

contiene 2 figuras de arte final

133  
138  
←

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO  
Radicacion : 04086985 00000000  
Fecha (GND): 2004-09-03 18:14:57  
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NDCI 411 PRESENTAR  
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 130

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 68,242  
FECHA : AGOSTO 30 DE 2004

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE       | TIPO PAGO    | BANCO         | CUENTA      | No. PAGO | FECHA PGO  | Vr. PAGO      |
|-------------------|--------------|---------------|-------------|----------|------------|---------------|
| CAVELIER ABOGADOS | CONSIGNACION | BANCO POPULAR | 050-00110-6 | 23490086 | 30/08/2004 | 30,125,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. RENTISTICO          | CONCEPTO                            | TOTAL CONCEPTO |
|---------------------------|-------------------------------------|----------------|
| 1 50005-01-01 SOLICITUDES | 1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN | 422,000.00     |
|                           | TOTAL :                             | \$ 422,000.00  |

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : \_\_\_\_\_

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_ Cdo 14445-841-001-2

## REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

|                                                                                                              | USUARIO           | RADICADOR |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------|
| <b>PATENTE DE INVENCION</b>                                                                                  | ( )               | ( )       |
| <b>MODELO DE UTILIDAD</b>                                                                                    | ( )               | ( )       |
| - Indicación de que se solicita la concesión de una patente.                                                 | ( )               | ( )       |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.                      | ( )               | ( )       |
| - Descripción de la invención.                                                                               | ( )               | ( )       |
| - Dibujos de ser estos pertinentes.                                                                          | ( )               | ( )       |
| - Comprobante de Pago de las tasas establecidas.                                                             | ( )               | ( )       |
| <b>COMPLETA</b>                                                                                              | <b>INCOMPLETA</b> | ( )       |
| <b>DISEÑO INDUSTRIAL</b>                                                                                     | ( )               | ( )       |
| - Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial                                             | ( )               | ( )       |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.                         | ( )               | ( )       |
| - Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño. | ( )               | ( )       |
| - Comprobante de pago de las tasas establecidas                                                              | ( )               | ( )       |
| <b>COMPLETA</b>                                                                                              | <b>INCOMPLETA</b> | ( )       |
| <b>ESQUEMA DE TRAZADO</b>                                                                                    | ( )               | ( )       |
| - Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.                                           | ( )               | ( )       |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.                         | ( )               | ( )       |
| - Representación gráfica del esquema de trazado                                                              | ( )               | ( )       |
| - Comprobante de pago de las tasas establecidas.                                                             | ( )               | ( )       |
| <b>COMPLETA</b>                                                                                              | <b>INCOMPLETA</b> | ( )       |

Firma Responsable:



Fecha:

2020

Bogotá D C

Doctor(a)  
EMILIO FERRERO  
Apoderado  
RACIONAL ENERGY & ENVIROMENT COMPANY

Oficio N°

60076

**ASUNTO:**

|                            |                |
|----------------------------|----------------|
| Radicación N°              | 04-86985       |
| Solicitud internacional    | PCT/US03/06033 |
| Fecha inicio fase nacional | 2004-09-27     |
| Trámite                    | 011            |
| Evento                     | 379            |
| Actuación                  | 430            |
| Folios                     | 001            |

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando éste fuere una persona jurídica

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.

  
**ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL**  
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha,

202063

19-11-2020