

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6761483号  
(P6761483)

(45) 発行日 令和2年9月23日 (2020.9.23)

(24) 登録日 令和2年9月8日 (2020.9.8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 8/584 (2006.01)

C O 9 K 8/584 Z N M

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C O 9 K 3/00 I O 3 H

E 2 1 B 43/267 (2006.01)

E 2 1 B 43/267

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2018-559355 (P2018-559355)  
 (86) (22) 出願日 平成29年5月5日 (2017.5.5)  
 (65) 公表番号 特表2019-521204 (P2019-521204A)  
 (43) 公表日 令和1年7月25日 (2019.7.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/031195  
 (87) 国際公開番号 W02017/196646  
 (87) 国際公開日 平成29年11月16日 (2017.11.16)  
 審査請求日 令和2年4月22日 (2020.4.22)  
 (31) 優先権主張番号 62/335,377  
 (32) 優先日 平成28年5月12日 (2016.5.12)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

(73) 特許権者 316017181  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー  
 Saudi Arabian Oil Company  
 サウジアラビア国 31311 ダーラン  
 ビーオー ボックス 5000  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100123652  
 弁理士 坂野 博行  
 (74) 代理人 100175042  
 弁理士 高橋 秀明

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子粘度調整剤を含む高温粘弾性界面活性剤 (VES) 流体

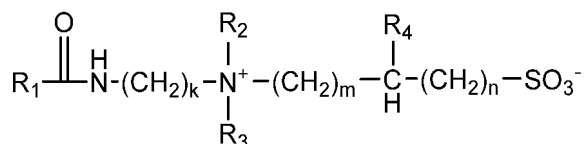
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

地下層用粘弾性流体であって、

式 (I) :

【化 1】



に従った粘弾性界面活性剤であって、式中、 $R_1$  が、17個～29個の炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基であり、 $R_2$  及び  $R_3$  がそれぞれ独立して、1個～6個の炭素原子の直鎖または分枝アルキルまたはヒドロキシアルキル基から選択され、 $R_4$  が、1個～4個の炭素原子の H、ヒドロキシル、アルキル、またはヒドロキシアルキル基から選択され、 $k$  が 2～20 の整数であり、 $m$  が 1～20 の整数であり、 $n$  が 0～20 の整数である、粘弾性界面活性剤と、

ブライン溶液と、

0.1ナノメートル～500ナノメートル、または0.1ナノメートル～100ナノメートルの粒径を含む少なくとも1つのナノ粒子粘度調整剤であって、 $ZrO_2$  ナノ粒子、カーボンナノチューブ、またはこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも

も 1 つのナノ粒子粘度調整剤と、  
を含む、地下層用粘弾性流体。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つのナノ粒子粘度調整剤が、非ポリマーである、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 3】

前記粘弾性界面活性剤が、エルカミドプロピルヒドロキシプロピルスルタインを含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 4】

溶媒をさらに含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

10

【請求項 5】

前記溶媒が、水、アルコール、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 4 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 6】

前記アルコールが、一価アルキルオキシ、ジオール、トリオール、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 5 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 7】

前記粘弾性流体が、0.5 重量% ~ 20 重量%の前記粘弾性界面活性剤を含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 8】

20

前記粘弾性流体が、前記溶液中に 1 重量% ~ 50 重量%の塩を含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 9】

前記ブライン溶液が、1 つ以上の金属塩、金属ハロゲン化物を含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 10】

前記ブライン溶液が、1 つ以上のアルカリまたはアルカリ土類金属ハロゲン化物を含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 11】

前記金属ハロゲン化物が、塩化カルシウム、臭化カルシウム、臭化亜鉛、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 10 に記載の地下層用粘弾性流体。

30

【請求項 12】

前記粘弾性流体が、0.001 重量% ~ 5 重量%の前記少なくとも 1 つのナノ粒子粘度調整剤を含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つのナノ粒子粘度調整剤が、10 ナノメートル ~ 60 ナノメートルの粒径を有する、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 14】

破壊剤材料をさらに含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 15】

40

少なくとも 1 つの追加の界面活性剤をさらに含む、請求項 1 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 16】

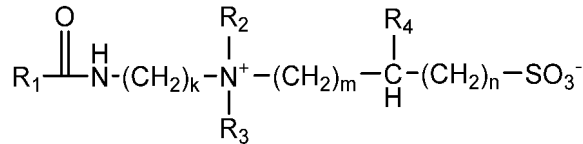
前記追加の界面活性剤が、カチオン性界面活性剤、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 15 に記載の地下層用粘弾性流体。

【請求項 17】

粘弾性流体を用いて、坑井によって貫通した地下層を処理する方法であって、  
粘弾性界面活性剤、少なくとも 1 つのナノ粒子粘度調整剤、及びブライン溶液を混合して、前記粘弾性流体を生成することであって、前記粘弾性界面活性剤が、式 (I) :

50

## 【化 2】



に従い、式中、 $\text{R}_1$  が、17個～29個の炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基であり、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  がそれぞれ独立して、1個～6個の炭素原子の直鎖または分枝アルキルまたはヒドロキシアルキル基から選択され、 $\text{R}_4$  が、1個～4個の炭素原子のH、ヒドロキシル、アルキル、またはヒドロキシアルキル基から選択され、 $k$  が2～20の整数であり、 $m$  が1～20の整数であり、 $n$  が0～20の整数であり、

10

前記少なくとも1つのナノ粒子粘度調整剤が、0.1ナノメートル～500ナノメートル、または0.1ナノメートル～100ナノメートルの粒径を含み、前記少なくとも1つのナノ粒子粘度調整剤が、 $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子、カーボンナノチューブ、またはこれらの組み合わせからなる群より選択される、生成することと、

前記処理流体が250°F(約121℃)を超える温度に供される、前記坑井を通して前記粘弾性流体を前記地下層に導入することと、を含む、方法。

## 【請求項 18】

前記処理流体が、275°F(約135℃)を超える温度に供される、請求項17に記載の粘弾性流体を用いて、坑井によって貫通した地下層を処理する方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【相互参照】

## 【0001】

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、2016年5月12日出願の米国仮特許出願第62/335,377号の優先権を主張する。

## 【技術分野】

## 【0002】

本開示の実施形態は、概して、層中の坑井への炭化水素の流動を増強するための炭化水素貯留層中の地下層の流体破碎に関し、より具体的には、ナノ粒子粘度調整剤を含む高温粘弾性界面活性剤(「VES」)破碎流体に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0003】

水圧破碎は、圧縮流動導管、即ち、割れ目、亀裂、自然破碎、断層、リニアメント、及び層理面を生成する、または広げるために地下層を破裂させるのに十分な速度及び圧力で、破碎流体を地下層に注入することを伴う、坑井刺激技術である。粘弾性流体(VES)流体は、水圧破碎などの油田用途でしばしば使用される。具体的には、VES流体は、異なる条件下で形成されたミセル構造により、弾性挙動及び粘性挙動の両方を呈する。VES流体が、例えばポンプによる剪断応力を受けると、VES流体は、剪断減粘されて低粘度流体を生成し、これはポンプ送達がより容易である。剪断応力が停止すると、VES流体は、より高い粘度の状態に戻る。破碎流体は、圧力が解放された後に誘発された水圧破碎を開放したまま保持するプロパントを含むため、より高い粘度は、VES流体が懸濁し、プロパントを破碎中に輸送することを可能にする。

40

## 【0004】

界面活性剤凝集に関して、VES流体は、絡まって3次元(3D)粘弾性ゲルを形成し、溶液分子、例えば水の移動性を制限する、ひも状ミセルを含む。低い地下層の損傷、良好なプロパント懸濁及び担持能力、ブライン及び生成された水との良好な適合性などの利点のため、VES流体は、破碎、仕上げ、酸性化、砂防、遮水を含む油田操作で広く使用されている。

## 【0005】

しかしながら、現在の粘弾性流体系は、華氏約250度(°F)の温度限界を有し、そ

50

れを超えると、流体粘度は破碎用途には不適切である。

【発明の概要】

【0006】

より少ない高温粘弾性界面活性剤（HT VES）を使用する一方で、より高い温度で高粘度を得る必要性が継続して存在する。本開示は、より高い粘度を達成する一方で、ブライン及びプロパントとの適合性を保持し、かつ250°Fを超える温度で高い粘度を維持するために必要とされるHT VESの量を低減するか、またはHT VESの同量を保持する配合物を提供する。

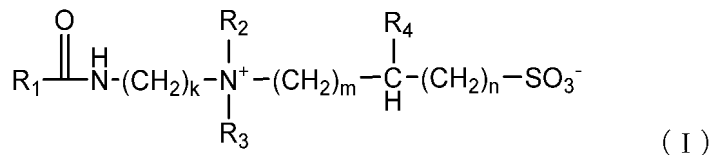
【0007】

本開示の実施形態は、地下の油及びガスを含む層の水圧破碎処理を対象とする。破碎流体は、高温で安定し、かつ高いポンプ速度及び剪断速度で安定していなければならない。本開示に見られる実施形態は、250～350°Fで必要とされるHT VESの量を効果的に低下させ、選択されたナノ材料の使用によって同様の粘度を維持するように設計される。粘弾性流体は、ナノ粒子で増強され得、それにより、より高い流体粘度をもたらし得る。選択されたナノ粒子は、ファンデルワールス力などの力を通して、流体中の複数のHT VESミセルに同時に付着している可能性があり、したがってHT VESミセルの3Dネットワークを強化する。

【0008】

1つ以上の実施形態によると、本開示は、ブライン溶液と、0.1～100ナノメートルの粒径を有する少なくとも1つのナノ粒子粘度調整剤と、式（I）の粘弾性界面活性剤とを含む、地下層用粘弾性界面活性剤流体を記載する：

【化1】



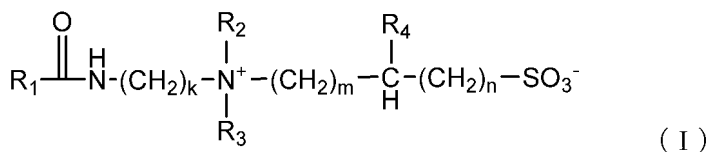
【0009】

式（I）中、R<sub>1</sub>は、17～29個の炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して、1～6個の炭素原子の直鎖または分枝アルキルまたはヒドロキシアルキル基から選択される。R<sub>4</sub>は、1～4個の炭素原子のH、ヒドロキシル、アルキル、またはヒドロキシアルキル基から選択される。kは、2～20の整数であり、mは、1～20の整数であり、nは、0～20の整数である。

【0010】

1つ以上の実施形態によると、本開示は、粘弾性流体を生成するためにブライン溶液中に粘弾性界面活性剤とナノ粒子粘度調整剤とを含む粘弾性界面活性剤流体を用いて、貫通した地下層を処理する方法を記載し、粘弾性界面活性剤は、式（I）：

【化2】



に従い、式中、R<sub>1</sub>は、17～29個の炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基である。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して、1～6個の炭素原子の直鎖または分枝アルキルまたはヒドロキシアルキル基から選択される。R<sub>4</sub>は、1～4個の炭素原子のH、ヒドロキシル、アルキル、またはヒドロキシアルキル基から選択される。kは、2～20の整数であり、mは、1～20の整数であり、nは、0～20の整数であり、少なくとも1つのナノ粒子粘度調整剤は、0.1～100ナノメートルの粒径を含む。粘弾性流体は、地下層に導

10

20

30

40

50

入され、処理流体は、250 ° F を超える温度に供される。

【0011】

記載された実施形態のさらなる特徴及び利点は、以下の発明を実施するための形態に記載され、一部はその説明から当業者に容易に明白であるか、または以下の発明を実施するための形態、特許請求の範囲、及び添付の図面を含む記載された実施形態を実施することによって認識される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】粘弾性流体のベースライン曲線を示す。図1の最も厚い黒線（バックスラッシュによる）によって示される粘弾性流体「ベースライン流体」は、5 % HT VES とブライ 10  
ンとを含む。華氏（° F）での温度の関数としての、1秒あたり100（/秒）の剪断速度でのセンチポアズ（cP）の粘度のグラフである。粘弾性流体試料は、カーボンナノチューブのベースライン流体、6 ppt を有するベースライン流体（暗い実線）、及び12 ppt を有するベースライン流体（灰色実線）のそれぞれを含む。

【図2】粘弾性流体のベースライン曲線を示す。図2の最も厚い黒線（バックスラッシュによる）によって示される粘弾性流体「ベースライン流体」は、5 % HT VES とブライ 20  
ンとを含む。華氏での温度の関数としての、100 / 秒の剪断速度でのcPでの粘度のグラフである。試料は、ベースライン流体、4 ppt のZrO<sub>2</sub> ナノ材料を有するベースライン流体、ならびにベースライン曲線及び点線によって表される4 ppt のZrO<sub>2</sub> のナノ材料の曲線の単純加算によって計算された曲線を含む。

【0013】

図面に記載される実施形態は、本質的に例示的なものであり、特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。さらに、図面の個別の特徴は、発明を実施するための形態を考慮することでさらに十分に明らかになり、理解されるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本出願の特定の実施形態をここで説明する。しかしながら、本開示は、異なる形態で具体化されてもよく、本開示に記載される実施形態に限定されると解釈されるべきではない。むしろ、これらの実施形態は、本開示が徹底的かつ完全であり、主題の範囲を当業者に十分に伝えるように提供される。 30

【0015】

他に定義されない限り、本開示で使用される全ての技術用語及び科学用語は、当業者によって一般に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書で使用される用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、限定することを意図するものではない。本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用される場合、単数形「a」、「an」、及び「the」は、文脈上別段の明確な指示がない限り、複数形も含むことが意図される。

【0016】

本開示で使用される場合、「およそ」は、反応条件と関連する測定など、測定としばしば関連する変動及びわずかな不正確さに対処するために使用される。例えば、およそが百分率を指す場合、「およそ」は、プラスまたはマイナス1%を含む。およそが温度または 40  
温度範囲を指す場合、「およそ」は、プラスまたはマイナス10度を含む。本明細書及び特許請求の範囲における任意の範囲の開示は、範囲自体及び範囲内に包含されるいかなるもの、ならびに終点も含むものと理解されるべきである。別途記載のない限り、本明細書及び特許請求の範囲に記載される数値的特性は、本開示の実施形態において得ようとする所望の特性に応じて変化し得る近似値である。本開示の広い範囲を記載する数値範囲及びパラメータが近似値であるにもかかわらず、特定の実施例に記載される数値は、可能な限り正確に報告される。しかしながら、いずれの数値も本質的に、それぞれの対応する測定値に見られる誤差から必然的に生じるある特定の誤差を含む。

【0017】

本開示で使用される場合、「水」は、脱イオン水、蒸留水、汽水、ブライン、淡水、湧 50

き水、水道水、ミネラルウォーター、または化学的不純物を実質的に含まない水を含む。

【 0 0 1 8 】

本開示の実施形態は、地下の油及びガスを含む地層の水圧破碎処理を対象とし、概して、粘弾性組成物または流体、及びそれらの流体または組成物の使用方法に関する。本開示は、200 ° F以上の温度で高い粘度を維持する粘弾性界面活性剤流体を記載する。より少ない高温粘弾性界面活性剤 ( H T V E S ) を使用する一方で、粘弾性界面活性剤、ナノ粒子粘度調整剤、及びブラインの組み合わせは、粘度を増加させる。本開示における粘弾性界面活性剤流体は、掘削流体、仕上げ流体、改修流体、酸性化流体、砂利充填、破碎などにおける地下層の浸透性を刺激または改変するために使用され得る。

【 0 0 1 9 】

粘弾性流体の粘度は、印加される歪みの応力または速度によって変化し得る。剪断変形の場合、剪断速度または剪断応力の増加に伴って流体の粘度が低下することが非常に一般的である。この挙動は、「剪断減粘」と称される。界面活性剤は、流体中に粘弾性を生じさせることができ、剪断減粘挙動を示し得る。例えば、そのような流体がポンプを通過するか、または回転ドリルビットの付近にあるとき、流体は、より高い剪断速度環境にあり、粘度は低下し、結果として摩擦圧力が低くなり、ポンピングエネルギーが節約される。応力が除去されると、流体は、より高い粘度の状態に戻る。

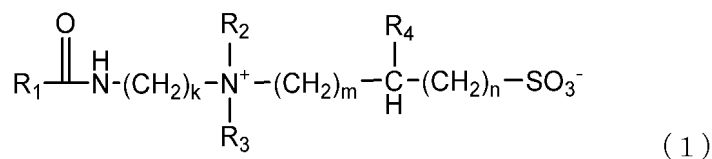
【 0 0 2 0 】

高温では、流体中の分子の平均運動エネルギーは増加し、V E S ミセル構造及びミセル間の引力により多くの破壊を引き起こす。これは、流体の全体的な粘度を低下させ得る。一般的に言えば、温度の上昇は、一定の応力下で等しい歪みを与えるのに必要な時間の対数的減少と相関する。換言すれば、より低い温度よりもより高い温度で粘弾性材料を等距離延伸することは、より少ない労力を要する。選択されたナノ粒子の流体への添加は、高温での流体粘度を改善し得る。選択されたナノ粒子は、ファンデルワールス力などの力を通して、流体中の複数のH T V E S ミセルに同時に付着している可能性があり、したがってH T V E S ミセルの3 D ネットワークを強化する。

【 0 0 2 1 】

本開示に記載の一実施形態は、式 ( I ) に従った粘弾性界面活性剤と、ブライン溶液と、ナノ粒子粘度調整剤とを含む、地下層用粘弾性流体である。

【 化 3 】



【 0 0 2 2 】

式 ( I ) 中、R<sub>1</sub> は、17 ~ 29 個の炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基である。他の実施形態では、R<sub>1</sub> は、18 ~ 21 個の炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基である。R<sub>1</sub> はまた、1 ~ 140 のヨウ素価を有する天然の脂肪または油に由来する脂肪性脂肪族であってもよい。不飽和度を決定するヨウ素価は、30 ~ 90 の範囲であり得、または他の実施形態では、R<sub>1</sub> は、40 ~ 70 のヨウ素価を有する。R<sub>1</sub> は、単一鎖長に制限されてもよく、または天然脂肪及び油もしくは原料油由来のそれらの基などの混合鎖長を有してもよい。天然脂肪及び油または原料油は、獣脂アルキル、硬化獣脂アルキル、菜種アルキル、硬化菜種アルキル、トール油アルキル、硬化トール油アルキル、ココアルキル、オレイル、エルシル、大豆アルキル、またはこれらの組み合わせを含み得る。

【 0 0 2 3 】

一実施形態では、粘弾性界面活性剤の式 ( I ) のR<sub>2</sub> 及びR<sub>3</sub> はそれぞれ独立して、1 ~ 6 個の炭素原子、他の実施形態では1 ~ 4 個の炭素原子、別の実施形態では1 ~ 3 個の炭素原子の直鎖または分枝アルキルまたはヒドロキシアルキル基から選択される。R<sub>4</sub> は

10

20

30

40

50

、1～4個の炭素原子のH、ヒドロキシル、アルキル、またはヒドロキシアルキル基から選択され、エチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシル、またはメチルから選択され得るが、これらの基のリストに限定されない。

【0024】

粘弾性界面活性剤の式(I)は、変数の下付き文字k、m、及びnを有する。一実施形態では、下付き文字kは、2～20、他の実施形態では2～12、別の実施形態では2～4の整数である。下付き文字mは、1～20、他の実施形態では1～12、別の実施形態では1～6の整数であり、いくつかの実施形態では、mは、1～3の整数であってもよい。下付き文字nは、0～20、0～12、または0～6の整数である。いくつかの実施形態では、nは、0～1の整数である。

10

【0025】

粘弾性界面活性剤の一実施形態は、Akzo Nobelによって提供されるArmovis EHS(登録商標)として商業的に知られている、エルカミドプロピルヒドロキシプロピルスルタインである。いくつかの実施形態では、式(I)は、高温粘弾性界面活性剤をさらに含む。1つ以上の実施形態では、本開示の粘度調整剤は、非ポリマー性ナノ粒子を含む。

【0026】

粘弾性界面活性剤は、他の界面活性剤よりも低い濃度で粘弾性流体を形成し得る。この特定のレオロジー挙動は、主に流体中に存在する界面活性剤凝集体の種類による。低粘度の流体中で、界面活性剤分子は球状ミセルに凝集する。一方、粘弾性流体中では、ひも状、糸状、または棒状ミセルと記載され得る長いミセルが存在し、絡まっている。これらの長い柔軟なひも状ミセルは、塩の存在下で形成されることができ、絡むことによって、それらは一時的なネットワークを形成し、溶液に粘弾特性を付与する。したがって、これらのミセルは、水性系における増粘剤及びレオロジー制御剤として機能することができる。ひも状ミセルは、それらのモノマーと熱平衡状態にある。したがって、ミセル自己集合(したがって、それらの長さ及び柔軟性)は、界面活性剤及び塩濃度の変化ならびに温度の変化に応答する。

20

【0027】

本開示における粘弾性流体は、より少ない重量パーセントの粘弾性界面活性剤を組み込む。粘弾性流体中の粘弾性界面活性剤の量は変化し得る。いくつかの実施形態では、粘弾性流体は、0.5重量%～20重量%の粘弾性界面活性剤を含有する。一方、別の実施形態では、粘弾性流体は、2重量%～8重量%の粘弾性界面活性剤を含む。粘弾性界面活性剤流体の他の実施形態は、3重量%～6重量%の粘弾性界面活性剤を有する粘弾性流体を含む。

30

【0028】

粘弾性界面活性剤は、他の界面活性剤と比較してより低い濃度でネットワークを形成することができるが、炭素ナノチューブまたは酸化ジルコニウム(IV)( $ZrO_2$ )ナノ粒子などの粘度調整剤は、粘弾性水溶液中で界面活性剤ミセルと会合して、プロパントを懸濁するか、またはプロパントが硬化することを防止するネットワークをより良好に形成する。プロパントがあまりに速く硬化すると、それは破砕の底部に蓄積し、破砕を詰まらせ、生産性を低下させる可能性がある。ナノ粒子が粉末配合物中にある場合、それらはより良好に分散し、ミセルと結合することが可能であり、結果として、これは、予想される値を超えて粘度を増加させる。ナノ粒子粘度調整剤を含む粉末配合物は、ナノ粒子のサイズ、具体的にはナノ粒子の直径によって決まる。一実施形態では、ナノ粒子粘度調整剤の粒径は、0.1ナノメートル(nm)～500nmである。別の実施形態では、粒径は、10nm～60nmである。他の実施形態では、粒径は、20nm～50nmである。

40

【0029】

ナノ粒子は、1～1000ナノメートル( $10^{-9}$ メートル)に(少なくとも1つの次元で)サイズ決定された少なくとも1つの単位を有する材料を説明するが、通常、ナノスケールの許容された定義である1～100nmである。「ナノ材料」という用語は、ナノ

50

粒子、ナノチューブ、ナノロッド、ナノドット、またはこれらの組み合わせなどであるが、これらに限定されない他の用語を包含する。ナノロッドは、固体の一次元ナノ構造であり、ナノチューブに管状構造を与える中空の内心を欠いている。一実施形態では、粘弾性流体は、ナノ粒子粘度調整剤を含み、それは、カーボンナノチューブ、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、ナノロッド、 $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子、またはこれらの組み合わせなどのナノ材料のうちの1つ以上をさらに含む。ナノ粒子粘度調整剤は、ナノサイズのジルコニウム ( $\text{Zr}$ ) 化合物、チタン ( $\text{Ti}$ ) 化合物、セシウム ( $\text{Cs}$ ) 化合物、アルミニウム ( $\text{Al}$ ) 化合物、ホウ素 ( $\text{B}$ ) 化合物、スズ ( $\text{Sn}$ ) 化合物、カルシウム ( $\text{Ca}$ ) 化合物、マグネシウム ( $\text{Mg}$ ) 化合物、鉄 ( $\text{Fe}$ ) 化合物、クロム ( $\text{Cr}$ ) 化合物、シリカ ( $\text{Si}$ ) 化合物、またはこれらの組み合わせを含む。

10

#### 【0030】

前段落で述べたように、粘弾性流体は、ナノ粒子粘度調整剤を含む。一実施形態では、ナノ粒子粘度調整剤は、0.1 ポンド / 1000 ガロン (ppt) (約 0.001 重量%) ~ 5 重量% の範囲である。別の実施形態では、粘弾性流体は、約 0.04 重量% ~ 約 0.24 重量% のナノ粒子粘度調整剤を含み、他の実施形態では、0.01 重量% ~ 2 重量% のナノ粒子粘度調整剤を含む。

#### 【0031】

いくつかの実施形態では、追加の界面活性剤は、粘弾性流体に添加される。追加の界面活性剤の添加は、異なる温度、圧力、または他の条件変化において粘度を増強し得るか、またはミセル形成をもたらす得る。考えられる界面活性剤の非限定的なリストとしては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

20

#### 【0032】

塩は溶液中にあるときにイオン化し、界面活性剤と適合する対イオンは、ミセルの疎水性内部に浸透し、自己集合を促進する。ブラインまたは塩溶液の異なる濃度は、ミセル集合に異なった影響を及ぼす。一実施形態では、粘弾性流体は、ブライン溶液中に 1 重量% ~ 50 重量% の塩を含む。別の実施形態では、粘弾性流体は、ブライン溶液中に 10 重量% ~ 40 重量% の塩を含む、他の実施形態では、ブライン溶液中に 15 重量% ~ 35 重量% の塩を含む。通常、流体は、約 1 ~ 6 重量% の粘弾性界面活性剤、1 ~ 50 重量% の塩を含有し、残りの割合は、主に水である。

30

#### 【0033】

前段落で述べたように、異なる塩及び塩濃度は、ミセル形成に影響を及ぼす可能性がある。粘弾性流体中のブライン溶液は、1つ以上の金属塩を含む。いくつかの実施形態では、金属塩は、アルカリまたはアルカリ土類金属ハロゲン化物を含み得る。金属ハロゲン化物の非限定的なリストとしては、塩化カルシウム、臭化カルシウム、臭化亜鉛、またはこれらの組み合わせが挙げられる。構成成分の添加の順序は、異なり得る。例えば、ブライン中の塩が溶液に添加される前に、それは、ナノ粒子粘弾性界面活性剤と結合されて粉末配合物を形成することができ、溶液または溶媒に添加されたとき、粉末配合物は、迅速に分散する。

#### 【0034】

いくつかの溶媒または溶媒の組み合わせは、粘弾性界面活性剤の性能を高め得る。溶媒は、水、アルコール、またはこれらの組み合わせを含み得る。アルコールは、アルキルオキシ、ジオール、トリオール、またはこれらの組み合わせを含む。アルキルオキシ溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノールが挙げられるが、これらに限定されない。グリコール分子は、二価アルコールまたはジオールであり、ジオール溶媒の非限定的なリストとしては、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、テトラメチルエチレングリコール、トリメチレングリコールなどが挙げられる。

40

#### 【0035】

追加の添加剤が、粘弾性流体に組み込まれて、ミセル形成を増加させるか、粘度を高め

50



るか、またはゲルを破壊するのに必要な力であるゲル強度を増強することが可能である。本開示における粘弾性流体は、界面活性剤、塩、例えば、塩化カリウム、消泡剤、スケール防止剤、腐食防止剤、流体損失添加剤、及び殺菌剤などの1つ以上の添加剤をさらに含有し得る。破壊剤の目的は、破碎流体の粘度を「破壊する」または減少させることであり、これにより、この流体は、浄化中に破碎からより容易に回収される。破壊剤は、安定剤ナノ粒子が少なくとも1つのVESの分解を阻止または防止するという点で、安定剤ナノ粒子とは異なる。いくつかの実施形態では、ナノ粒子を含有する粘弾性流体は、破壊剤材料も含み得る。破壊剤材料は、カプセル化された破壊剤を含む。追加の添加剤としては、高分子電解質、例えばポリカチオン及びポリアニオン、両性イオン性ポリマー、例えば両性イオン性ポリアクリルアミド及びコポリマー、ならびに他の界面活性剤が挙げられ得るが、これらに限定されない。

10

#### 【0036】

また任意に、本開示に記載の粘弾性流体は、前述の考えられる添加剤を含んでもよく、破碎領域に多孔質パックを形成することによって破碎動作が完了した後のプロパントの逆流を制限するように設計された材料も含み得る。「プロパント逆流防止剤」と呼ばれるそのような材料は、SchlumbergerからPROPNET（登録商標）の名称で入手可能なものなど、当該技術分野において既知のいかなるものであってもよい。

#### 【0037】

本開示に記載の一実施形態は、粘弾性流体を用いて、坑井によって貫通した地下層を処理する方法であって、粘弾性界面活性剤及びナノ粒子粘度改質剤をブライン溶液に添加して、粘弾性流体を生成することを含む。次いで、粘弾性流体は、坑井を通して地下層に導入され、高温粘弾性流体は、250°Fを超える温度に供される。

20

#### 【0038】

1つ以上の実施形態では、高温粘弾性流体は、275°Fを超える温度に供され、他の実施形態では、高温粘弾性流体は、300°Fを超える温度に供される。

#### 【実施例】

#### 【0039】

##### 実施例1

本実施例では、5重量%の高温粘弾性界面活性剤(HT VES)(Armovis(登録商標)EHS)を、30重量%のCaCl<sub>2</sub>ブラインに添加することによって、ベースライン粘弾性流体を調製した。より具体的には、40.7ミリリットル(mL)の水道水、26.8グラム(g)のCaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、及び2.6mLのHT VESと一緒に混合して、ベースライン流体を形成した。室温から約350°Fまでの流体の粘度を、Fann 50型粘度計を用いて100/秒(s<sup>-1</sup>)の剪断速度で測定し、図1にプロットした。第2の試料において、6pptのカーボンナノチューブ(CNT、多層カーボンナノチューブ、95重量%、30~50ナノメートル(nm)OD、Cheap Tubes Inc.製、5%の不純物が炭素粉末であると考えられる)をベースライン流体に混合した。同様に、室温から350°Fまでの粘度を測定し、図1にプロットした。第3の試料において、12pptの同じカーボンナノチューブをベースライン流体に混合した。同様に、室温から350°Fまで粘度を測定し、図1にプロットした。約250°F~約350°Fの間で平均して、粘度は、6pptのカーボンナノチューブの添加で約20%増強され、12pptのカーボンナノチューブの添加で約26%増強された。カーボンナノチューブを添加し、VES分子を含まない同じ30% CaCl<sub>2</sub>ブライン中で混合したとき、カーボンナノチューブの分散は、ナノチューブが凝集体中に留まることが好ましい流体中では不良であった。HT VESを流体中に添加すると、分散が大幅に改善され、カーボンナノチューブは、流体中に均一に分布しているように見えた。

30

40

#### 【0040】

##### 実施例2

第1の試料において、5重量%のHT VES(Armovis(登録商標)EHS)を30重量%のCaCl<sub>2</sub>ブラインに添加することによって、ベースライン粘弾性流体を

50

調製した。より具体的には、40.7 mLの水道水、26.8 gの $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、及び2.6 mLのHT VESと一緒に混合して、ベースライン流体を形成した。室温から約350°Fまでの流体の粘度を、Fann 50型粘度計を用いて $100\text{ s}^{-1}$ の剪断速度で測定し、図2にプロットした。第2の試料において、4 pptの $\text{ZrO}_2$ ナノ材料(US Research Nanomaterials, Inc. 製、99.95%、20 nm)を粘弾性ベースライン流体に混合した。同様に、室温から350°Fまでの粘度を測定し、図2にプロットした。約250°F～約350°Fの間で平均して、粘度は、4 pptの $\text{ZrO}_2$ ナノ粒子の添加で約24%増強された。第3の試料において、4 pptの同じ $\text{ZrO}_2$ ナノ材料を、VESなしの同じ30%  $\text{CaCl}_2$  プラインに添加した。同様に、室温から350°Fまで粘度を測定した。第1の試験におけるベースラインVES粘弾性流体の粘度、及び第3の試験における4 pptの $\text{ZrO}_2$ ナノ材料の粘度を数学的に加算し(単純加算)、点線によって表されるように、図2にプロットした。点線は、約250°Fを超える温度に対して、HT VES及び4 pptの $\text{ZrO}_2$ ナノ材料の両方を含有する粘弾性試料流体中の実際の粘度と比較して、より低い粘度を示す。これは、HT VESと $\text{ZrO}_2$ ナノ材料との間の流体に、高温での流体粘度を高めるための相乗効果があることを示唆している。

#### 【0041】

図2中、ベースライン流体の粘度及び4 pptの $\text{ZrO}_2$ ナノ材料の粘度は、単純加算によって数学的に加算され、図2にプロットされる。予想される結果は、約250°Fを超える温度に対して、HT VES及び4 pptの $\text{ZrO}_2$ ナノ材料の両方を含有する粘弾性試料流体中の理論粘度と比較して、より小さい粘度を示す。これは、HT VESと $\text{ZrO}_2$ ナノ材料との間の流体に、高温での流体粘度を高めるための相乗効果があることを示唆している。 $\text{ZrO}_2$ ナノ粒子は、ファンデルワールス力などの力を通して、流体中の複数のHT VESミセルに同時に付着している可能性があり、したがってHT VESミセルの3Dネットワークを強化し、流体粘度を増強する。

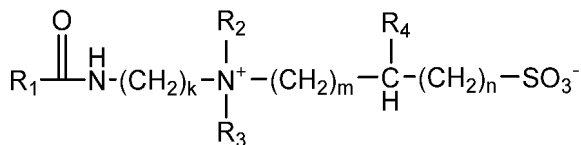
以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

#### 実施形態1

地下層用粘弾性流体であって、

式(I)：

#### 【化4】



に従った粘弾性界面活性剤であって、式中、 $\text{R}_1$ が、17～29個の炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基であり、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ がそれぞれ独立して、1～6個の炭素原子の直鎖または分枝アルキルまたはヒドロキシアルキル基から選択され、 $\text{R}_4$ が、1～4個の炭素原子のH、ヒドロキシル、アルキル、またはヒドロキシアルキル基から選択され、 $k$ が2～20の整数であり、 $m$ が1～20の整数であり、 $n$ が0～20の整数である、粘弾性界面活性剤と、

ライン溶液と、

0.1～500ナノメートル、または0.1～100ナノメートルの粒径を含む少なくとも1つのナノ粒子粘度調整剤と、  
を含む、地下層用粘弾性流体。

#### 実施形態2

前記粘度調整剤が、非ポリマーである、実施形態1に記載の地下層用粘弾性流体。

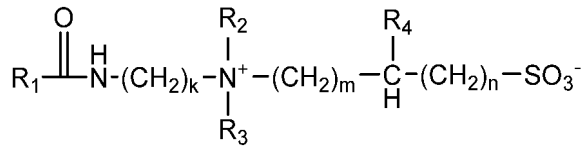
#### 実施形態3

前記粘弾性界面活性剤が、エルカミドプロピルヒドロキシプロピルスルタインを含む、実施形態1に記載の地下層用粘弾性流体。

実施形態 4	溶媒をさらに含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 5	前記溶媒が、水、アルコール、またはこれらの組み合わせから選択される、実施形態 4 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 6	前記アルコールが、一価アルキルオキシ、ジオール、トリオール、またはこれらの組み合わせを含む、実施形態 5 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 7	前記粘弾性流体が、0.5 体積% ~ 20 体積%、または 2 体積% ~ 8 体積%、または 3 体積% ~ 6 体積%の重量の粘弾性界面活性剤を含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	10
実施形態 8	前記粘弾性流体が、溶液中に 1 重量% ~ 50 重量%、または 10 重量% ~ 40 重量%、または 15 重量% ~ 35 重量%の塩を含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 9	前記ブライン溶液が、1 つ以上の金属塩、金属ハロゲン化物を含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 10	前記ブライン溶液が、1 つ以上のアルカリまたはアルカリ土類金属ハロゲン化物を含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	20
実施形態 11	前記金属ハロゲン化物が、塩化カルシウム、臭化カルシウム、臭化亜鉛、またはこれらの組み合わせを含む、実施形態 10 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 12	前記ナノ粒子粘度調整剤が、カーボンナノチューブ、ZnO ナノ材料、ZrO <sub>2</sub> ナノ材料、またはこれらの組み合わせのうちの 1 つ以上を含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 13	前記ナノ粒子粘度調整剤が、ナノサイズのジルコニウム (Zr) 化合物、チタン (Ti) 化合物、セシウム (Cs) 化合物、亜鉛 (Zn) 化合物、アルミニウム (Al) 化合物、ホウ素 (B) 化合物、スズ (Sn) 化合物、カルシウム (Ca) 化合物、マグネシウム (Mg) 化合物、鉄 (Fe) 化合物、クロム (Cr) 化合物、シリカ (Si) 化合物、またはこれらの組み合わせを含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	30
実施形態 14	前記粘弾性流体が、0.001 重量% ~ 5 重量%、0.01 重量% ~ 2 重量%、または 0.04 重量% ~ 0.24 重量%のナノ粒子粘度調整剤を含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 15	前記粘度調整剤が、10 ~ 60 nm の粒径を有する、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	40
実施形態 16	破壊剤材料をさらに含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 17	少なくとも 1 つの追加の界面活性剤をさらに含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	
実施形態 18	前記追加の界面活性剤が、カチオン性界面活性剤、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、またはこれらの組み合わせを含む、実施形態 1 に記載の地下層用粘弾性流体。	50

実施形態 19

粘弾性流体を用いて、坑井によって貫通した地下層を処理する方法であって、  
 式 (I) に従った粘弾性界面活性剤、ナノ粒子粘度調整剤、及びブライン溶液を混合し  
 て、前記粘弾性流体を生成することであって、前記粘弾性界面活性剤が、式 (I) :  
 【化 5】



10

に従い、式中、 $\text{R}_1$  が、17～29個の炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基であり、  
 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  がそれぞれ独立して、1～6個の炭素原子の直鎖または分枝アルキルまたは  
 ヒドロキシアルキル基から選択され、 $\text{R}_4$  が、1～4個の炭素原子のH、ヒドロキシル、  
 アルキル、またはヒドロキシアルキル基から選択され、 $k$  が2～20の整数であり、 $m$  が  
 1～20の整数であり、 $n$  が0～20の整数であり、

少なくとも1つのナノ粒子粘度調整剤が、0.1～500ナノメートル、または0.1  
 ～100ナノメートルの粒径を含む、生成することと、

前記処理流体が250°Fを超える温度に供される、前記坑井を通して前記粘弾性流体  
 を前記地下層に導入することと、を含む、方法。

実施形態 20

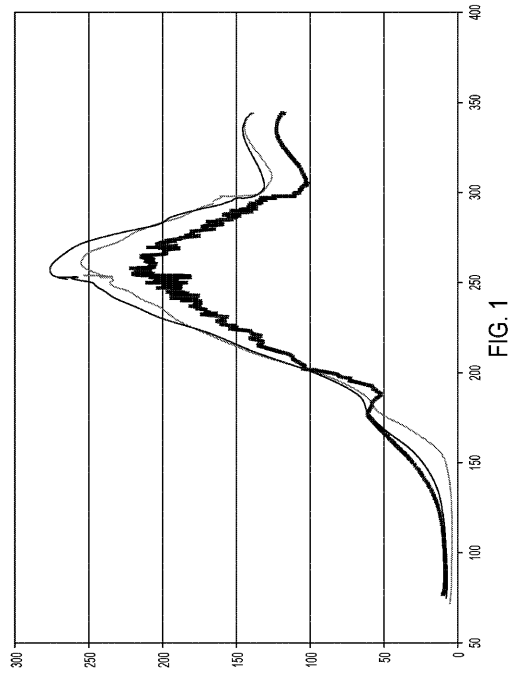
20

前記処理流体が、275°Fを超える温度に供される、実施形態19に記載の粘弾性流  
 体を用いて、坑井によって貫通した地下層を処理する方法。

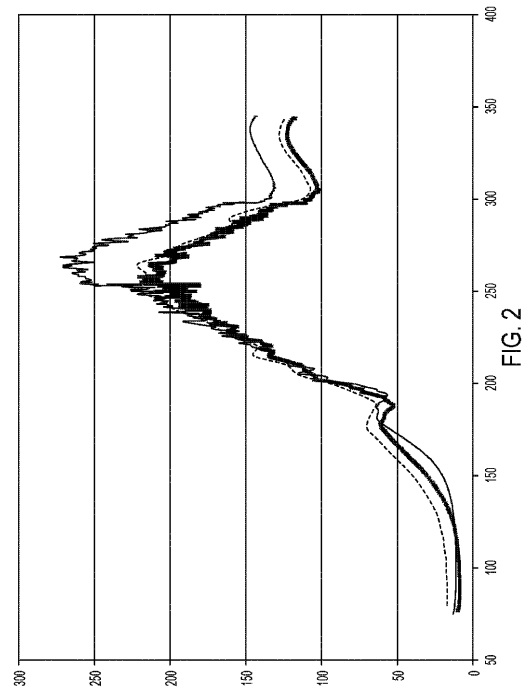
【0042】

特許請求された主題の趣旨及び範囲から逸脱することなく、記載された実施形態に様々  
 な修正及び変更がなされ得ることは、当業者には明らかであるはずである。したがって、  
 本明細書は、様々な記載された実施形態の修正及び変更を網羅し、ただし、そのような修  
 正及び変更が添付の特許請求の範囲及びそれらの同等物の範囲内に入ることを条件とする  
 ことが意図される。

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 リ, レイミン  
サウジアラビア国 31311 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5000 ケアオブ  
サウジ アラビアン オイル カンパニー
- (72)発明者 オッデン, セームス  
サウジアラビア国 31311 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5000 ケアオブ  
サウジ アラビアン オイル カンパニー
- (72)発明者 アル・ムンタシェリ, ガイサン エイ  
サウジアラビア国 31311 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5000 ケアオブ  
サウジ アラビアン オイル カンパニー
- (72)発明者 リャン, フェン  
サウジアラビア国 31311 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5000 ケアオブ  
サウジ アラビアン オイル カンパニー

審査官 小久保 敦規

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2014/0076572(US, A1)  
米国特許出願公開第2008/0153720(US, A1)  
米国特許出願公開第2006/0046937(US, A1)  
国際公開第2008/036812(WO, A2)  
国際公開第2008/151331(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 8/00 - 8/94  
E21B 1/00 - 49/10  
CAplus/REGISTRY(STN)