



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0036973
(43) 공개일자 2018년04월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 8/88 (2006.01) C09K 8/68 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 8/887 (2013.01)
C09K 8/685 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7003562
- (22) 출원일자(국제) 2016년07월21일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년02월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/043321
- (87) 국제공개번호 WO 2017/023564
국제공개일자 2017년02월09일
- (30) 우선권주장
62/200,807 2015년08월04일 미국(US)
15/157,999 2016년05월18일 미국(US)

- (71) 출원인
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
- (72) 발명자
량 평
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
- 알-문타세리 가이탄
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
- 리 레이밍
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
- (74) 대리인
장훈

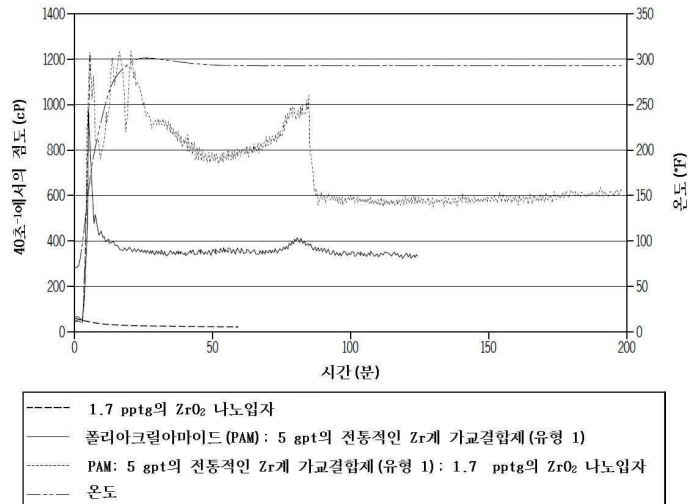
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **나노입자를 갖는 고온 파쇄 유체**

(57) 요약

고온 파쇄 유체에 대한 실시형태는 수성 유체, 카복실-함유 합성 중합체, 0.1 내지 500 나노미터의 입자 크기를 가진 금속 산화물 나노입자, 및 카복실-함유 합성 중합체를 가교결합시켜 가교결합된 겔을 형성시키는 금속 가교결합제를 포함하되, 금속 산화물 나노입자는 가교결합된 겔 내에 분산된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 8/882 (2013.01)

C09K 8/885 (2013.01)

C09K 2208/10 (2013.01)

C09K 2208/24 (2013.01)

C09K 2208/26 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

파쇄 유체(fracturing fluid)로서,

수성 유체;

카복실-함유 합성 중합체;

0.1 내지 500 나노미터의 입자 크기를 가진 금속 산화물 나노입자; 및

상기 카복실-함유 합성 중합체를 가교결합시켜 가교결합된 겔을 형성시키는 금속 가교결합제를 포함하되,

상기 금속 산화물 나노입자는 상기 가교결합된 겔 내에 분산된, 파쇄 유체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카복실-함유 합성 중합체는 아크릴아마이드계 중합체를 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 아크릴아마이드계 중합체는 폴리아크릴아마이드 공중합체, 폴리아크릴아마이드 삼원중합체(terpolymer), 폴리아크릴아마이드 사원중합체(tetrapolymer), 또는 이들의 조합물을 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 폴리아크릴아마이드 공중합체는 아크릴산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체를 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 파쇄 유체는 0.0002 중량% 내지 2 중량%의 금속 산화물 나노입자를 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속 가교결합제는 지르코늄 가교결합제, 티타늄 가교결합제, 알루미늄 가교결합제, 크롬 가교결합제, 철 가교결합제, 하프늄 가교결합제, 안티몬 가교결합제, 기타 금속 가교결합제, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된, 파쇄 유체.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 파쇄 유체는 0.02중량% 내지 2중량%의 금속 가교결합제를 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 파쇄 유체는 1 내지 60 pptg의 카복실-함유 합성 중합체를 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 파쇄 유체는 1종 이상의 첨가제를 포함하되, 상기 첨가제는 완충제, 항산화제, 살생물제, 점토 안정제, 전환제(diverting agent), 유체 손실 첨가제, 마찰저감제, 철 제어제, 겔 안정제, 계면활성제, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 파쇄 유체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제(amphoteric surfactant), 양쪽이온성 계면활성제(zwitterionic surfactant), 비이온성 계면활성제, 또는 이들의 조합물들

포함하는, 파쇄 유체.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 파쇄 유체는 1 내지 100 pptg의 가교결합된 겔을 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 가교결합된 겔을 분해시키는 점도 파괴제(viscosity breaker)를 더 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 점도 파괴제는 상기 점도 파괴제의 제어된 방출을 위하여 봉합되어 있는(encapsulated), 파쇄 유체.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자 중의 상기 금속 산화물은 산화지르코늄, 산화세슘, 산화티타늄, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 파쇄 유체.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 파쇄 유체는 1 내지 100 pptg의 가교결합된 겔을 포함하고, 상기 가교결합된 겔은 1 내지 50 pptg의 폴리아크릴아마이드, 0.1 내지 500 나노미터의 입자 크기를 가진 금속 산화물 나노입자, 및 상기 폴리아크릴아마이드를 가교결합시켜 상기 가교결합된 겔을 형성시키는 금속 가교결합제를 포함하되, 상기 금속 산화물 나노입자는 상기 가교결합된 겔 내에 분산되는, 파쇄 유체

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자는 산화지르코늄 나노입자이고, 그리고 상기 금속 가교결합제는 지르코늄 가교결합제인, 파쇄 유체.

청구항 17

제1항에 있어서, 염수(brine solution)를 더 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자는 전이 금속 산화물, 희토류 금속 산화물 또는 이들의 조합물을 포함하는, 파쇄 유체.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자는 금속 산화물 나노입자 분산액 내에 있는, 파쇄 유체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은, 2015년 8월 4일자로 출원된 미국 가특허 출원 일련번호 제62/200,807호에 대한 우선권을 주장하는 2016년 5월 18일자로 출원된 미국 특허 출원 일련번호 제15/157,999호에 대한 우선권을 주장하며, 이들 기초 출원은 참고로 이들의 전문이 본 명세서에 편입된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용의 실시형태는 일반적으로 파쇄 유체(fracturing fluid)에 관한 것이고, 더욱 구체적으로는 금속 산화물 나노입자를 포함하는 파쇄 유체에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 나노-다시(nano-darcy) 내지 마이크로-다시(micro-darcy) 범위의 투과율로 단단한 지하 가스 형성부 내에 고정된 가스를 추출하려고 상당한 주의를 기울여왔지만; 그러나, 이러한 단단한 지하 가스 형성부는 고온 및 고압을 특징으로 한다. 예를 들어, 이들 형성부에는 300 내지 400°F 정도의 온도가 적용된다. 전통적인 유압식 파쇄 유체는 가교결합된 다당류 겔, 예컨대, 구아 및 구아 유도체를 이용해서 프로판트(proppant)를 표면으로부터 목적하는 처리 구역으로 이송할 수 있지만; 그러나 구아 및 구아 유도체는 이들 고온에서 불안정하다.

[0006] 열적으로 안정적인 합성 중합체, 예컨대, 폴리아크릴아마이드는, 300 내지 400°F의 온도에서 파쇄 유체에 이용될 수 있지만; 그러나, 이들 중합체는 프로판트를 현탁시키는데 충분한 점도를 발생시키기 위하여 매우 고농도에서 사용되어야 한다. 이들 유체의 높은 중합체 농도는 파쇄 작업의 말기에 완전히 분해되기 매우 어렵게 만든다. 따라서, 가스 저장소 내의 중합체 잔사는 가스 흐름을 차단할 수 있다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 지하 가스 형성부 내에 중합체 잔사를 저감시키는 한편, 고온에서 안정적인 파쇄 유체에 대해서 지속적인 요구가 있다.

[0008] 본 개시내용의 실시형태는 수성 유체, 카복실-함유 합성 중합체, 0.1 내지 500 나노미터의 입자 크기를 가진 금속 산화물 나노입자; 및 카복실-함유 합성 중합체와 금속 산화물 나노입자를 가교결합시켜 가교결합된 겔을 형성시키는 금속 가교결합제를 포함하는 고온 파쇄 유체를 이용함으로써 이들 요구를 충족시킨다.

[0009] 전이 금속 산화물 또는 희토류 산화물을 포함할 수 있는 금속 산화물 나노입자는, 파쇄 유체의 점도를 증가시킴으로써, 파쇄 유체 내 폴리아크릴아마이드의 농도의 저감을 허용한다. 파쇄 유체 내 폴리아크릴아마이드의 농도를 저감시킴으로써, 파쇄 유체는 이의 필요한 점도를 고온, 예를 들어, 300 내지 400°F에서 유지하면서 더 적은 중합체 잔사를 남긴다.

[0010] 기재된 실시형태의 추가의 특성 및 이점은 후술하는 상세한 설명에서 제시될 것이며, 부분적으로는 후술하는 상세한 설명, 청구범위뿐만 아니라 첨부된 도면을 비롯한, 기재된 실시형태를 실시함으로써 인지되거나 그 기재로부터 당업자에게 용이하게 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 1) 폴리아크릴아마이드, Zr계 가교결합제(유형 1), 및 ZrO₂ 나노입자 분산액을 포함하는 파쇄 유체; 2) 폴리아크릴아마이드 및 Zr계 가교결합제(유형 1)를 포함하지만, ZrO₂ 나노입자 분산액을 포함하지 않는 파쇄 유체; 및 3) ZrO₂ 나노입자 분산액에 대한 점도 대 시간 및 온도의 그래프,

도 2는, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 1) 폴리아크릴아마이드, Zr계 가교결합제(유형 1), 및 ZrO₂ 나노입자 분산액을 포함하는 파쇄 유체; 및 2) 폴리아크릴아마이드 및 Zr계 가교결합제(유형 1)를 포함하지만, ZrO₂ 나노입자 분산액을 포함하지 않는 파쇄 유체에 대한 점도 대 시간 및 온도의 또 다른 그래프,

도 3은, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 다양한 양의 ZrO₂ 나노입자 분산액을 지닌 파쇄 유체를 비교하는 점도 대 시간 및 온도의 그래프,

도 4는, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 다양한 양의 TiO₂ 나노입자 분산액을 지닌 파쇄 유체를 비교하는 점도 대 시간 및 온도의 그래프,

도 5는, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 다양한 양의 CeO₂ 나노입자 분산액을 지닌 파쇄 유체를 비교하는 점도 대 시간 및 온도의 그래프,

도 6은, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 다양한 양의 브롬산나트륨 파괴제(breaker)가 첨가된 파쇄 유체를 비교하는 점도 대 시간 및 온도의 그래프,

도 7은, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 봉합된(encapsulated) 파괴제 및 미봉합된 브롬산나트륨 파괴제의 조합을 포함하는 파쇄 유체 대 파괴제가 첨가되지 않은 파쇄 유체를 비교하는 점도 대 시간 및 온도의 그래프,

도 8은, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 브롬산나트륨 파괴제가 첨가된 파쇄 유체와 첨가되지 않은 파쇄 유체를 비교하는 점도 대 시간 및 온도의 그래프,

도 9는, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, ZrO₂ 나노입자 분산액을 지닌 샘플 파쇄 유체에 대한 점도 대 시간 및 온도의 그래프,

도 10은, 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른, 분말 형태 또는 분산액 형태를 지닌 파쇄 유체를 비교하는 점도 대 시간 및 온도의 그래프.

도면에 제시된 실시형태는 사실상 예시적인 것이며 청구범위에 대한 제한으로서 의도된 것은 아니다. 게다가, 도면의 개별적인 특성은 상세한 설명을 고려하면 더욱 충분히 명백해질 것이고 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 개시내용의 실시형태는 나노입자를 지닌 파쇄 유체에 관한 것으로, 여기서 파쇄 유체는, 해당 파쇄 유체가 지하 형성부 내로 유동되어 당해 형성부 내 균열을 개시시키거나 연장시키는데 충분한 속도 및 인가된 압력에서 유정(wellbore) 아래로 주입되도록 하는데 적합하다.
- [0013] 하나 이상의 실시형태에 있어서, 파쇄 유체는 수성 유체, 합성 중합체(예를 들어, 카복실-함유 합성 중합체), 금속 가교결합체 및 금속 산화물 나노입자를 포함할 수 있다. 금속 산화물 나노입자는 카복실-함유 합성 중합체(또한 베이스(base) 유체라고도 지칭됨)의 적어도 일부와 상호작용하여 개선된 안정성 및 점도를 나타낸다. 금속 산화물 나노입자는, 파쇄 유체에서 사용될 경우, 파쇄 유체 내 프로판트의 더 양호한 현탁을 허용하도록 점도를 증가시킨다. 프로판트의 적절한 현탁액은 지하 형성부를 개방 상태로 유지시켜 지하 형성부에 어떠한 손상도 없이 가스 혹은 오일의 추출을 허용한다.
- [0014] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "나노입자"는 0.1 내지 500 나노미터(nm)의 평균 입자 크기를 가진 입자를 의미한다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 나노입자는 1 내지 100nm, 또는 1 내지 80nm, 또는 5 내지 75nm, 또는 10 내지 60nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0015] 각종 금속 산화물 나노입자가 상정된다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 금속 산화물은 1종 이상의 전이 금속 산화물, 예를 들어, 전이 금속 또는 전이후 금속의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어 그리고 제한 없이, 이들 전이 금속 산화물은 산화지르코늄 및 산화티타늄의 1종 이상의 포함할 수 있다. 또 다른 실시형태에 있어서, 금속 산화물은 희토류 산화물, 예컨대, 산화세슘을 포함할 수 있다. 구체적인 실시형태에 있어서, 금속 산화물 나노입자는 산화지르코늄 나노입자이다. 금속 산화물 나노입자는 파쇄 유체에 각종 형태로, 예컨대, 분말 형태로 또는 분산액, 예를 들어, 수성 분산액으로 첨가될 수 있다. 후속하는 실시예 10에서 예시된 바와 같이, 몇몇 실시형태에 있어서, 분산액 내 금속 산화물 나노입자를 첨가하는 것이 바람직한데, 그 이유는 카복실-함유 합성 중합체와의 가교결합을 증가시키기 때문이다. 게다가, 추가의 실시형태에 있어서, 금속 산화물 나노입자는 중합체, 계면활성제, 또는 이들의 조합물과 안정화될 수 있다. 구체적인 실시형태에 있어서, 금속 산화물 나노입자는 중합체, 예컨대, 폴리비닐피롤리돈과 안정화될 수 있다.
- [0016] 마찬가지로, 각종 카복실-함유 합성 중합체가 파쇄 유체에 대해서 상정된다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 카복실-함유 합성 중합체는 카복실기를 함유하는 1종 이상의 단량체 또는 이의 유도체, 예컨대, 카복실 함유 단량체의 염 또는 에스터(예컨대, 아크릴레이트)로부터 제조된 중합체를 포함한다.
- [0017] 예를 들어, 카복실-함유 합성 중합체는 폴리아크릴아마이드 중합체일 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 폴리아크릴아마이드 중합체 및 공중합체는 폴리아크릴아마이드 공중합체, 폴리아크릴아마이드 삼원중합체(terpolymer), 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 폴리아크릴아마이드 중합체는, 공중합체이든지, 또는 삼원중합체이든지 간에, 아크릴산, 또는 카복실기를 함유하는 기타 단량체, 또는 이들의 염 또는 에스터, 예컨대, 아크릴레이트, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체를 포함할 수 있다. 상기 아크릴레이트의 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, *n*-프로필 아크릴레이트, 아이소프로필 아크릴레이트, *n*-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, *tert*-부틸 아크릴레이트, *n*-옥틸 아크릴레이트 등을 포함한다. 카복실-함유 단량체 이외의 기타 단량체는 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, N-치환된 아크릴아마이드를 포함할 수 있다. 상기 N-치환된 아크릴아마이드의 추가의 예는, 특히, N-메틸 아크릴아마이드, N-프로필 아크릴아마이드, N-부틸 아크릴아마이드, N,N-다이메틸 아크릴아마이드, N-메틸-N-sec-부틸 아크릴아마이드를 포함한다. 기타 실시형태에 있어서, 카복실-함유 합성 중합체는 부분 가수분해된 카복실-함유 합성 중합체일 수 있다. 후속하는 실시예는 많은 가능한 적합한 예 중 하나인 부분 가수분해된 폴리아크릴아마이드 삼원중합체를

서술한다. 각종 퍼센트의 가수분해가 당업자에게 친숙할 것이다.

- [0018] 위에서 기술된 바와 같이, 파쇄 유체는 또한 3차원 중합체 망상체(network)를 형성하기 위하여 카복실-함유 합성 중합체 간의 가교결합을 촉진시키는 금속 가교결합제를 포함한다. 금속 산화물 나노입자는 이 3차원 중합체 망상체 내에 분산된다. 각종 금속 가교결합제가 적합하게 고려된다. 예를 들어 그리고 제한 없이, 금속 가교결합제는 지르코늄 가교결합제, 티타늄 가교결합제, 알루미늄 가교결합제, 크롬 가교결합제, 철 가교결합제, 하프늄 가교결합제, 안티몬 가교결합제, 기타 금속 가교결합제, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 금속 가교결합제는 유기 금속 산화물 착물을 포함할 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 금속 가교결합제는 지르코늄 가교결합제이다. 지르코늄 가교결합제의 예는 지르코늄 알칸올아민 착물, 지르코늄 알칸올아민 폴리올 착물을 포함할 수 있다. 지르코늄 가교결합제의 적합한 상업적 실시형태는 도르프 케탈 스페셜티 카탈라이즈스사(Dorf Ketal Specialty Catalysts LLC)에서 제조된 TYZOR® 212를 포함할 수 있다.
- [0020] 앞서 기술된 바와 같이, 금속 가교결합제는 카복실-함유 합성 중합체를 가교결합시켜 가교결합된 겔을 형성시킨다. 가교결합된 겔에 대해서 각종 양이 상정된다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 파쇄 유체는 1 내지 100 파운드/1000 겔린(pptg)의 가교결합된 겔, 또는 15 내지 50 pptg의 가교결합된 겔, 또는 20 내지 45 pptg의 가교결합된 겔을 포함할 수 있다.
- [0021] 부가적으로, 파쇄 유체의 개별적인 성분에 대해서 각종 양이 상정된다. 예를 들어 그리고 제한 없이, 파쇄 유체는 1 내지 60 pptg의 카복실-함유 합성 중합체(예컨대, 폴리아크릴아마이드), 또는 1 내지 50 pptg의 카복실-함유 합성 중합체, 또는 10 내지 50 pptg의 카복실-함유 합성 중합체, 또는 20 내지 40 pptg의 카복실-함유 합성 중합체를 포함할 수 있다. 실시예에서 더욱 나타내는 바와 같이, 금속 산화물 나노입자의 존재는 5 중량% 내지 50 중량%의 양만큼 카복실-함유 합성 중합체의 저감을 가능하게 한다.
- [0022] 게다가, 추가의 실시형태에 있어서, 파쇄 유체는 0.0002 중량% 내지 약 2중량%의 금속 산화물 나노입자, 또는 0.002 중량% 내지 0.5중량%의 금속 산화물 나노입자, 또는 0.005 중량% 내지 0.2중량%의 금속 산화물 나노입자를 포함할 수 있다. 부가적으로, 파쇄 유체는 약 0.02 중량% 내지 약 2중량%의 금속 가교결합제를 포함한다.
- [0023] 파쇄 유체는 또한 추가의 첨가제, 예를 들어, 가교결합된 겔의 염 농도를 변화시키는 첨가제를 포함한다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 염수(brine solution) 예컨대, KCl 또는 CaCl₂가 첨가될 수 있다.
- [0024] 임의로, 파쇄 유체는 또한 추가의 성분, 예컨대, 완충제, 항산화제, 살생물제, 점도 안정제, 전환제(diverting agent), 유체 손실 첨가제, 마찰저감제, 철 제어제, 겔 안정제 등을 포함할 수 있다. 파쇄 유체는 파쇄 유체의 표면장력을 낮추기 위하여 사용될 수 있는 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 각종 계면활성제, 예를 들어, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제(amphoteric surfactant), 양쪽이온성 계면활성제(zwitterionic surfactant), 또는 이들의 조합물이 상정된다.
- [0025] 임의로, 파쇄 유체는 또한 가교결합된 겔을 분해시키는 파괴제를 포함할 수 있다. 파괴제는 청소 동안 파쇄 유체가 균열로부터 용이하게 회복될 수 있도록 파쇄 유체의 점도를 저감시키거나 또는 "파괴하는"데 사용된다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 파괴제는 산, 산화제, 효소 파괴제, 킬레이트제, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 파괴제의 예는, 브롬산나트륨, 브롬산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 과황산칼륨, 및 각종 과산화물을 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 부가적으로, 봉합제는 그 안에 봉합되거나 배치된 파괴제의 방출을 제어하거나 지연시키는데 사용될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 파괴제는 봉합된 파괴제와 미봉합된 파괴제의 조합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 파괴제는 브롬산나트륨과 봉합된 브롬산나트륨의 조합물을 포함할 수 있다.
- [0026] **실시예**
- [0027] 본 개시내용의 각종 실시형태는 이하의 실시예에 의해 더욱 명확해질 것이다. 실시예는 사실상 예시적인 것이며, 본 개시내용의 주제를 제한하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [0028] 다음과 같은 표 1은 이하의 실시예 1 내지 10에서 사용된 파쇄 유체의 성분을 나열한다.

표 1

상품명/식별자	조성물/특성	공급처
CELB-217-063-2	부분 가수분해된 폴리아크릴아마이드 삼원 중합체(80% 활성)	ChemEOR
CELB-225-010-2	겔 안정제/항산화제	ChemEOR
DP/EM 5015	부분 가수분해된 폴리아크릴아마이드 삼원 중합체(30% 활성)	SNF
TYZOR 212	Zr계 가교결합제(유형 2)	도르프 케탈 스페셜티 카탈라이즈스사
ZrO ₂ 나노입자 분산액	45-55nm; 수중 20 중량% 활성	유.에스. 리서치나노머티어리얼즈사(U.S. Research Nanomaterials, Inc)
TiO ₂ 나노입자 분산액	루틸 구조; 5-15nm; 수중 15 중량% 활성	유.에스. 리서치나노머티어리얼즈사
CeO ₂ 나노입자 분산액	30-50nm; 수중 20 중량% 활성	유.에스. 리서치나노머티어리얼즈사
테트라메틸 암모늄 클로라이드(TMAC) 분산액	점도 안정제(50 중량% 활성)	
PABA-152L	아세트산/아세트산염 완충제	프레시션 어디티브즈사(Precision Additives)
ProCap BR	봉합된 브롬산나트륨 파괴제	프리즈 인더스트리즈사(Fritz Industries)

[0030] 실시예 1 내지 6에 대한 합성 방법

[0031] 실시예 1 내지 6의 가교결합된 겔 샘플은 와링(Waring)(등록상표) 블렌더를 이용해서 제조되었다. 표 1을 참조하면, 베이스 유체로서 사용되고 있는 폴리아크릴아마이드계 중합체(예를 들어, CELB-217-063-2, 또는 DP/EM 5015)는 수돗물에서 수화되었다. 추가의 첨가제, 예컨대, 완충제, 및 항산화제(CELB-225-010-2)가 베이스 유체에 첨가되고 나서, 금속 산화물 나노입자(ZrO₂, TiO₂ 및 CeO₂) 및 Zr계 금속 가교결합제(유형 1, 5.8 중량% ZrO₂ 함유)가 첨가되었다. 실시예 1 내지 6의 샘플은 일반적으로 100ml의 용적으로 제조되었다. 52ml의 유체 샘플은 B5 Bob 형태가 장착된 Grace M5600 HPHT 유동계(Rheometer)에 배치되었다. 시험은 각각 도 1 내지 도 6에 도시된 온도 프로파일에서 40 초⁻¹의 전단속도를 이용해서 수행되었다.

[0032] 실시예 1

[0033] 도 1에 나타난 바와 같이, 점도 비교는, 1) 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(CELB-217-063-2), 5 gpt의 Zr계 가교결합제(유형 1, 5.8 중량% ZrO₂ 함유), 및 1.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자 분산액을 함유하는 파쇄 유체; 2) 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(CELB-217-063-2) 및 5 gpt의 Zr계 가교결합제(유형 1, 5.8 중량% ZrO₂ 함유)를 포함하지만, ZrO₂ 나노입자 분산액을 포함하지 않는 파쇄 유체; 및 3) 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(CELB-217-063-2), 및 1.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자 분산액(45 내지 55nm; 20 중량% 활성)을 포함하지만, Zr계 가교결합제를 포함하지 않는 파쇄 유체에 대해서 수행되었다. 도 1의 점도 곡선은, 폴리아크릴아마이드가 5 gpt의 전통적인 Zr계 가교결합제(유형 1) 단독으로 가교결합되는 경우보다 Zr계 가교결합제와 ZrO₂ 나노입자 분산액의 조합물이 더 양호한 점도 안정성을 달성하는 것을 입증한다. 이론에 의해 얽매이는 일 없이, ZrO₂ 나노입자와 부분 가수분해된 폴리아크릴아마이드 간의 상호작용은 가교결합된 겔을 강화시키고 가교결합된 겔에 대한 개선된 점도 안정성을 제공한다.

[0034] 실시예 2

[0035] 도 2에 나타난 바와 같이, 또 다른 점도 비교는 1) 25 pptg의 폴리아크릴아마이드(CELB-217-063-2), 5 gpt의 Zr계 가교결합제(유형 1, 5.8 중량%의 ZrO₂ 함유), 및 1.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자 분산액(45 내지 55nm; 20 중량% 활성); 및 2) 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(CELB-217-063-2) 및 5 gpt의 Zr계 가교결합제(유형 1, 5.8 중량%의 ZrO₂ 함유)를 포함하지만, ZrO₂ 나노입자를 포함하지 않는 파쇄 유체에 대해서 수행되었다. 도시된 바와 같이, ZrO₂ 금속 산화물 나노입자의 첨가는 5 pptg만큼 중합체 장입 저감(17% 장입 저감)을 가능하게 하는 한편, 점도를 증가시키고 안정화시킨다.

[0036] 실시예 3

[0037] 도 3에 나타난 바와 같이, 점도 비교는 5 gpt의 Zr계 가교결합제로 가교결합된 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(DP/EM 5015) 및 다수의 농도에서의 ZrO₂ 나노입자 분산액(45 내지 55nm; 20 중량% 활성)을 포함하는 파쇄 유체에 대해서 300°F에서 수행되었다. 구체적으로는, 이하의 양, 즉, 1.0 gpt, 2.0 gpt 및 3.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자를 지닌 3가지 샘플이 시험되었다. 3가지 시험은 모두 ZrO₂ 나노입자를 포함하지 않는 대조 샘플보다 더 양호하게 수행되었으며, 이에 따라서 금속 산화물 나노입자의 첨가는 고온에서 파쇄 유체의 점도를 안정화시키는 것을 돕는다는 것을 나타낸다. 놀랍게도, 2.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자가 첨가된 가교결합된 겔은 최상으로 수행되었고, 300°F에서 180분 초과 동안 40 초⁻¹의 전단속도에서 800 cP 초과로 여전히 남아있었다.

[0038] 실시예 4

[0039] 도 4에 나타난 바와 같이, 점도 비교는 5 pptg의 Zr계 가교결합제(유형 1)로 가교결합된 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(DP/EM 5015) 및 다수의 농도에서의 TiO₂ 나노입자 분산액(루틸; 5 내지 15nm; 분산액 형태 중 15 중량% 활성)을 포함하는 각종 유체에 대해서 300°F에서 수행되었다. 구체적으로는, 이하의 양, 즉, 1.0 gpt, 2.0 gpt 및 3.0 gpt의 TiO₂ 나노입자를 지닌 3가지 샘플이 시험되었다. ZrO₂ 나노입자를 지닌 실시예 3의 샘플과 마찬가지로, TiO₂ 나노입자를 지닌 3가지 샘플은 모두 TiO₂ 나노입자를 포함하지 않는 대조 샘플보다 더 양호하게 수행되었다. 놀랍게도, 1.0 gpt의 TiO₂ 나노입자가 첨가된 가교결합된 겔은 최상으로 수행되었고, 300°F에서 180분 초과 동안 40 초⁻¹의 전단속도에서 650 cP 초과로 여전히 남아있었다.

[0040] 실시예 5

[0041] 도 5에 나타난 바와 같이, 점도 비교는 5 pptg의 Zr계 가교결합제(유형 1)로 가교결합된 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(DP/EM 5015) 및 다수의 농도에서의 CeO₂ 나노입자 분산액(30 내지 50nm; 분산액 형태에서 20 중량% 활성)을 포함하는 각종 파쇄 유체에 대해서 300°F에서 수행되었다. 구체적으로는, 이하의 양, 즉, 1.0 gpt, 2.0 gpt 및 3.0 gpt의 CeO₂ 나노입자를 지닌 3가지 샘플이 시험되었다. 3.0 gpt의 CeO₂ 나노입자가 첨가된 가교결합된 겔은 최상으로 수행되었고 300°F에서 150분 초과 동안 40 초⁻¹의 전단속도에서 1250 cP 초과로 여전히 남아있었다.

[0042] 실시예 6

[0043] 앞서 기술된 바와 같이, 산화제 유형 파괴제 유체가 중합체 잔사에서 균열을 없애기 위하여 파쇄 공정 후에 개별적으로 첨가되었다. 도 6을 참조하면, 점도 비교는 파괴제로서 각종 농도의 브롬산나트륨을 지닌 각종 파쇄 유체에 대해서 300°F에서 수행되었다. 각 가교결합된 겔 샘플은 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(DP/EM 5015), 5 pptg의 Zr계 가교결합제(유형 1), 및 2.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자 분산액을 포함하였지만; 그러나, 샘플은 이하의 양의 브롬산나트륨 파괴제를 함유하는 점에서 상이하다: 제로 파괴제; 0.5 pptg의 브롬산나트륨; 1.0 pptg의 브롬산나트륨; 및 2.0 pptg의 브롬산나트륨. 도시된 바와 같이, 가장 낮은 농도인 0.5 pptg의 브롬산나트륨 샘플이 가교결합된 파쇄 유체를 파괴시키는데 충분하였다.

[0044] 실시예 7 내지 9에 대한 합성 방법

[0045] 실시예 7 내지 9의 샘플은 이하의 절차에 따라서 조제되었다. 이 분야의 물에 대한 물 분석은 다음과 같이 표 2에 있다. 가교결합된 겔은, 물 1리터 중에서 12그램의 DP/EM 5015를 1000 rpm에서 30분 동안 수화시킴으로써 제조된, 30 pptg의 폴리아크릴아마이드(DP/EM 5015)를 포함한다. 두 수원, 즉, 표 2에 나열된 바와 같은 사우디아라비아 우물(Saudi Aramco well) 중 하나로부터의 합성 현지 용수(synthetic field water) 또는 휴스턴 수돗물이 이 전락에서 시험되었다. 유체 샘플은 와링(등록상표) 블렌더를 사용해서 제조되었다. 100ml의 베이스 유체를 취하고 나서, pH 조정제, 겔 안정제, 나노물질, 및 이어서 Zr계 가교결합제(유형 2)를 첨가함으로써 파쇄 유체가 제조되었다. 이하의 표 2에서, 사우디아라비아로부터의 분석된 현지 수원은 약 850 ppm의 총용존고형물(total dissolved solid: TDS)량을 지녔다.

표 2

이온	농도(mg/ℓ)
황산염	126
Cl	461
HCO ₃ ⁻	231
CO ₃ ²⁻	12
Ca	0.6
Mg	1.1
Fe	3.22

[0046]

[0047]

실시예 7

[0048]

도 7은 미봉합된 파괴제와 봉합된 파괴제의 조합을 이용할 경우 300°F의 온도에서의 점도의 효과를 도시한다. 도시된 바와 같이, 파괴제 함유 파쇄 유체와 비교용의 파괴제-무함유 파쇄 유체는 30 pptg의 DP/EM 5015(합성 현지 용수에서 수화됨), 1.8 gpt의 20% 아세트산, 1.0 gpt의 CELB-225-010-2, 2.0 gpt의 TMAC, 1.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자 용액, 및 0.5 gpt의 Zr계 가교결합제(유형 2)를 포함한다. 유체의 pH는 약 5.3이다. 부가적으로, 파괴제 함유 유체는 0.25 pptg의 브롬산나트륨 및 2 pptg의 ProCap BR을 포함한다. 도시된 바와 같이, 파괴제가 사용되지 않은 경우, 여전히 일부 점도가 남아 있으며, 이것은 폴리아크릴아마이드 잔사 증가와 상관 관계가 있다.

[0049]

실시예 8

[0050]

도 8은 봉합된 파괴제를 사용한 경우 350°F의 온도에서의 점도에 대한 효과를 도시한다. 도시된 바와 같이, 파괴제 함유 파쇄 유체 및 비교용의 파괴제-무함유 파쇄 유체는 30 pptg DP/EM 5015 1.8 gpt의 20% 아세트산, 2.0 gpt의 CELB-225-010-2, 2.0 gpt의 50% TMAC, 1.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자 용액, 및 0.9 gpt의 Zr계 가교결합제(유형 2)(pH 대략 5.4)를 포함한다. 파괴제 함유 파쇄 유체는 3.9 pptg의 ProCap BR 봉합된 파괴제를 포함하였다. 실시예 7과 마찬가지로, 도 8에 나타난 바와 같이 파괴제를 사용하지 않은 경우, 여전히 일부 점도가 유지되는 반면에 파괴제는 점도를 본질적으로 제로로 저감시킨다.

[0051]

실시예 9

[0052]

도 9는 ZrO₂ 나노입자를 사용할 경우 400°F의 온도에서의 점도에 대한 안정화 효과를 도시한다. 도시된 바와 같이, 30 pptg DP/EM 5015(합성 현지 용수에서 수화됨), 1.8 gpt의 20% 아세트산, 3.0 gpt의 CELB-225-010-2, 2.0 gpt의 50% TMAC, 1.0 gpt의 ZrO₂ 나노입자 용액, 및 0.9 gpt의 Zr계 가교결합제(유형 2)(pH 대략 5.4)를 포함하는 파쇄 유체는, 약 75분 동안 40 초⁻¹의 전단속도에서 500 cP 초과인 점도를 유지한다.

[0053]

실시예 10

[0054]

도 10에 나타난 바와 같이, 점도 비교는 분말 또는 분산액 형태의 ZrO₂ 나노입자를 포함하는 파쇄 유체에 대해서 300°F에서 수행되었다. 파쇄 유체 샘플은 이하의 성분 혼합물을 포함한다:

[0055]

나노물질 무함유: 수돗물 중 100ml의 25# DP/EM 5015, 0.37ml의 PABA-152L (아세트산/아세트산염 완충제), 0.05ml의 CELB 225-010-2, 0.2ml의 50% TMAC, 및 0.06ml의 Zr계 가교결합제(유형 2). 유체 혼합물은 대략 5.12의 최종 pH를 지닌다.

[0056]

ZrO₂ 나노분산액: 수돗물 중 100ml의 25# DP/EM 5015, 0.1ml의 ZrO₂ 나노입자(45 내지 55nm; 20% 분산액; 20mg의 나노입자 함유), 0.37ml의 PABA-152L(아세트산/아세트산염 완충제), 0.05ml의 CELB 225-010-2, 0.2ml의 50% TMAC, 및 0.06ml의 Zr계 가교결합제(유형 2). 유체 혼합물은 대략 5.30의 최종 pH를 지닌다.

[0057]

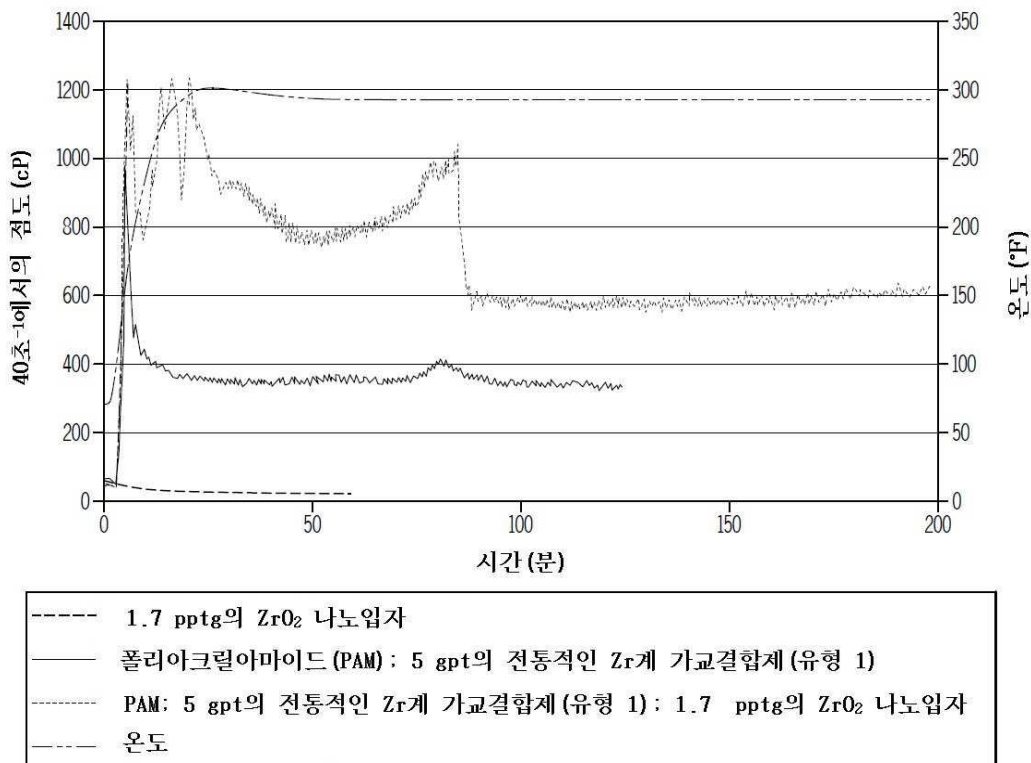
ZrO₂ 분말: 수돗물 중 100ml의 25# DP/EM 5015, 40mg의 ZrO₂ 나노입자(분말; 고순도, 99.95%), 0.37ml의 PABA-152L(아세트산/아세트산염 완충제), 0.05ml의 CELB 225-010-2, 0.2ml의 50% TMAC, 및 0.06ml의 Zr계 가교결합제(유형 2). 유체 혼합물은 대략 5.32의 최종 pH를 지닌다.

[0058] 도 10을 참조하면, 분산액 형태의 20mg의 ZrO₂ 나노입자의 첨가는 130분 동안 40 초⁻¹의 전단속도에서 500 cP를 초과하는 점도를 유지하는데, 이는 나노입자가 없는 유체에 비해서 50% 증가이다. 게다가, 2배량의 ZrO₂ 나노입자 분말의 첨가에 의해서도, 점도 개선(99분 동안 40 초⁻¹에서의 500 cp)은 분산액 형태의 20mg의 ZrO₂ 나노입자를 지닌 샘플에 의해 달성된 점도 개선보다 적다.

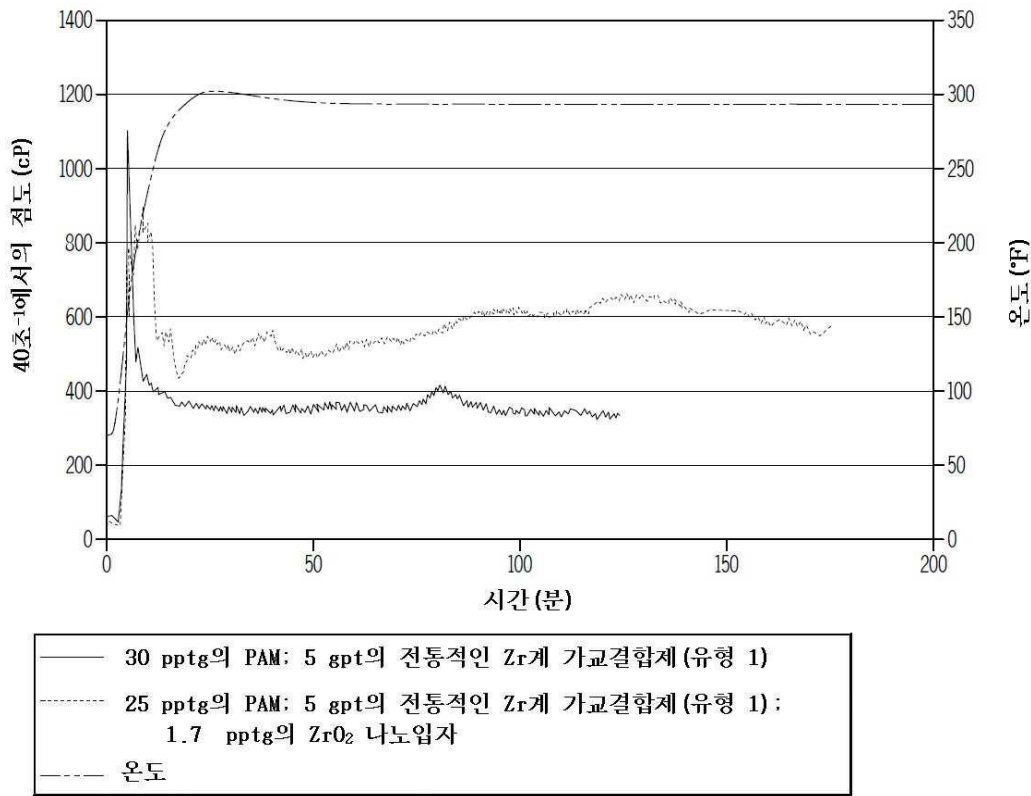
[0059] 청구된 주제의 사상 및 범위를 벗어나는 일 없이 기재된 실시형태에 대하여 다양한 변경 및 변형이 이루어질 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 명세서는 그러한 변경 및 변형이 첨부된 청구범위 및 이의 등가물의 범위 내에 들어가는 한 다양한 기재된 실시형태의 변경 및 변형을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

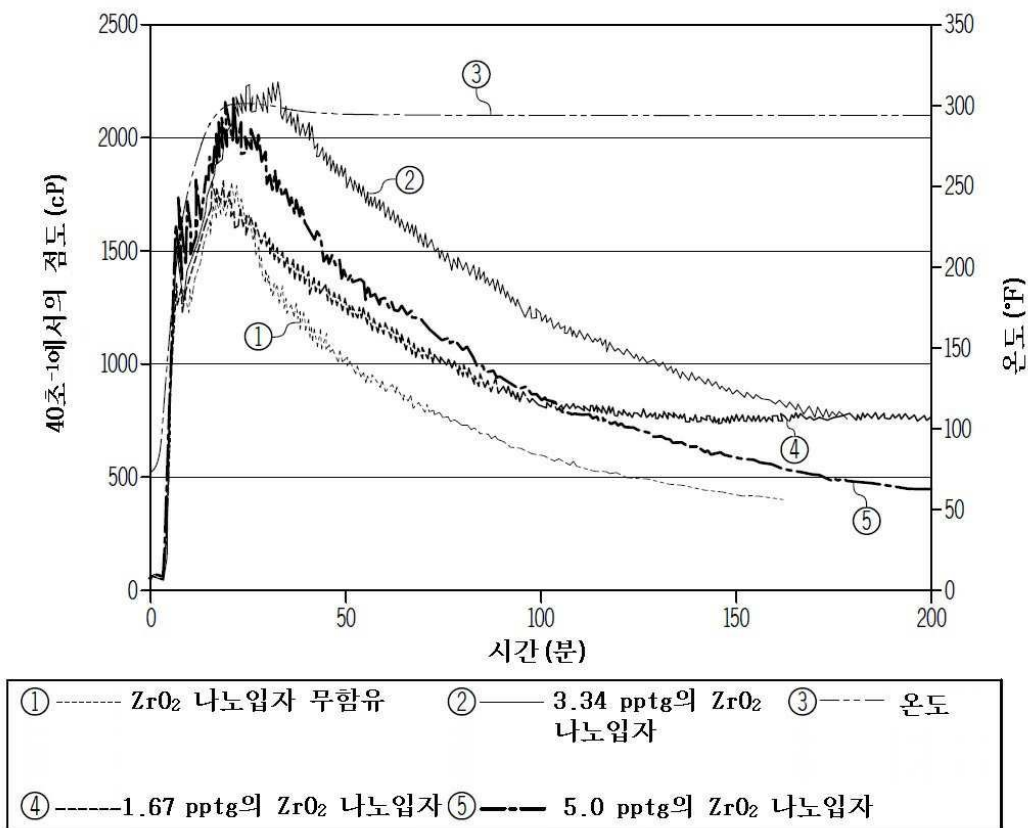
도면1



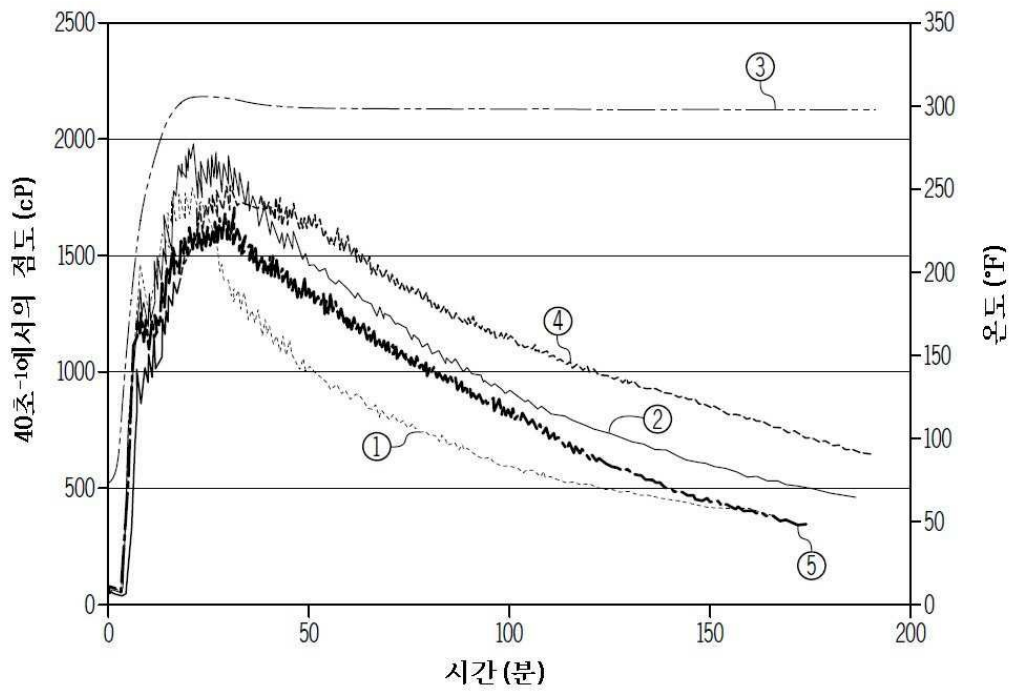
도면2



도면3

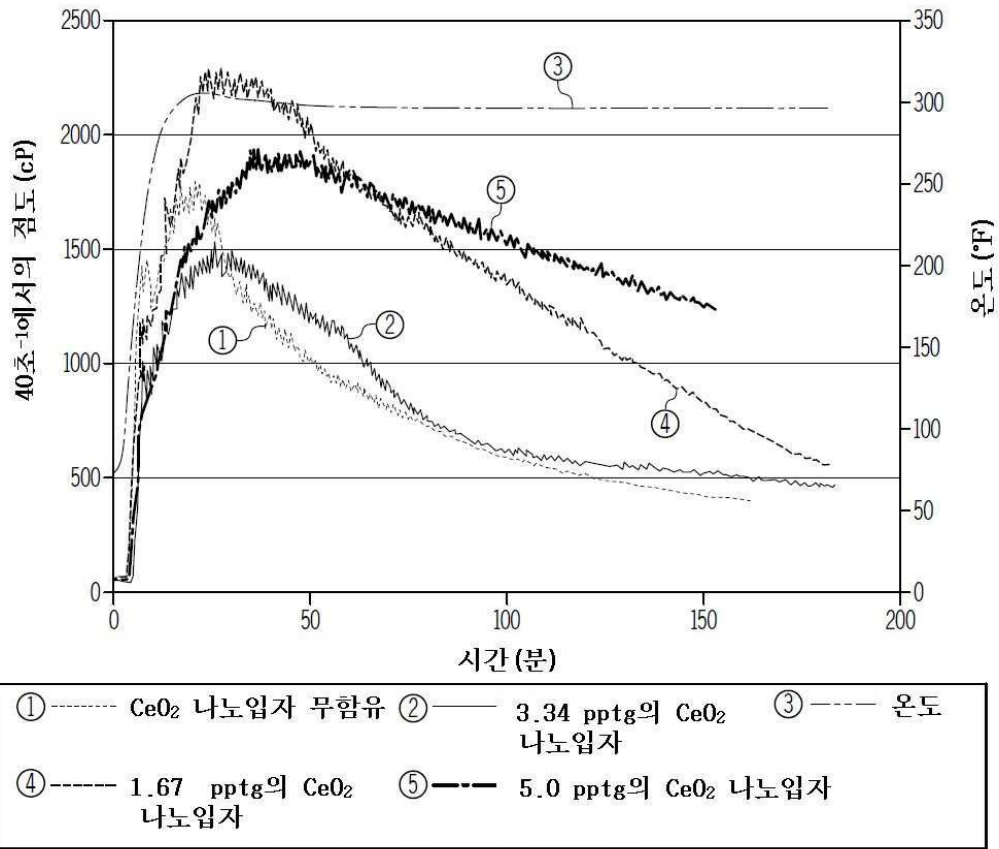


도면4

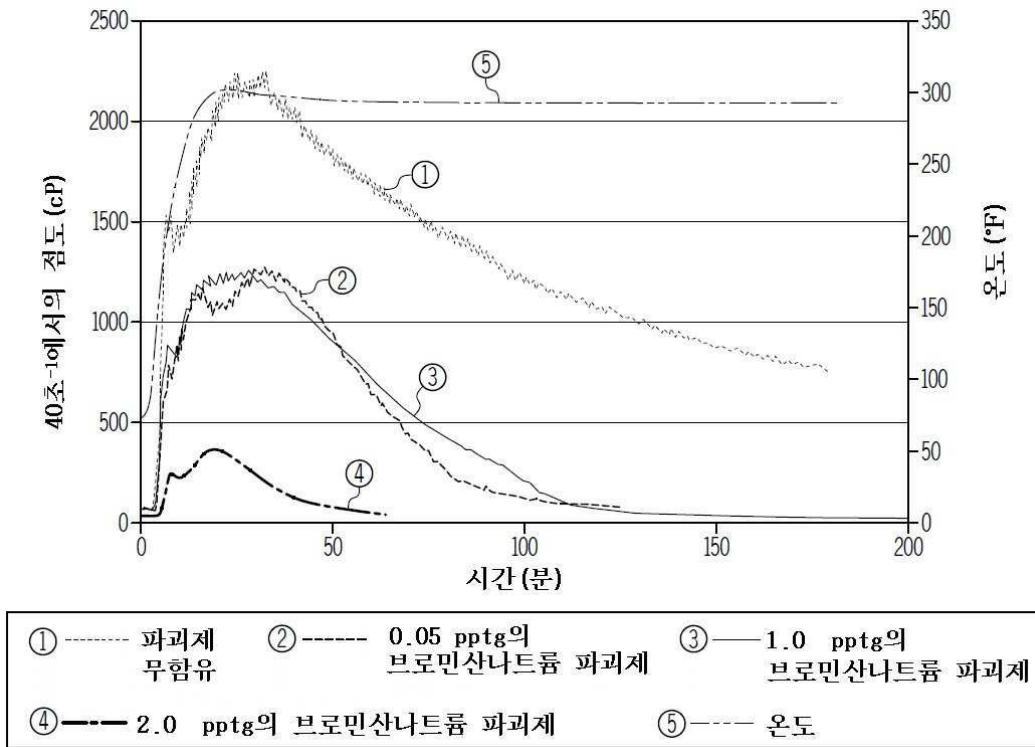


①	----- ZrO ₂ 나노입자 분산액 무함유	②	—— 2.0 gpt의 ZrO ₂ 나노입자 분산액	③	----- 온도
④	----- 1.0 gpt의 ZrO ₂ 나노입자 분산액	⑤	----- 3.0 gpt의 ZrO ₂ 나노입자 분산액		

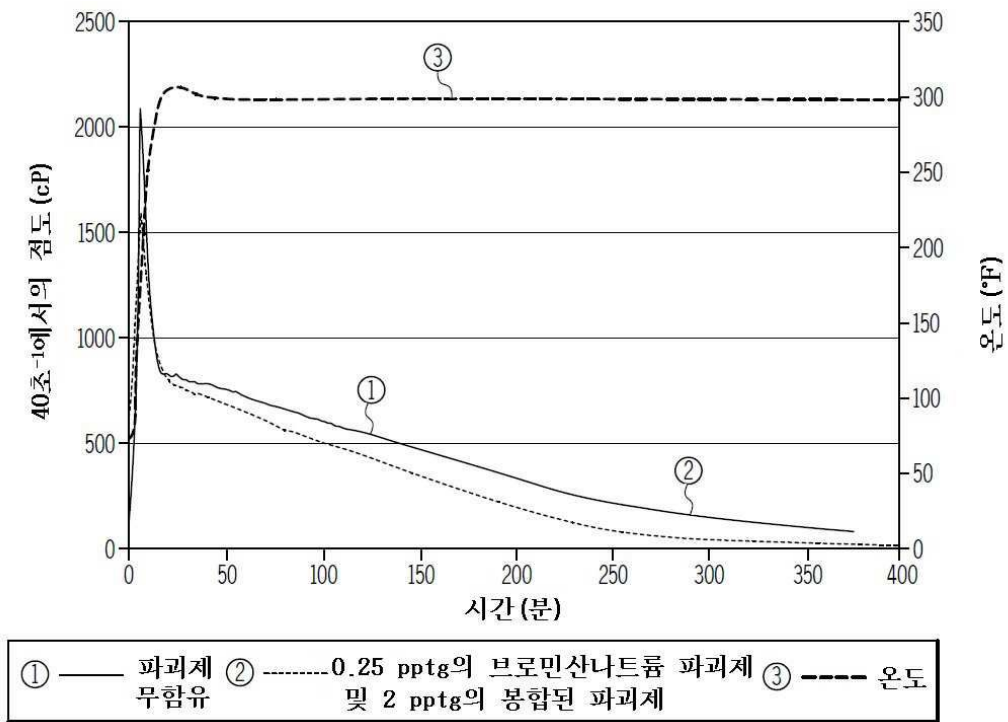
도면5



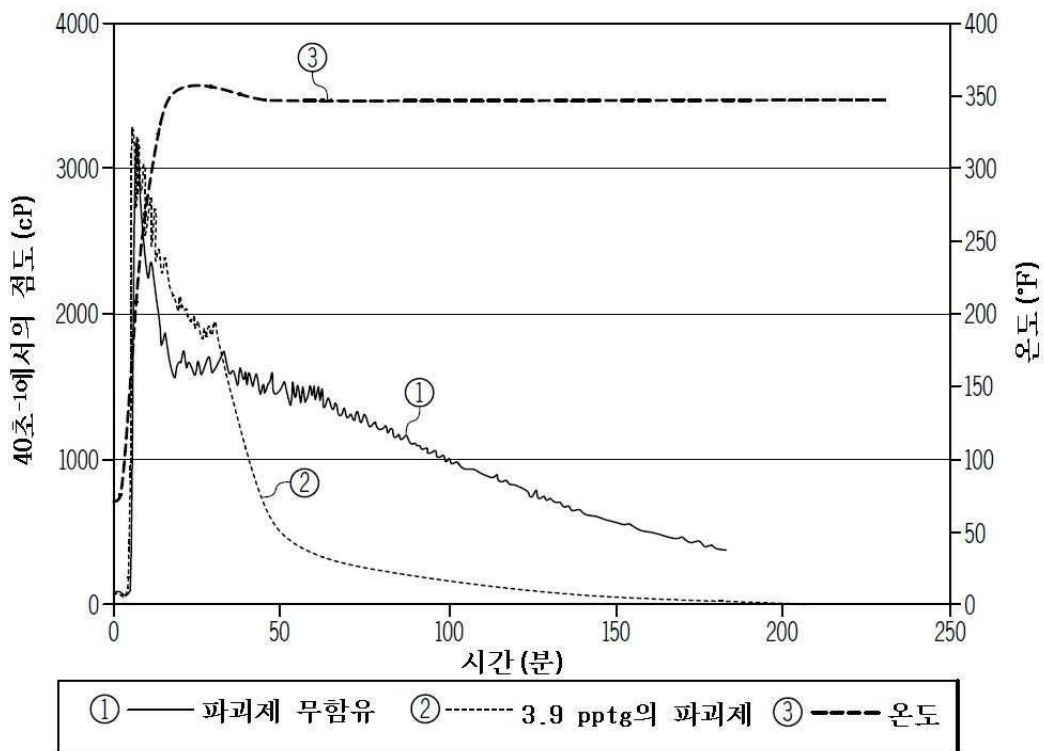
도면6



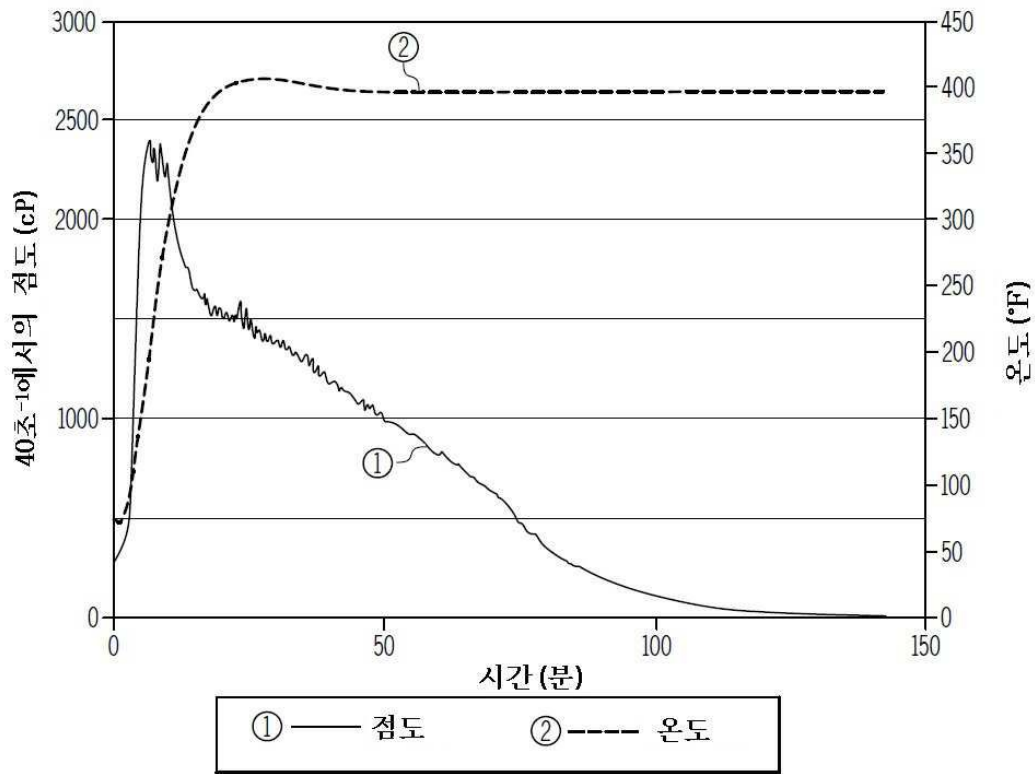
도면7



도면8



도면9



도면10

