

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-503196

(P2009-503196A)

(43) 公表日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(51) Int.Cl.

C09K 8/80 (2006.01)

F I

C09K 8/80

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2008-524153 (P2008-524153)
 (86) (22) 出願日 平成18年7月27日 (2006. 7. 27)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年1月21日 (2008. 1. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/029234
 (87) 国際公開番号 W02007/016268
 (87) 国際公開日 平成19年2月8日 (2007. 2. 8)
 (31) 優先権主張番号 11/192, 711
 (32) 優先日 平成17年7月29日 (2005. 7. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 506332199
 カーボ、サラミクス、インク
 アメリカ合衆国テキサス州75039、ア
 ーヴィング、マカースァ・ブラヴァード
 6565番 スウィート1050
 (74) 代理人 100073841
 弁理士 真田 雄造
 (74) 代理人 100104053
 弁理士 尾原 静夫
 (72) 発明者 キャノウヴァ、ステイーヴ
 アメリカ合衆国ジョージア州31032、
 グレイ、ショートリーフ・レイン 116
 番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス井および油井プロップアントとして有用な焼結球形ペレット

(57) 【要約】

高い強度および低い密度を有する焼結球形複合ペレットが、その製造方法とともに記載される。1つの方法は、クレー、ポーキサイトまたはクレー - ポーキサイト混合物と犠牲相との混合物から未焼結ペレットを形成して、ペレットを焼結させたときに犠牲相がペレットから除去されるようにすることを含む。地下累層の水圧フラクチャリングにおけるこのような焼結ペレットの使用も記載される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の複合焼結球形ペレットを含むガス井および油井プロップアントであって、前記ペレットが、クレーとボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との混合物から調製されたプロップアント。

【請求項 2】

前記ペレットが、石炭、小麦粉、米粉、木材繊維および糖からなるグループから選択された犠牲相材料を含む混合物から製造された、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 3】

前記ペレットが、前記犠牲相材料を約 5 から約 35 重量パーセント含む混合物から製造された、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 4】

前記ペレットが、前記犠牲相材料を約 20 から約 25 重量パーセント含む混合物から製造された、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 5】

前記ペレットが、0 から 100 重量パーセントのクレーと 0 から 100 重量パーセントのボーキサイトとを含むクレー - ボーキサイト混合物を含む、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 6】

前記ペレットが、約 1.80 から約 2.50 の見掛け比重を有する、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 7】

前記ペレットが、約 1.05 から約 1.35 g / cm³ のかさ密度を有する、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 8】

前記犠牲相材料が石炭を含み、前記ペレットが、4,000 psi の圧力において 4.0 重量パーセント未満の圧砕を有する、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 9】

前記ペレットが樹脂でコーティングされた、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 10】

前記樹脂が、フェノール - アルデヒド樹脂、尿素 - アルデヒド - 樹脂、メラミン - アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂およびこのような樹脂の共重合体からなるグループから選択された、請求項 9 に記載のプロップアント。

【請求項 11】

地下累層のフラクチャを支持する方法であって、

クレーとボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との混合物から調製された複数の複合焼結球形ペレットを含むプロップアントを流体と混合すること、および

地下累層のフラクチャの中に前記混合物を導入すること

を含む方法。

【請求項 12】

前記ペレットがそれから調製された前記混合物が、石炭、小麦粉、米粉、木材繊維および糖からなるグループから選択された犠牲相材料を含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ペレットがそれから調製された前記混合物が、前記犠牲相材料を約 5 から約 35 重量パーセント含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ペレットがそれから調製された前記混合物が、前記犠牲相材料を約 20 から約 25 重量パーセント含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記ペレットがそれから調製された前記混合物が、0から100重量パーセントのクレ-と0から100重量パーセントのボーキサイトとを含むクレ-ボーキサイト混合物を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項16】

前記ペレットが、約1.80から約2.50の見掛け比重を有する、請求項11に記載の方法。

【請求項17】

前記ペレットが、約1.05から約1.35 g / cm³のかさ密度を有する、請求項11に記載の方法。

【請求項18】

前記犠牲相材料が石炭を含み、前記ペレットが、4,000 p s iの圧力において4.0重量パーセント未満の圧砕を有する、請求項11に記載の方法。

【請求項19】

前記ペレットが樹脂でコーティングされた、請求項11に記載の方法。

【請求項20】

前記樹脂が、フェノール-アルデヒド樹脂、尿素-アルデヒド-樹脂、メラミン-アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂およびこのような樹脂の共重合体からなるグループから選択された、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

複数の複合焼結球形ペレットを含むガス井および油井プロパントを製造する方法であって、

(a) クレ-とボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との混合物を、高強度混合物として形成すること、

(b) 前記混合物を攪拌しながら、前記混合物から複合球形ペレットを形成させるのに十分な水を加えること、

(c) 約100 から約300 の範囲の温度で前記ペレットを乾燥させること、および

(d) 乾燥させた前記ペレットを、焼結球形ペレットの回収を可能にする十分な期間、約2,400 ° Fから約2,800 ° Fの範囲の温度で焼結させること

を含む方法。

【請求項22】

クレ-とボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との前記混合物が、石炭、小麦粉、籾殻、木材繊維および糖からなるグループから選択された犠牲相材料を含む、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

クレ-とボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との前記混合物が、前記犠牲相材料を約5から約35重量パーセント含む、請求項21に記載の方法。

【請求項24】

クレ-とボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との前記混合物が、前記犠牲相材料を約20から約25重量パーセント含む、請求項21に記載の方法。

【請求項25】

クレ-とボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との前記混合物が、0から100重量パーセントのクレ-と0から100重量パーセントのボーキサイトとを含むクレ-ボーキサイト混合物を含む、請求項21に記載の方法。

【請求項26】

前記ペレットが、約1.80から約2.50の見掛け比重を有する、請求項21に記載の方法。

【請求項27】

前記ペレットが、約1.05から約1.35 g / cm³のかさ密度を有する、請求項2

10

20

30

40

50

1 に記載の方法。

【請求項 28】

前記犠牲相材料が石炭を含み、前記ペレットが、4,000 psi の圧力において 4.0 重量パーセント未満の圧砕を有する、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 29】

前記ペレットが樹脂でコーティングされた、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 30】

前記樹脂が、フェノール - アルデヒド樹脂、尿素 - アルデヒド - 樹脂、メラミン - アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂およびこのような樹脂の共重合体からなるグループから選択された、請求項 29 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油井およびガス井プロップアント (proppant) に関し、具体的には、応用範囲の広い焼結プロップアントに関する。

【背景技術】

【0002】

石油および天然ガスは、多孔質で浸透性の地下累層 (subterranean formations) を有する井戸から生産される。累層の孔隙は、累層が石油およびガスを蓄えることを可能とし、累層の浸透性は、石油またはガス流体が累層の中を移動することを可能とする。累層の浸透性は、井戸の産出のために石油およびガスが流れることを可能とするのに不可欠である。時には、ガスまたは石油を保持した累層の浸透性が、石油およびガスを経済的に回収するのには不十分であることがある。別のケースでは、井戸の操業中に、それ以上の回収が不経済になる程度まで、累層の浸透性が低下する。このような場合には、累層にフラクチャ (fracture) を形成し、プロップアント材料ないしプロップ剤 (propping agent) によって、フラクチャを開いた状態に支持する必要がある。このようなフラクチャリング (fracturing) は通常、水圧によって実施され、プロップアント材料ないしプロップ剤は、流体とプロップ剤とのスラリーとしてフラクチャの中へ運ばれる粒子材料である。このプロップ剤は、累層の閉鎖応力 (closure stress) による圧砕 (crushing) に耐える十分な強度を有していなければならない。圧砕に耐えるためには一般に、井戸が深いほど、プロップアントが強いことが必要である。したがって、浅い井戸で使用されるプロップアントは、深い井戸で使用されるプロップアントほど強い必要はない。

20

30

【0003】

約 85% のアルミナ含量を有する焼結ボーキサイトが、井戸の 20,000 フィートを超える深さでの圧砕に耐える十分な強度を有することは長い間、知られている。しかし、これらの高強度プロップ剤は高い密度、すなわち 3.4 g/cc を超える見掛け比重を有し、ポンピング操作中にプロップ剤を懸濁状態に維持するために高粘度のポンピング流体または高いポンピング流量を必要とする。高密度プロップアントを輸送するために必要なより高い粘度のポンピング流体の使用は、高粘度流体の残留物がポンピング中にフラクチャ面に沿って濃縮され、十分に破壊されない場合には、フラクチャの中に残り、したがって支持されたフラクチャの浸透性を低減させるため、累層のフラクチャ面および結果として生じる被支持フラクチャに対してより多くの損傷を引き起こしうる。高粘度フラクチャ流体の使用に関連したこれらの欠点のため、高密度プロップアントの使用は、高い強度が制御属性である井戸での使用に限定される。高粘度フラクチャ流体の負の効果の結果として、より浅い井戸で使用される、より低い密度およびより小さい強度を有するさまざまなプロップアントが開発された。これらのより低密度のプロップアントは、フラクチャ面および最終的な被支持フラクチャに対する損傷を少なくするより低粘度のフラクチャ流体を必要とする。

40

50

【 0 0 0 4 】

一般に約 3 . 1 から 3 . 4 g / c c の見掛け比重を有する中密度プロップアントは、中程度の深さおよび圧力において十分な浸透性を提供する十分な強度を有することが分かっている。これらの中密度プロップアントでは、F i t z g i b b o n の米国特許第 4 4 2 7 0 6 8 号に記載されているように、密度が主に、アルミナ含量を約 7 5 % まで低減させることによって引き下げられた。中密度プロップアントは一般に、約 8 , 0 0 0 から約 1 2 , 0 0 0 フィートの深さを有する井戸での使用が推奨される。

【 0 0 0 5 】

L u n g h o f e r に対して発行された米国特許第 5 1 2 0 4 5 5 号には、5 0 % のアルミナ含量を有するカオリン・クレーを使用した低密度プロップアントが記載されている。この低密度プロップアントは、2 . 6 2 から 2 . 8 0 g / c c の見掛け比重を有し、約 8 , 0 0 0 フィートまでの深さを有する井戸で使用される。

【 0 0 0 6 】

2 5 % から 4 0 % のアルミナ含量を有する出発材料を使用した、2 . 2 0 から 2 . 6 0 g / c c の見掛け比重を有するより低密度のプロップアントが、S w e e t の米国特許第 5 1 8 8 1 7 5 号に記載されている。米国特許第 5 1 8 8 1 7 5 号に記載されているように、この低い密度は、ポンピング流体の粘度をより低くし、ポンピング流量を小さくすることができることを意味する。これらはともに費用を削減する特徴である。したがって、2 . 1 0 g / c c 以下の見掛け比重など、S w e e t のプロップアントよりもはるかに低い密度を有するプロップアントが求められている。

【 0 0 0 7 】

従来技術から分かるように、材料のアルミナ含量を低減させると一般に、プロップアントの密度が低下する。しかし、一般に、アルミナ含量を低くしすぎると、それに付随してシリカ含量が増大し、それによって強度がかなり低下する。したがって、より低いアルミナ含量の材料を使用することによってより軽いプロップアントを開発しようとする努力は一般に失敗に帰した。それでもやはり、2 . 1 0 g / c c 以下の見掛け比重を有する超低密度プロップアントであって、浅い井戸、例えば深さ約 7 5 0 0 フィートまでの井戸で使用するのに十分な強度を有するプロップアントが求められている。

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、約 1 . 8 0 から約 2 . 5 0 の見掛け比重を有する複合球形ペレット (p e l l e t) ないし粒子が生産される。この球形粒子は、油井およびガス井プロップアントとして有用である。本発明の実施形態のプロップアントは中程度の強度を有し、約 5 0 0 0 p s i までの閉鎖応力において有効である。

【 0 0 0 9 】

このプロップアントは、天然材料から形成された実質的に丸い球形の焼結ペレットを含み、約 6 5 から 9 5 重量パーセントのクレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイト混合物と、約 5 から約 3 5 重量パーセントの犠牲相材料とを含む。このプロップアント粒子を形成するこれらの成分は、約 1 5 ミクロン未満、好ましくは約 1 0 ミクロン未満、最も好ましくは約 5 ミクロン未満の平均粒径を有する。このプロップアントは一般に、犠牲相材料と組み合わせることができ、球形粒子を形成し、本明細書に記載された特性などの所望の特性を有する最終的な多孔質ペレットを形成するために乾燥、焼結させて、犠牲相材料をペレットから除去することができる、任意のアルミノケイ酸塩材料から製造することができる。

【 0 0 1 0 】

本発明の実施形態のプロップアントを生産するための組成物中で使用するのに適したクレー材料には、カオリン・クレー、ダイアスポア・クレー、バーレー・クレーおよびフリント・クレーが含まれる。

【 0 0 1 1 】

本発明の実施形態のプロップアントを生産するための組成物中で使用するのに適したボーキサイト材料には、主成分であるアルミナ (Al_2O_3) と、酸化鉄、ケイ酸アルミニウ

10

20

30

40

50

ム、二酸化チタンおよび石英を含むさまざまな不純物とを含む、天然ボーキサイトが含まれる。

【 0 0 1 2 】

本発明の他の実施形態では、ボーキサイト材料の代わりにアルミナ材料を使用することができる。本発明の実施形態のプロップアントを生産するための組成物で使用するのに適したアルミナ材料は、パイヤー法を使用したアルミナ精製のアルミナ微粉集塵器副生物である。パイヤー法によれば、ボーキサイト鉱石のアルミニウム成分を水酸化ナトリウムに溶解し、この溶液から不純物を除去し、この溶液のアルミナ三水和物を沈殿させ、これをか焼して酸化アルミニウムとする。パイヤー法プラントは本質的に、苛性ソーダ溶液の大きな再循環流を加熱、冷却する装置である。そのサイクルの高温点でボーキサイトが加えられ、中間温度で赤泥が分離され、低温点でアルミナを沈殿させる。本発明の実施形態に基づくプロップアント・ペレットを調製するのに有用なアルミナ微粉は、このパイヤー法の副生物である。好ましいアルミナ微粉生成物は、約 99 % のアルミナ含量および約 13 % ~ 22 % の強熱減量を有する。用語「強熱減量」は、試料を約 100 で乾燥して湿分を放出させ、次いで約 1000 まで加熱して、化学結合水および他の化合物を放出させる、当業者によく知られた過程を指す。この特許出願の目的上、用語「ボーキサイト」には、前述のアルミナ微粉集塵器副生物が含まれるものと理解される。

10

【 0 0 1 3 】

ある実施形態によれば、クレーまたはボーキサイト材料は、か焼されていても、または部分的にか焼されていても、あるいはか焼されていなくてもよい。材料がか焼される場合、これらの材料は、当業者によく知られた方法によって、造粒を容易にし、より高強度の最終生成物を得るために水和水を十分に除去する温度および時間で、か焼することができる。

20

【 0 0 1 4 】

本発明の実施形態のプロップアントを生産するための組成物中で使用するのに適した犠牲相材料には、石炭、小麦粉、籾殻、木材繊維、糖、および点火して燃焼し、または他の方法でペレットから除去されて、その位置に細孔を残す他の有機または無機材料が含まれる。このような材料は、ペレットから除去されて、孔隙を生み出し、その結果、ペレットの密度を低減させることができるため、「犠牲相」を構成すると言う。ある実施形態では、小麦粉が犠牲相材料である。ある実施形態では、プロップアントを生産するための組成物が、小麦粉を 10 重量パーセント含むことができる。ある実施形態では、ペレットの一般的な焼結温度で点火して燃焼し、細孔および灰を残すため、石炭が犠牲相材料である。したがって石炭は、プロップアント・ペレットに所望の孔隙度を与える。ある実施形態では、プロップアントを生産するための組成物が、石炭を、5、10、15、20、25または35重量パーセント含むことができる。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の実施形態のプロップアントを生産するための組成物中で使用するのに適した他の犠牲相材料に、加熱中に部分的にまたは完全にガスに分解する任意の材料が含まれることを、当業者は認識するであろう。

【 0 0 1 6 】

本発明の実施形態のプロップアントを生産するための組成物中で使用する材料は、多種多様なプロップアント材料と両立し、多種多様なプロップアントのマトリックスとして使用することができ、そのようにして、特定の条件または累層に合わせてカスタマイズすることができる多種多様な複合プロップアントを生産することができる。したがって、最初の成分混合物を変更することによって、最終的な焼結複合ペレットの強度、孔隙率、見掛け比重、かさ密度などの特性を制御することができる。

40

【 0 0 1 7 】

特に明示されない限り、組成物に関する全てのパーセンテージ、割合および値は、重量に関して表現される。

【 0 0 1 8 】

50

本発明の実施形態の低密度プロップアントの１つの利点は、累層の所与の空隙を満たすのに、高密度プロップアントに比べて、このプロップアントの重量が少なくてすむことである。プロップアントは一般に重量で販売されるため、使用者は、特定の応用に対して相対的に少ない重量のプロップアントを購入する。この低密度プロップアントの他の利点は、ポンピング操作中により低粘度の流体を使用することができ、その結果、より重いまたはより高密度のプロップアントの使用に比べて、流体の全体費用を低下させ、フラクチャ界面および被支持フラクチャ・バック (p a c k) に対する損傷を低減させることができることである。

【 0 0 1 9 】

本発明はさらに、本発明の実施形態のプロップアントを利用して、深さ約 7 , 5 0 0 フィートまでの油井およびガス井のフラクチャを支持する方法を提供する。このような方法によれば、しばしば「パッド (p a d) 」と呼ばれる粘性流体を、地下累層のフラクチャを開始させ、伝播させる流量および圧力で、井戸に注入する。フラクチャリング流体は、油ベース、水ベース、酸、乳濁液、泡または他の任意の流体とすることができる。フラクチャリング流体の注入は、プロップ・ペレットの配置を可能とする十分な幾何形状のフラクチャが得られるまで続けられる。その後、前述のペレットが予め導入された懸濁流体をフラクチャの中に注入することによって、ペレットをフラクチャの中に配置する。必ずというわけではないが、プロップ・ペレットの分布は通常、多層バックである。ペレットの配置に続いて、フラクチャ内の圧力を累層中に放出させるのに十分な時間、井戸は閉鎖される。これによって、フラクチャが閉じ、フラクチャのさらなる閉鎖に耐えるプロップ・ペレットに圧力をかける。前述の深さの井戸では、プロップアントにかかる圧縮応力が一般に約 5 , 0 0 0 p s i までである。

【 0 0 2 0 】

本発明の実施形態の一方法では、焼結球形ペレットが以下の方法に従って生産される。

【 0 0 2 1 】

１．か焼されていない、または部分的にか焼された、あるいはか焼されたクレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイト混合物および犠牲相材料を粉碎して、粒子の約 9 0 ~ 1 0 0 % が 3 2 5 メッシュ未満のサイズを有するダストなどの微細な粒径のダストとする。このクレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイト混合物と犠牲相材料は、別々に粉碎した後で混合し、または一緒に粉碎することができる。いずれにせよ、犠牲相材料は、クレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイトと均一に混合され、クレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイトとのブレンドとして分布する。このクレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイト混合物および犠牲相材料を、水とともに、所定の比率で、高強度ミキサに加える。

【 0 0 2 2 】

２．このクレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイト混合物、犠牲相材料および水を攪拌して、均一な湿性粒子混合物を形成する。適当な市販の強力攪拌または混合装置は、例えばその開示の全体が参照によって本明細書に組み込まれる B r u n n e r の米国特許番号 3 6 9 0 6 2 2 号に記載されたものなどの、回転可能な水平または傾斜円テーブルおよび回転可能な衝撃インペラを有する。

【 0 0 2 3 】

３．この混合物を攪拌している間に、クレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイト混合物と犠牲相材料との混合物から所望のサイズの本質的に球形の複合ペレットを形成させるのに十分な量の水を加える。その強い混合作用は、粒子全体にわたって水を急速に分散させる。

【 0 0 2 4 】

本質的に球形のペレットを形成させるのに十分な水の総量は一般に、クレー、ボーキサイトまたはクレー - ボーキサイト混合物と犠牲相材料との混合物の約 1 5 から約 3 0 重量パーセントである。総混合時間は通常、約 2 から約 1 5 分である。実質的に丸くて球形のペレットが形成されるようにミキサに加える適当な水の量を決定する方法を当業者は理解するであろう。

10

20

30

40

50

【0025】

ペレットの形成を改善し、未焼結ペレットの強度を増大させるために、任意選択で、結合剤、例えば、さまざまな樹脂またはワックス、デンプンあるいはポリビニルアルコールを、最初の混合物に加えることができる。適当な結合剤は、トウモロコシ・デンプン、ポリビニルアルコールまたはケイ酸ナトリウム溶液あるいはこれらのブレンドを含む。ただしこれらに限定されるわけではない。液体結合剤を混合物に加えることができ、ペントナイト、および/あるいは当業者に知られており、当業者が使用可能なさまざまな樹脂またはワックスを結合剤として使用することもできる。適当な1つの結合剤はトウモロコシ・デンプンであり、約0重量パーセントから1.5重量パーセントのレベルで加えることができる。ある実施形態では、約0.5重量パーセントから0.7重量パーセントの量のトウモロコシ・デンプンを加えることができる。他の実施形態では、適当な結合剤を、原料の約0.25重量パーセントから約1.0重量パーセントの量、またはペレットの形成を助ける他の任意の量、加えることができる。本明細書に報告された値よりも多いまたは少ない結合剤を使用するかどうかは、当業者がルーチンの実験によって決定することができる。

10

【0026】

4. その結果得られたペレットを乾燥し、篩にかけて、窯炉中での焼結中に起こる収縮を補償する適当な焼結前サイズとする。乾燥および篩別ステップ後に得られるはねられた過大および過小なペレットならびに粉末材料は、再利用することができる。ペレットは、乾燥前、または焼成後、あるいはその両方で篩にかけることもできる。

20

【0027】

5. 次いで、1.80から2.50の見掛け比重および約1.05から約1.35 g/cm³のかさ密度を有する焼結球形ペレットの回収を可能にする十分な期間、乾燥ペレットを焼結温度で焼成する。使用する特定の時間および温度は、クレー、ボーキサイトまたはクレー・ボーキサイト混合物と犠牲相材料の相対量によって異なり、これらは、焼成後のペレットの物理試験の結果に基づいて実験的に決定される。なめらかさを高めるために、仕上がったペレットをタンブリングにかけてもよい。

【0028】

本発明の実施形態によれば、犠牲相材料が石炭であるときに、約2400°Fから約2800°Fの温度で未焼結ペレットを焼結させると、石炭が点火、燃焼し、二酸化炭素(CO₂)、採掘された場所によって異なるさまざまな量の二酸化硫黄(SO₂)、および灰分を生み出す。石炭の燃焼はしたがって、少量の灰および細孔をその位置に残す。石炭は未焼結ペレット中に均一に分布しているため、焼結後に残される細孔は、焼結ペレットの全体を通じて均一に分布し、低い密度および高い強度を有する多孔質焼結ペレットを与える。石炭によって残された細孔構造は、見掛け比重試験および水銀ポロシメトリ試験によって、比較的に接続していないことが分かった。さらに、ヘリウム比重瓶によって確認されたとおり、このプロップアント・ペレットは完全に焼結される。

30

【0029】

樹脂コーティングをプロップアントに加えることによって、本発明の実施形態のプロップアントの有用性を、高圧縮応力応用に拡張することができる。樹脂コーティングは硬化していても、または硬化可能であってもよい。一実施形態では、プロップアント・ペレットが、溶媒に溶解した樹脂でコーティングされる。この実施形態では、溶媒を蒸発させ、次いで樹脂を硬化させる。他の実施形態では、プロップアント・ペレットを溶融樹脂と混合し、この溶融樹脂を冷却してペレットをコーティングし、次いでこの樹脂コーティングを硬化させる。あるいは、樹脂コーティングが硬化可能であり、使用前は実質的に硬化していない。この実施形態では、当業者によく知られた技法によって、井戸累層内へ注入した後に樹脂を硬化させる。

40

【0030】

プロップアント・ペレットをコーティングするのに適した樹脂は一般に、基材をコーティングし、次いでより高い重合度に硬化する能力を有する、エポキシ樹脂、フェノール樹脂

50

などの樹脂である。このような樹脂の例には、リソール (resole) およびノボラック型のフェノール - アルデヒド樹脂、尿素 - アルデヒド樹脂、メラミン - アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂およびアルキド樹脂、ならびにこれらの樹脂の共重合体が含まれる。コーティングされた粒子が自由に流動し、通常の貯蔵条件下で集塊を形成しないように、これらの樹脂は、周囲温度で固体の非粘性コーティングを形成しなければならない。

【0031】

ある実施形態では、この樹脂がフェノール - ホルムアルデヒド樹脂である。これらの樹脂は、リソール型の真の熱硬化性フェノール樹脂、および触媒およびホルムアルデヒドの添加によって熱に反応するようにすることができるフェノール・ノボラック樹脂を含む。

10

適当なフェノール - ホルムアルデヒド樹脂は、185 ° F から 290 ° F の軟化点を有する。

【0032】

ある実施形態では、この樹脂がフェノール・ノボラック樹脂である。適当なフェノール・ノボラック樹脂は、Jinan Shengquan Hepworth Chemical Co., Ltd 社から PF - 0987 の商品名で、Georgia - Pacific Corporation 社から GP - 2202 および GP - 2207 の商品名で販売されている。このような樹脂を使用するときには通常、続いて起こる樹脂の硬化を達成するために、混合物に橋かけ剤を加える必要がある。ヘキサメチレンテトラミンは適当な橋かけ剤であり、この橋かけ剤は、触媒およびホルムアルデヒドの給源の役目を果たす。

20

【0033】

他の実施形態では、この樹脂がリソール・フェノール樹脂である。適当なリソール・フェノール樹脂は、いくつかの供給業者から市販されている。適当なリソール樹脂は一般に、溶媒系としての水とメタノールの溶液中に提供される。適当な有機固体レベルは65から75%であり、水分含有量は5から15%である。150 での適当なホットプレート硬化時間は25から40秒の範囲である。

【0034】

この樹脂コーティングは、さまざまな方法で形成することができる。例えば、適当な溶媒コーティング法が、その開示の全体が参照によって本明細書に組み込まれる Graham 他

30

の米国特許第3929191号に記載されている。

【0035】

その開示の全体が参照によって本明細書に組み込まれる Young 他

の米国特許第3492147号に記載されているものなどの他の適当な方法は、触媒または硬化剤を非水溶液から抽出することができることを特徴とする液体非触媒樹脂組成物で粒子基材をコーティングすることを含む。

【0036】

前述のとおり、本発明の実施形態で使用するのに適した樹脂には、フェノール - ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂が含まれる。このような樹脂を使用するとき、適当なコーティング法は、ホット・メルト・コーティング法である。適当なホット・メルト・コーティング法が、その開示の全体が参照によって本明細書に組み込まれる Graham 他

40

の米国特許第4585064号に記載されている。樹脂コーティングを付着させるために溶媒を使用することもできる。以下では、フェノール - ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂を使用した一般的なコーティング法パラメータについて論じる。

【0037】

この樹脂コーティングは、最初に、使用する特定の樹脂の融点よりも高い温度まで粒子基材を予熱することによって、粒子基材上に形成することができる。樹脂を添加する前に、粒子基材を一般に、350 ° F から 500 ° F に加熱する。加熱した基材をミキサまたはマラー (muller) に装填し、次いで、基材の約1重量%から約6重量%の割合の樹脂を加える。特に適当な樹脂量は基材の約2重量%である。基材への樹脂の添加が完了した後、基材および溶融樹脂を、粒子表面の樹脂の均一なコーティングの形成を保証する

50

十分な時間、通常は約 10 から約 30 秒間、マラーの中で混合する。

【0038】

この混合ステップに続いて、この基材 - 樹脂混合物に、樹脂の約 5 から約 25 重量%の割合のヘキサメチレンテトラミンを加える。特に適当なヘキサメチレンテトラミン量は樹脂の約 13 重量%である。ヘキサメチレンテトラミンを加えた後、混合物全体を、樹脂コーティングが完全に硬化するまで、約 1 から 5 分、混合する。本発明の実施形態のブロッバント粒子を樹脂コーティングすることによって、樹脂が、粒子の表面の開いた孔隙の少なくとも一部に入り込み、表面の開いた孔隙の一部を密封またはカプセル化し、したがって粒子の見掛け比重 (ASG) を低減させることが予想される。

【0039】

本発明の実施形態の焼結複合ブロッバント・ペレットは球形である。本明細書で使用される用語「球形」は、丸みと球体の両方を指し、ランダムに選択された 10 から 20 個の粒子を視覚的に分級することによって決定されるクランバイン - スロス・チャート (Krumbein and Sloss chart) (Krumbein and Sloss, Stratigraphy and Sedimentation, second edition, 1955, W. H. Freeman & Co., San Francisco, Calif.) 上の最小直径と最大直径の平均比が約 0.8 のブロッバント・ペレットを示すために使用される。

【0040】

一実施形態によれば、ブロッバント・ペレットの見掛け比重が低減するように、ブロッバントの表面の孔隙率が制御される。この実施形態によれば、ブロッバント・ペレットが最終段階まで焼結され、焼結ペレットが、ブロッバントを含むペレットの約 6.0 体積%から約 15.0 体積%の表面孔隙率を有する。いくつかの実施形態では、焼結ブロッバント・ペレットが、ブロッバントを含むペレットの約 6.6 重量%から約 21.8 重量%の表面孔隙率を有する。

【0041】

本明細書で使用される用語「見掛け比重」は、単位のない数であり、体積 1 立方センチメートルあたりのグラム数に数値的に等しいと定義され、体積を決定する際には空隙または開放気孔が除外される。本明細書に示された見掛け比重値は、当業者に知られている API RP 60 に基づく液体 (水) 押しのけ量のアルキメデス法によって決定した。

【0042】

本明細書で使用される用語「かさ密度」は、単位体積あたりの重量を意味すると定義され、考慮される体積には、粒子間の空隙が含まれる。本明細書に報告されたかさ密度値は、ANSI B74.4 法に従って、容積既知のカップを満たすであろう試料の量を量ることによって決定した。ペレット全体の粒径は、約 0.1 から約 2.5 ミリメートル、より好ましくは約 0.15 から約 1.7 ミリメートルである。

【0043】

この開示の目的上、見掛け比重、かさ密度および圧碎強度に関するブロッバント・ペレットの特性を試験する方法は、ブロッバント試料に対してルーチンに実行される標準 API 試験である。

【0044】

ブロッバントの重要な他の特性は、さまざまな閉鎖応力における、流体に対するそのコンダクティビティ (conductivity) である。コンダクティビティ試験は、ブロッバント・バックにかかる圧力 (または閉鎖応力) が増大したときのブロッバント試料を通過する流量の低下を決定するために、ブロッバントに対してルーチンに実行される。コンダクティビティ試験では、測定されたある量のブロッバント、例えば 2 ポンド / 平方フィートのブロッバントをセルの中に入れ、ブロッバント・バックにさまざまな流量の流体 (通常は脱イオン水) を通す。バックにかかる圧力を増大させると、それによってブロッバントが圧碎し、それにより、測定されているフロー・キャパシティ (flow capacity) が低下する。ブロッバントのコンダクティビティは一般に、その圧碎強度

10

20

30

40

50

の良好な指標となり、さらに、プロップアントが地下累層内でどのように振舞うかについての貴重な情報を提供する。本発明の実施形態のプロップアントは、プロップアントの良好な輸送を可能にする低い密度を有し、一方で、その強度および球形は、コンダクティビティを良好に維持する。

【0045】

以下の実施例は、先に論じられた方法および組成物を例示する。

【実施例1】

【0046】

食品等級の小麦粉またはWyoming Powder River Basin低硫黄石炭と、C-E Minerals社からMulcoa（登録商標）47MKとして販売されているカオリン・クレーを含む原料ブレンドを調製した。Mulcoa（登録商標）CK46として販売されているカオリン・クレー製品も使用可能である。流体エネルギー・ミルに供給するのに十分な小さなサイズまで粒径を低減させるために、それぞれのケースごとに、原料ブレンドをジャー・ミル（jar mill）に加えた。次いでこの原料を、最終的な粉碎および混合のために流体エネルギー・ミルに供給して、均一な混合物を形成した。

【0047】

この均一混合物を、Eirich Machines, Inc.社から販売されている高強度ミキサEirich R02に供給した。この実施例では、ミキサが、約10から約72回転/分（rpm）の速度で回転することができる水平または傾斜円テーブルと、約5から約50メートル/秒の先端速度で回転することができる回転可能な衝撃インペラとを有する。テーブルの回転方向は、インペラのそれとは反対であり、それによって、ミキサに加えられた材料は、向流として流動する。衝撃インペラの中心軸は一般に、ミキサ内の回転可能テーブルの中心軸から外れた位置に位置する。このテーブルは、水平または傾斜位置をとることができ、傾斜がある場合、それは水平から0から35度の間にあった。この実施例1のプロップアントを形成するために、このテーブルを、水平から約30度傾けて約20から約72rpmで回転させた。衝撃インペラは最初、毎秒約27メートルの先端速度で回転させ、デンプンを溶解させた水をミキサに加えている間に後述するように調整した。

【0048】

原料をEirich R02の中で攪拌している間に、球形ペレットを形成させるのに十分な量の水をミキサに断続的に加えた。この特定の実施例では、この水が、デンプン結合剤を含む真水であり、この水を、ミキサ内の原料の重量に基づくパーセンテージを、原料の約15から約30重量パーセントに維持するのに十分な量だけミキサに供給した。ただしこの量は変更することができる。この水は、約0.70重量パーセントのデンプン濃度を達成する十分な量のデンプン、すなわち約4.7から2.3重量パーセントのデンプンを含んでいた。デンプンを原料ブレンドに加え、前述のとおり粉砕してもよいことを当業者は認識するであろう。

【0049】

ミキサに水を加える速度は重要ではない。その強い混合作用は、粒子全体にわたって水を分散させる。ほぼ所望のサイズの球形のペレットが形成されるように、回転速度を、この実施例1に記載された速度よりも大きな値または小さな値に調整するかどうかを、当業者は決定することができる。

【0050】

約2から約6分、混合した後、球形ペレットが形成された。混合時間は、ミキサ内の材料の量、ミキサの運転速度、ミキサに供給される水量および所望のペレット・サイズを含むいくつかの因子に応じて変更することができる。ただし因子はこれらに限定されるわけではない。ほぼ所望のサイズの球形のペレットが形成されるように、混合時間を、この実施例1に記載された時間よりも長くまたは短くすべきかどうかを、当業者は決定することができる。ほぼ所望のサイズの球形ペレットが形成された後、約10重量パーセントの追

加の原料をミキサに加え、ミキサの先端速度を約 16 メートル / 秒まで低減させた。このより低い速度で約 1 から約 120 秒、混合を続け、次いでペレットをミキサから取り出した。

【0051】

ミキサから取り出した後、ペレットを乾燥させた。この実施例では、ペレットを強制対流オープンで乾燥した。本明細書に開示された方法において使用するのに適当である可能性がある他のタイプの乾燥装置には、回転乾燥器、流動床乾燥器、直接熱乾燥器、圧縮空気乾燥器および赤外線乾燥器が含まれる。ただしこれらに限定されるわけではない。本明細書に記載された乾燥器の供給業者は当業者に知られている。

【0052】

乾燥器は、約 100 (212 ° F) から約 300 (572 ° F) の範囲の温度で動作させた。

【0053】

この特定の実施例では、未焼結ペレットを、約 2,400 ° F から約 2,800 ° F の範囲の温度で動作させた回転窯炉内で、約 30 分の滞留時間にわたって焼結させた。他の実施例によれば、滞留時間を約 30 から約 90 分の範囲とすることができる。他の時間および温度を使用することもできる。ペレットの焼結の間、石炭は燃焼し、その位置に灰および細孔を残した。

【0054】

所望のサイズよりも小さいペレットおよび大きいペレットを除去するため、任意選択で、焼結の前に、ペレットを篩にかけることができる。篩別を使用した場合には、所望のサイズを有する乾燥ペレットだけが、焼結のため回転窯炉に送られる。所望のサイズの焼結ペレットを得るために必要な未焼結ペレット篩の選択は、一般に 1 から 20 U.S. メッシュ・サイズであるペレットの焼成収縮を見込んだものでなければならない。当業者は、所望のサイズの焼結ペレットを得るために必要な未焼結ペレット篩を、ルーチンの実験によって決定することができる。この実施例の所望の焼成ペレット・サイズは、焼結後に約 16 から約 70 U.S. メッシュ・サイズであり、または、ミクロンで表現すると、焼結後に約 1180 および 212 ミクロンであった。

【0055】

他の実施例によれば、焼結後の所望のサイズが、約 6 から 270 メッシュ・サイズである。他の実施例によれば、所望のサイズが、約 3.35 から約 0.05 ミリメートルの範囲である。

【0056】

表 I に示されたこの実施例では、小麦粉犠牲相または石炭犠牲相を含む焼結ペレットが、約 1.06 g/cc から約 1.33 g/cc の範囲のかさ密度を有することが分かった。かさ密度は、単位体積あたりの重量として表現され、考慮される体積には粒子間の空隙が含まれる。この実施例のかさ密度は、当業者に知られており、当業者が使用可能な試験である ANSI 試験法 B74.4 - 1992 (R2002) によって決定した。表 I に示されているように、石炭の量を増大させると、かさ密度は低下する。25% 石炭犠牲相プロップアントは、表 I に対照として示された frac sand よりも約 32% 低いかさ密度を有する。一般に、本発明の方法を使用して、約 1.05 g/cc から約 1.35 g/cc のかさ密度を有するペレットを製造することができる。

【0057】

さらに、表 I に示されたこの実施例では、焼結ペレットが、約 2.11 から 2.40 の範囲の見掛け比重を有することが分かった。10% 小麦粉犠牲相プロップアントは、表 I に対照として示された frac sand よりも約 10% 低い ASG を有する。25% 石炭犠牲相プロップアントは、表 I に対照として示された frac sand よりも約 20% 低い ASG を有する。一般に、本発明の方法を使用して、約 1.80 から約 2.50 の見掛け比重を有するペレットを製造することができる。

【0058】

10

20

30

40

50

さらに、この実施例では、- 20メッシュ / + 40メッシュの10%小麦粉犠牲相焼結ペレットが、4000 psiにおいて約8.2重量%微粉（すなわち40メッシュ未満の材料）の圧砕強度を有し、- 20メッシュ / + 40メッシュの石炭犠牲相焼結ペレットは、4000 psiにおいて、約1.6重量パーセントから約3.3重量%微粉（すなわち40メッシュ未満の材料）の圧砕強度を有することが分かった。本明細書に報告された圧砕値は、当業者に知られているテキストである、プロップアントを試験するAPI Recommended Practices RP 60に従って決定した。しかし一般に、この方法によれば、20メッシュと40メッシュの間のペレットを含むように篩にかけた深さ約6 mm深さの試料床を中空円筒セルの中に入れる。セルの中にピストンを挿入する。その後、ピストンによって試料に荷重をかける。1分かけて最大荷重に到達し、次いでそれを2分間維持する。その後に荷重を除去し、セルから試料を取り出し、40メッシュの篩にかけて、圧砕された材料を分離する。結果（すなわち「微粉」すなわち圧砕された材料の量）は、最初の試料の重量パーセントとして報告する。

10

【0059】

この実施例では、石炭犠牲相焼結ペレットが、約6.6体積%から約14.8体積%の範囲のパーセント表面孔隙率を有することが分かった。この表面孔隙率値は、圧力30から60,000 psiの水銀ポロシメトリによって決定した。水銀ポロシメータは、その使用が当業者に知られている装置である。一般に、本発明の方法を使用して、約5体積%から約15体積%のパーセント表面孔隙率を有するペレットを製造することができる。

20

【0060】

この実施例では、石炭犠牲相焼結ペレットが、閉鎖圧力の増大とともにコンダクティビティが低下する一般的な短期コンダクティビティ・プロファイルを示すことも分かった。

【0061】

【表 1】

表 I

		Badger 20/40 frac sand	10% 小麦粉	10% 石炭	15% 石炭	20% 石炭	20% 石炭	25% 石炭
ペレット・サイズ分布 (篩上に保持された割合(%))	篩							
	16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	20	0.1	8.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
	25	2.2	22.0	31.2	31.2	31.2	31.2	31.2
	30	14.9	26.9	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7
	35	34.3	31.1	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
	40	34.2	11.1	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	50	13.8	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	パン	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	BD (g/cc)	1.57	1.27	1.33	1.18	1.11	1.14	1.06
	ASG	2.64	2.40	2.40	2.19	2.16	2.22	2.11
<u>ヘリウム比重瓶SG</u>								
全ペレット (g/cc)		2.65		2.54	2.52	2.51	2.53	
粉碎ペレット (g/cc)		2.67		2.82	2.81	2.83	2.77	
<u>API圧砕(%)</u>								
4,000 psi		2.0	8.2	1.6	2.1	3.3	2.0	3.3
<u>水銀ポロシメトリ</u>								
孔隙率 (%)		0		6.6	12.8	16.3	14.8	
6.83psiaにおける 見掛けのスケタル密度		1.60		1.74	1.74	1.46	1.48	
<u>短期コンダクティビティ (D-ft)</u>								
2,000 psi		4.10		9.37	10.82	11.22		9.60
4,000 psi		3.23		6.99	7.55	6.78		5.83
6,000 psi		2.16		4.79	4.16	3.23		2.79
8,000 psi		1.33		2.75	2.21	1.60		1.26
10,000 psi		0.74		1.69	1.15	0.75		0.57
12,000 psi		0.50		0.96	0.68	0.46		0.32

本発明の複合球形焼結ペレットは、その浸透性を増大させるために、地下累層、特に、一般に深さ約 7,500 フィートまでに位置する約 5,000 psi までの圧縮圧力を有する累層にフラクチャを形成する方法のプロップ剤として有用である。

【0062】

プロップ剤として使用するとき、本発明のペレットは、他のプロップ剤と同じように取り扱うことができる。本発明のペレットは、袋に入れて、または、フラクチャリング処理において使用される他の材料と一緒にバルク形態で井戸サイトに送達することができる。従来の機器および技法を使用して、本発明の球形ペレットをプロップ剤として配置することができる。

【0063】

以上の説明および実施形態は、これらによって限定することなく本発明を例示するように意図されたものである。材料内容または製造方法の小幅な変更によって、本明細書に記載された発明を本質的に再現することができることは当業者には明白である。このような材料または方法が実質的に等価である限りにおいて、それらは、添付の特許請求の範囲に

包含されることが意図される。

【手続補正書】

【提出日】平成20年6月10日(2008.6.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の複合焼結球形ペレットを含むガス井および油井プロップアントであって、前記ペレットが、クレーとボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との混合物から調製され、前記ペレットが、前記犠牲相材料を約 5 から約 35 重量パーセント含む混合物から製造されたプロップアント。

【請求項 2】

前記ペレットが、石炭、小麦粉、米粉、木材繊維および糖からなるグループから選択された犠牲相材料を含む混合物から製造された、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 3】

前記ペレットが、前記犠牲相材料を約 20 から約 25 重量パーセント含む混合物から製造された、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 4】

前記ペレットが、0 から 100 重量パーセントのクレーと 0 から 100 重量パーセントのボーキサイトとを含むクレー - ボーキサイト混合物を含む、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 5】

前記ペレットが、約 1.80 から約 2.50 の見掛け比重を有する、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 6】

前記ペレットが、約 1.05 から約 1.35 g / cm³ のかさ密度を有する、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 7】

前記犠牲相材料が石炭を含み、前記ペレットが、4,000 p s i の圧力において 4.0 重量パーセント未満の圧砕を有する、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 8】

前記ペレットが樹脂でコーティングされた、請求項 1 に記載のプロップアント。

【請求項 9】

前記樹脂が、フェノール - アルデヒド樹脂、尿素 - アルデヒド - 樹脂、メラミン - アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂およびこのような樹脂の共重合体からなるグループから選択された、請求項 8 に記載のプロップアント。

【請求項 10】

地下累層のフラクチャを支持する方法であって、

クレーとボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との混合物から調製された複数の複合焼結球形ペレットを含むプロップアントを流体と混合すること、および

地下累層のフラクチャの中に前記混合物を導入すること

を含み、

前記ペレットがそれから調製された前記混合物が、前記犠牲相材料を約 5 から約 35 重量パーセント含む

方法。

【請求項 11】

前記ペレットがそれから調製された前記混合物が、石炭、小麦粉、籾殻、木材繊維および糖からなるグループから選択された犠牲相材料を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ペレットがそれから調製された前記混合物が、前記犠牲相材料を約 20 から約 25 重量パーセント含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ペレットがそれから調製された前記混合物が、0 から 100 重量パーセントのクレーと 0 から 100 重量パーセントのボーキサイトとを含むクレー - ボーキサイト混合物を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ペレットが、約 1.80 から約 2.50 の見掛け比重を有する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ペレットが、約 1.05 から約 1.35 g / cm³ のかさ密度を有する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 16】

前記犠牲相材料が石炭を含み、前記ペレットが、4,000 psi の圧力において 4.0 重量パーセント未満の圧砕を有する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 17】

前記ペレットが樹脂でコーティングされた、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 18】

前記樹脂が、フェノール - アルデヒド樹脂、尿素 - アルデヒド - 樹脂、メラミン - アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂およびこのような樹脂の共重合体からなるグループから選択された、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

複数の複合焼結球形ペレットを含むガス井および油井プロップアントを製造する方法であって、

(a) クレーとボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との混合物であって、前記犠牲相材料を約 5 から約 35 重量パーセント含む混合物を、高強度混合物として形成すること、

(b) 前記混合物を攪拌しながら、前記混合物から複合球形ペレットを形成させるのに十分な水を加えること、

(c) 約 100 から約 300 の範囲の温度で前記ペレットを乾燥させること、および

(d) 乾燥させた前記ペレットを、焼結球形ペレットの回収を可能にする十分な期間、約 2,400 °F から約 2,800 °F の範囲の温度で焼結させることを含む方法。

【請求項 20】

クレーとボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との前記混合物が、石炭、小麦粉、籾殻、木材繊維および糖からなるグループから選択された犠牲相材料を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

クレーとボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との前記混合物が、前記犠牲相材料を約 20 から約 25 重量パーセント含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

クレーとボーキサイトのうちの少なくとも一方と犠牲相材料との前記混合物が、0 から 100 重量パーセントのクレーと 0 から 100 重量パーセントのボーキサイトとを含むクレー - ボーキサイト混合物を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 23】

前記ペレットが、約 1 . 8 0 から約 2 . 5 0 の見掛け比重を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記ペレットが、約 1 . 0 5 から約 1 . 3 5 g / c m ³ のかさ密度を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記犠牲相材料が石炭を含み、前記ペレットが、4 , 0 0 0 p s i の圧力において 4 . 0 重量パーセント未満の圧砕を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記ペレットが樹脂でコーティングされた、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記樹脂が、フェノール - アルデヒド樹脂、尿素 - アルデヒド - 樹脂、メラミン - アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂およびこのような樹脂の共重合体からなるグループから選択された、請求項 2 6 に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US06/29234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: B32B 27/02(2006.01)
C04B 38/06(2006.01)

USPC: 428/403;501/81

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 428/403;501/81

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EAST search terms proppant,bauxite, coal, resin, sintering, density

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	EP 0116369 A2 (KHAUND) 22 August 1984 (22.08.1984), page 1, lines 26-29;page 2, line 33-page 3 line 32;page 4, lines 4-7;page 5, line14-page 6, line2.	1,2,5,11,12,15,21,22, 25
Y	US 2002/0048676 A1 (McDaniel et al) 25 April 2002 (25.04.2002), paragraphs 12 and 13.	9,10,19,20,29, 30 9,10,19,20,29, 30
Y	US 2004/0040708 A1 (Stephenson et al) 4 March 2004 (04.03.2004), paragraphs 54, 61, 67, 71, 73, and 78.	1-30
Y	US 4,427,068 A (Fitzgibbon) 24 January 1984 (24.01.1984), abstract.	1-30
Y	US 3,399,727 A (Graham et al) 3 September 1968 (03.09.1968), column 2, line 70-column 3, line 5; column 3, lines 63-75.	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"G" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 May 2007 (09.05.2007)

Date of mailing of the international search report

08 JUN 2007

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. (571) 273-3201

Authorized officer

Elizabeth Robinson

Telephone No. 571-272-1201

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 クロース, クロード, エイ
アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 5 8 2、セイント・マーティンスヴィル、サイプレス・アイランド・ハイウェイ 1 4 6 5 番