



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00359**

(22) Data de depozit: **23.04.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.03.2013** BOPI nr. 3/2013

(41) Data publicării cererii:
30.08.2012 BOPI nr. 8/2012

(73) Titular:
• **MARCU CARMEN**, STR.SINAIA NR.1,
AP.6, MEDIAȘ, SB, RO;
• **TOTAN COSTEL**, STR.PANAIT CERNA
NR.15, MEDIAȘ, SB, RO;
• **ABRAMIUC TEODOR**, STR.VLAD ȚEPEȘ,
MEDIAȘ, SB, RO;
• **MARCU RADU**, STR.SINAIA NR.1, AP.6,
MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:
• **MARCU CARMEN**, STR.SINAIA NR.1,
AP.6, MEDIAȘ, SB, RO;
• **TOTAN COSTEL**, STR.PANAIT CERNA
NR.15, MEDIAȘ, SB, RO;
• **ABRAMIUC TEODOR**, STR.VLAD ȚEPEȘ,
MEDIAȘ, SB, RO;
• **MARCU RADU**, STR.SINAIA NR.1, AP.6,
MEDIAȘ, SB, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 112890 B1; RO 118964 B

(54) **PRODUS BIODEGRADABIL PENTRU ELIMINAREA APEI DIN
SONDELE DE GAZ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A
ACESTUIA**



1 Invenția se referă la produs biodegradabil, pentru spumarea și îndepărtarea apei din
sondele de gaze, pe bază de amestec de agenți tensioactivi, care se prezintă sub formă de
3 batoane cilindrice, având rolul de a reabilita producția din sondele de gaz, prin îmbunătățirea
condițiilor de curgere a gazului, și la un procedeu de obținere a acestuia.

5 Având în vedere avantajele multiple pe care le oferă utilizarea gazelor naturale și,
totodată, declinul producției, mai ales după 1990, se pune problema reabilitării producției de
7 gaze naturale, prin găsirea unor soluții pentru a realiza exploatarea la niveluri cât mai ridicate
și la factori de recuperare avansați. Una dintre metodele de reabilitare a sondelor de gaze
9 este și eliminarea apei din talpa sondei.

11 Este cunoscut faptul că hidrocarburile lichide și gazoase din zăcământ se află stocate
în porii rocilor colectoare, alături de apa de zăcământ; în faza de început a exploatarei
13 zăcământului, presiunea are valoarea cea mai mare, iar pe parcursul exploatarei formațiunilor
productive, aceasta scade până la anumite limite admisibile de extracție, factorul de
15 recuperare al zăcămintelor de gaz fiind de 70...85%. Orice zăcământ de hidrocarbură
produce din ce în ce mai multă apă, pe măsura avansării exploatarei în timp. Apa care se
17 regăsește la talpa sondei, pe tubing, cât și pe coloană, diminuează productivitatea sondei
și creează un blocaj și o presiune suplimentară în calea curgerii gazelor spre suprafață. Se
19 cunosc o serie de metode mecanice de îndepărtare a apei din sondele epuizate (gaz lift,
pompe elicoidale, tub flexibil etc.), dar reglementările mai stricte de mediu, care împiedică
21 purjarea în atmosferă a gazului și necesitatea unui echipament adecvat fac ca soluția
mecanică să devină problematică.

23 Metoda de spumare este o soluție economică și eficientă, pentru îndepărtarea
presiunii hidrostatice creată de coloana de apă în sondele de gaz.

25 Sunt cunoscute diverse amestecuri spumogene lichide sau solide, utilizate în sondele
de gaz, pentru spumarea și îndepărtarea apei, cu diverse compoziții și structuri chimice.
Brevetul **US 6455483** indică, pentru stimularea sondelor de gaz, o compoziție lichidă,
27 formată dintr-o soluție apoasă de surfactanți cationici, produsul principal fiind un derivat de
cocodiamină.

29 Brevetul **US 5112519** descrie un procedeu de obținere a produșilor tensioactivi,
biodegradabili, prin metoda hidroformilării, în special, tridecanol etoxilat și metode de
31 determinare a biodegradabilității și ecotoxicității.

33 Brevetele **RO 112890** și **RO 114462** prezintă compoziții solide pe bază de nonilfenoli
polietoxilați, cu diferite grade de polietoxilare, utilizate pentru mărirea debitului sondelor de
hidrocarburi. De asemenea, brevetul **RO 118964** descrie un produs spumogen, solid, cu
35 densitate reglată și acțiune energizantă, pe bază de agenți bioactivi neionici și hidrură sau
carbură de calciu sub formă de batoane cu lungime 300...400 mm, în care sistemul de goluri
37 necomunicante este realizat prin barbotare de azot în topitură de alchilfenoli polietoxilați cu
grad de etoxilare 9...40 și polietilen glicol cu greutate moleculară 4000.

39 Dezavantajul acestor compoziții este acela că se utilizează produse periculoase
pentru mediu, care nu se biodegradează, se regăsesc în mediul acvatic și se bioacumulează
41 în organismele acvatice. În condițiile actuale de evaluare ecologică a surfactanților,
biodegradabilitatea și toxicitatea ecologică sunt deosebit de importante, biodegradabilitatea
43 fiind mai importantă, chiar decât eficiența de utilizare sau costul de fabricație.

45 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în stimularea productivității
sondei de gaz și readucerea sondei cu producție scăzută la o producție normală, prin
utilizarea unui produs ecologic, biodegradabil.

Produsul biodegradabil pentru spumarea și îndepărtarea apei din sondele de gaze, pe bază de amestec de agenți tensioactivi, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că este constituit din 65...70% alcool gras etoxilat C ₁₆₋₁₈ cu grad de etoxilare 80, 10...20% tridecanol etoxilat cu grad de etoxilare 11, 2...4% amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10 și 10...13% polietilenglicol cu masa moleculară medie 4500, procente fiind exprimate în greutate.	1 3 5
Procedee de obținere a produsului biodegradabil de spumare și îndepărtare a apei din sondele de gaze, conform invenției, constă în aceea că componentele amestecului se topesc într-o autoclavă la 65°C, sub agitare, timp de 90 min, după care se injectează aer comprimat cu un debit de 70 l/h, prin generatoare de bule fine din sticlă sinterizată cu porozitate de 250...315 μm, la o temperatură de 49°C, timp de 25 min, rezultând un produs spumogen cu densitate 0,7...0,95 g/cm ³	7 9 11
Tratamentul continuu sau discontinuu al sondelor de gaz epuizate, care au presiune scăzută a gazului, cu agenți de spumare, este o metodă comodă și cu preț de cost scăzut, pentru a menține producția acestor sonde. Spumanții transformă apa dulce sau sărată în spumă, ducând la scăderea presiunii hidrostatice de fund, prevenind astfel inundarea sondei cu apă și înecarea acesteia.	13 15 17
Prin alicarea invenției, se asigură stimularea productivității sondelor de gaz aflate într-un stadiu avansat de epuizare. De asemenea, se obține o creștere a debitului de fluide extrase, în vederea exploatării normale și comportarea sondei în regim de funcționare. Substanțele utilizate sunt biodegradabile și se descompun la bioxid de carbon și apă, astfel nu se bioacumulează, având impact minim asupra mediului înconjurător și prezentând siguranță în utilizare. Produsele conform invenției sunt substanțe neionice, cu proprietăți bune de spumare în apele încărcate cu săruri, au stabilitate bună în soluții acide și bazice, și compatibilitate cu alți agenți tensioactivi. Densitatea subunitară a batoanelor asigură reducerea vitezei de coborâre pe țevile de extracție, pentru a realiza dizolvarea batonului tensioactiv în zonele de curgere apă - gaz și a eficientiza curgerea la suprafață a amestecului.	19 21 23 25 27
Se dau, în continuare, 7 exemple nelimitative, de realizare a invenției.	29
Exemplul 1. Într-un vas de reacție din oțel inoxidabil, prevăzut cu agitator și manta de încălzire, echipat cu sistem de măsurare a temperaturii, se introduc 10 kg polietilenglicol cu masa moleculară de 4500 și se încălzesc până la topire. Se adaugă 76 kg alcool gras etoxilat cu un număr de atomi de carbon 16-18 și grad de etoxilare 80, 10 kg tridecanol etoxilat cu grad de etoxilare 11 și 4 kg amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10.	31 33
Amestecul se aduce la temperatura de 65°C și se agită, pentru omogenizare, circa 90 min. Agitarea trebuie să asigure un regim turbulent, pentru o omogenizare perfectă.	35
Produsul topit și omogenizat este transvazat, prin intermediul unui dispozitiv de turnare, în folie de polietilenă cu diametrul de 55 mm.	37
După răcirea și solidificarea produsului la temperatura mediului ambiant, acesta se debitează la lungimea de 330 mm, obținându-se batoane cilindrice cu densitatea de 1,12 g/cm ³ . Aceste batoane au solubilitate bună în apele sărate cu salinitate medie de 200 g/l, puterea de spumare, caracterizată prin volumul de spumă obținut în condițiile de determinare conform SR ISO 696/1996, este mare, iar stabilitatea spumei este ridicată.	39 41 43
Puterea de spumare, măsurată după 30 s, 3 min, 5 min și 20 min, se prezintă în tabelul următor.	45

RO 127754 B1

Puterea de spumare

Timp	30 s	3 min	5 min	20 min
Putere de spumare (mm)	103	96	91	85

Exemplul 2. Într-un vas de reacție din oțel inoxidabil, prevăzut cu agitator și manta de încălzire, echipat cu sistem de măsurare a temperaturii, se introduc 12 kg polietilenglicol cu masa moleculară de 4500 și se încălzesc până la topire. Se adaugă 70 kg alcool gras etoxilat cu un număr de atomi de carbon 16-18 și grad de etoxilare 80, 15 kg tridecanol etoxilat cu grad de etoxilare 11 și 3 kg amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10.

Amestecul se aduce la temperatura de 65°C și se agită, pentru omogenizare, circa 90 min.

Produsul topit și omogenizat este transvazat, prin intermediul unui dispozitiv de turnare, în folie de polietilenă cu diametrul de 55 mm.

După răcirea și solidificarea produsului la temperatura mediului ambiant, acesta se debitează la lungimea de 330 mm, obținându-se batoane cilindrice cu densitatea de 1,12 g/cm³.

Puterea de spumare

Timp	30 s	3 min	5 min	20 min
Putere de spumare (mm)	102	95	92	86

Exemplul 3. Într-un vas de reacție din oțel inoxidabil, prevăzut cu agitator și manta de încălzire, echipat cu sistem de măsurare a temperaturii, se introduc 13 kg polietilenglicol cu masa moleculară de 4500 și se încălzesc până la topire. Se adaugă 65 kg alcool gras etoxilat cu un număr de atomi de carbon 16-18 și grad de etoxilare 80, 20 kg tridecanol etoxilat cu grad de etoxilare 11 și 2 kg amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10.

Amestecul se aduce la temperatura de 65°C și se agită, pentru omogenizare, circa 90 min. Produsul topit și omogenizat este transvazat, prin intermediul unui dispozitiv de turnare, în folie de polietilenă cu diametrul de 55 mm.

După răcirea și solidificarea produsului la temperatura mediului ambiant, acesta se debitează la lungimea de 330 mm, obținându-se batoane cilindrice cu densitatea de 1,12 g/cm³.

Puterea de spumare

Timp	30 s	3 min	5 min	20 min
Putere de spumare (mm)	103	97	91	84

Exemplul 4. Într-un vas de reacție din oțel inoxidabil, prevăzut cu agitator și manta de încălzire, echipat cu sistem de măsurare a temperaturii, se introduc 10 kg polietilenglicol cu masa moleculară de 4500 și se încălzesc până la topire. Se adaugă 76 kg alcool gras etoxilat cu un număr de atomi de carbon 16-18 și grad de etoxilare 80, 10 kg decanol etoxilat cu grad de etoxilare 11 și 4 kg amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10.

Amestecul se aduce la temperatura de 65°C și se agită, pentru omogenizare, circa 90 min. Agitarea trebuie să asigure un regim turbulent, pentru o omogenizare perfectă.

RO 127754 B1

Produsul topit și omogenizat este transvazat, prin intermediul unui dispozitiv de turnare, în folie de polietilenă cu diametrul de 55 mm.

După răcirea și solidificarea produsului la temperatura mediului ambiant, acesta se debitează la lungimea de 330 mm, obținându-se batoane cilindrice cu densitatea de $1,12 \text{ g/cm}^3$.

Puterea de spumare

Timp	30 s	3 min	5 min	20 min
Putere de spumare (mm)	100	96	90	86

Exemplul 5. Într-un vas de reacție din oțel inoxidabil, prevăzut cu agitator și manta de încălzire, echipat cu sistem de măsurare a temperaturii, se introduc 12 kg polietilenglicol cu masa moleculară de 4500 și se încălzesc până la topire. Se adaugă 70 kg alcool gras etoxilat cu un număr de atomi de carbon 16-18 și grad de etoxilare 80, 15 kg decanol etoxilat cu grad de etoxilare 11 și 3 kg amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10.

Amestecul se aduce la temperatura de 65°C și se agită, pentru omogenizare, circa 90 min.

Produsul topit și omogenizat este transvazat, prin intermediul unui dispozitiv de turnare, în folie de polietilenă cu diametrul de 55 mm.

După răcirea și solidificarea produsului la temperatura mediului ambiant, acesta se debitează la lungimea de 330 mm, obținându-se batoane cilindrice cu densitatea de $1,12 \text{ g/cm}^3$.

Puterea de spumare

Timp	30 s	3 min	5 min	20 min
Putere de spumare (mm)	102	98	89	87

Exemplul 6. Într-un vas de reacție din oțel inoxidabil, prevăzut cu agitator și manta de încălzire, echipat cu sistem de măsurare a temperaturii, se introduc 13 kg polietilenglicol cu masa moleculară de 4500 și se încălzesc până la topire. Se adaugă 65 kg alcool gras etoxilat cu un număr de atomi de carbon 16-18 și grad de etoxilare 80, 20 kg decanol etoxilat cu grad de etoxilare 11 și 2 kg amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10.

Amestecul se aduce la temperatura de 65°C și se agită, pentru omogenizare, circa 90 min. Produsul topit și omogenizat este transvazat, prin intermediul unui dispozitiv de turnare, în folie de polietilenă cu diametrul de 55 mm.

După răcirea și solidificarea produsului la temperatura mediului ambiant, acesta se debitează la lungimea de 330 mm, obținându-se batoane cilindrice cu densitatea de $1,12 \text{ g/cm}^3$.

Puterea de spumare

Timp	30 s	3 min	5 min	20 min
Putere de spumare (mm)	100	95	88	84

RO 127754 B1

Exemplul 7. Într-o autoclavă prevăzută cu manta și echipată cu termometru, se alimentează 10 kg amestec topit de material spumogen, format din: 1,2 kg polietilenglicol cu masa de 4500, 7 kg alcool gras etoxilat cu 16-18 atomi de carbon și grad de etoxilare 80, 1,5 kg decanol etoxilat cu grad de etoxilare 11 și 0,3 kg amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10 și se închide capacul. Se injectează aer comprimat pe la partea de jos a autoclavei, utilizând difuzori poroși. Difuzorii poroși au rolul de a distribui uniform aerul în masa de produs spumogen topit. Pentru a obține batoane spumogene subunitare, se face aerarea materialului spumogen topit, cu ajutorul generatoarelor de bule fine, din sticlă sinterizată, cu porozitatea de 250-315 μm , la debite ale aerului comprimat de 70 l/h. Difuzorii poroși se obțin din sticle pe bază de silicați de plumb mono, di sau tri, de tipul PbO_xSiO_2 , unde x poate fi 1, 2 sau 3, măcinate la diverse granulații și sinterizate la temperaturi înalte. Aerarea durează 20...25 min, în tot acest interval, temperatura menținându-se la valoarea de 49°C.

Puterea de spumare

Timp	30 s	3 min	5 min	20 min
Putere de spumare (mm)	102	97	87	82

- | | |
|--|----|
| | 1 |
| 1. Produs biodegradabil, pentru spumarea și îndepărtarea apei din sondele de gaze, | 3 |
| pe bază de amestec de agenți tensioactivi, caracterizat prin aceea că este constituit din | 5 |
| 65...70% alcool gras etoxilat C_{16-18} cu grad de etoxilare 80, 10...20% tridecanol etoxilat cu | 7 |
| grad de etoxilare 11, 2...4% amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10 și 10...13% | 9 |
| polietilenglicol cu masa moleculară medie 4500, procente fiind exprimate în greutate. | 11 |
| 2. Procedeu de obținere a produsului biodegradabil de spumare și îndepărtare a apei | 13 |
| din sondele de gaze, definit în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că , respectiv, | |
| componentele amestecului se topesc într-o autoclavă la 65°C, sub agitare, timp de 90 min, | |
| după care se injectează aer comprimat, cu un debit de 70 l/h, prin generatoare de bule fine, | |
| din sticlă sinterizată, cu porozitate de 250...315 μm , la o temperatură de 49°C, timp de | |
| 25 min, rezultând un produs spumogen cu densitate 0,7...0,95 g/cm ³ . | |

