



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197 092
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 15 06 78

(21) PV 3927-78

(51) Int. Cl.³ 09 K 7/02
C 10 G 9/00

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydané 30 04 82

(75)

Autor vynálezu PAULOVICH MILAN ing., PRIEVIDZA, HRAZDIL JÁN, SENICA, ČULÁK LADISLAV ing.,
NOVÁK LADISLAV ing., CSc., PRIEVIDZA, MIHÁLIK VLADIMÍR, MICHALOVCE a
KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA

(54)

Spôsob ťažby zemného plynu z máloproduktívnych plynových sond

1

Predmetom vynálezu je postu, ktorý umožňuje lepšie odťaženie ložiska zemného plynu pri máloproduktívnych plynových sondách tým, že sa eliminuje negatívny účinok kvapaliny pri poklesnutí dynamického tlaku.

Použitie určitých tenzidov v priemysle ťažby ropy a zemného plynu je známe viac ako 60 rokov. Už v roku 1913 v Rusku si dal patentovať L.F.Berkgan tenzidy na chemické deomulgovanie ropy (Rus.pat. 26 671) a v roku 1914 v USA Barinkel (USA pat. 109 308) na ten istý účel. Babaljan a Kravčenko popisujú tenzidy používané pri ťažbe ropy (Babaljan G.A. - Kravčenko J.; Žrnal vsesojuz. chim. občestva č. 4, 1966, str. 405 až 408). V USA sa na tieto účely používa väčšinou neiónový tenzid na báze oxyetylovaného p-oktylfenolu, uvádzaný na trh ako TRITON-X. Za použitia tohto tenzidu v množstve len 2 p.p.m. do vytesňovacej vody, bolo za dva roky vyťažené toľko ropy, ako bez použitia tohto prídavku v priebehu piatich rokov (Blažej a kol.: Tenzidy, SNTL, Bratislava 1977).

V posledných rokoch sa stále väčšia časť energetických zdrojov presúva na zemný plyn. Veľká spotreba zemného plynu je najmä v priemysle. Mnohé plynové náleziská sa však nachádzajú v pokročilom štádiu vyťaženia.

Závažným problémom pri ťažbe zemného plynu je odstraňovanie kvapaliny zo sondy, ktorú ložisko produkuje zároveň s plynom. Pod označením kvapalina sa rozumie vodný roztok

minerálnych solí obsahujúci aj ďalšie látky, s ktorými prichádza v danom prostredí roztok do styku ako sú napr.: mechanické častice z hornín rozpustené alebo inak distribuované uhľovodíky aj kvapalné a pod.: pričom množstvo jednotlivých komponent, či už rozpustených alebo inak prítomných vo vode sa mení vzhľadom na charakter náleziska. Energia ložiska sa postupne znižuje až nastane moment, keď sila vzostupujúceho prúdu plynu je už nedostatečná na vynášanie všetkej kvapaliny pritekajúcej do sondy. V týchto podmienkach ak neodstránime kvypalinu, môže nastať statická rovnováha stĺpca kvapaliny a ložiskového tlaku a pritekanie plynu do sondy sa preruší.

Táto kvypalina zo sond sa odstraňuje viacerými spôsobmi:

- 1) periodickým prefukovaním sondy do atmosféry,
- 2) plunžermi,
- 3) hĺbinnými čerpadlami,
- 4) vhodnou voľbou priemeru ťažobných rúr zabezpečujúcim takú vzostupnú rýchlosť prúdenia plynu, pri ktorej sa kvapalina ešte vynáša, teda aby rýchlosť sa pohybovala v rozmedzí 4 až 5 metrov za sekundu,
- 5) chemickým spôsobom.

Pri ťažbe z plynových sond z ložísk nachádzajúcich sa v záverečnej etape ťažby, ako už bolo vyššie uvedené, vznikajú veľké komplikácie v dôsledku hromadenia kvapaliny. Pre odstránenie kvapaliny z týchto sond je možné využiť penotvorné prostriedky, ktoré sa rozpúšťajú v nahromadenej kvapaline. Plyn, ktorý pretéká z vrstvy, prechádza stĺpcom kvapaliny a speňuje ju. Hustota spenenej kvapaliny sa tým znižuje a výnos tejto zľahčenej spenenej hmoty je možný pri menšom tlakovom gradiente. Z doterajšej praxe sú známe niektoré príklady, kedy pri odstránení kvapaliny zo sondy pomocou tenzidov vzrastie produkcia sondy niekoľkonásobne. Používal sa na to napr.: alkylfenol s 12 až 13 mólmí etylénoxidu (TRITON-X.102). Ďalšie prípravky na báze tenzidov ako efektívne speňovacie látky pre zaistenie výnosu vody z máloproduktívnych sond uvádzajú (Boguš-Malnikova: Gazovaja promyšlenosť č. 8, 1974, str. 27 až 29). Sú to napr.: monoetanolamid mastnej kyseliny s 5 mólmí etylénoxidu (SYNTAMID-5), oleyl-cetylalkohol s 20 mólmí etylénoxidu (PREPARÁT OS-20).

Každý z uvedených postupov má i svoje nedostatky. Periodickým prefukovaním sondy do atmosféry sa jednak stráca plyn a taktiež sa silno znečisťuje okolie. Prefukovanie sondy nepriaznivo ovplyvňuje zónu rozrušovaním a vynášaním horniny.

Spôsoby pre odstránenie mineralizovanej vody pomocou plunžerov s hĺbinnými čerpadlami sa často používajú, ale vyžadujú relatívne vysoké investičné náklady a preto nie je efektívne zavádzanie tohto spôsobu do praxe. Vhodná voľba priemeru ťažobných rúr si vyžaduje prepočty v závislosti od tlaku a teploty ťažobného plynu, ktoré môžu na každej lokalite iné a naviak tlak je trvale znižujúcou hodnotou. Chemický spôsob odstraňovania kvapaliny z máloproduktívnych plynových sond je najefektívnejší a v posledných rokoch stále viac uplatňovaný pri ťažbe zemného plynu. Problémom ostáva výbor vhodných prostriedkov. Aniónové

a niektoré kationové tenzidy, i keď majú vysokú peniacu účinnosť vo vode s obsahom minerálnych látok sa vyzrážajú, čím sa znižuje ich aktívna účinnosť a preto nie sú veľmi vhodné. Neiónové prostriedky zase obyčajne málo penia a napr. kopolyméry etylénoxidu s propylén-oxidom majú obyčajne tak nízku peniacu účinnosť, že sa pre tieto účely nehodia. Oxyetylované alkylfenoly sú biologicky zle odbúrateľné, monoetanolamidy mastných kyselín, oleyl-cetylalkohol s 20 mólmí etylénoxidu sú pastovitej a voskovitej konzistencie a vznikajú s nimi problémy pri manipulácii, najmä v zimnom období.

Podľa tohoto vynálezu uskutočňuje sa fažba zemného plynu z máloproduktívnych plynových sond so súčasným obsahom vody s rozpustenými minerálnymi soľami tak, že sa do sondy, spravidla po klesnutí dynamického tlaku, pridáva prostriedok pozostávajúci z 80 až 99 % hmot. mastného alkoholu s počtom atómov uhlíka 6 až 16, s výhodou 6 až 10, so 6 až 15 mólmí etylénoxidu, s výhodou s 8 mólmí etylénoxidu a 1 až 20 % hmot. kondenzačného produktu vyššej mastnej kyseliny, s alkanolaminmi, s výhodou 5 % hmot., vo forme roztoku v nižšom alifatickom alkohole, s výhodou v metylalkohole, s koncentráciou 20 až 70 % hmot., pričom k vynesenej vode sa na povrchu pridáva opeňovač.

Pod pojmom máloproduktívne plynové sondy sa rozumejú sondy, pri ktorých nedochádza k vynášaniu kvapaliny alebo len vo veľmi obmedzenom rozsahu. V týchto máloproduktívnych plynových sondách sa trvale vyskytuje voda, ktorá okrem rozpustených minerálnych látok obsahuje ďalšie znečisteniny, s ktorými prichádza do styku v danom prostredí.

Pri postupe podľa vynálezu sa do sondy pridáva vo forme alkoholického roztoku systém pozostávajúci z oxyetylovaného mastného alkoholu a kondenzačného produktu vyššej mastnej kyseliny s alkanolaminmi.

Výhodiskovými surovinami môžu byť ako prírodné, tak aj syntetické mastné alkoholy s rovným alebo rozvetveným reťazcom. Výhodnejšie sú však s rovným reťazcom z dôvodu lepšej biologickej odbúrateľnosti. Ako kondenzáty vyšších mastných kyselín s alkanolaminmi sa môžu použiť vyššie mastné kyseliny C_{12} až C_{20} , ako napr.: kyselina laurová, olejová, palmitová, stearová alebo ich zmesi s etanolaminmi, ako je monoetanolamín, dietanolamín, trietanolamín alebo s ich zmesami, poľažne izopropanolamíny.

Takto získaný produkt je kvypalnej konzistencie, je biologicky dobre odbúrateľný a po zriedení s alifatickým alkoholom napr. metanolom na 50%-ný roztok netuhne ani pri -45°C , čo je veľmi dôležité pri práci s ním, najmä v zimných mesiacoch.

Tento alkoholický roztok sa jednorázove alebo vo viacerých časových intervaloch vstrekuje do sondy pomocou dávkovačov, ako napr. čerpadiel.

Na potlačenie peny sa na povrchu k vode pridáva odpeňovač, s výhodou silikónového typu, čím sa zabráni prieniku spenenej kvapaliny do technológie úpravy. Takto upravená kvapalina sa môže obvyklou technológiou likvidovať.

Výhodou postupu podľa vynálezu je predovšetkým tá skutočnosť, že sa udržiava ťažba zemného plynu aj po klesnutí jeho dynamického tlaku, čo z hľadiska energetického predstavuje vysoký národohospodársky efekt pri relatívne nízkych finančných nákladoch, pričom z hľadiska technológie ťažby postup podľa vynálezu nepredstavuje podstatný zásah do technológie, je obsluhou ľahko zvládnuteľný a aplikovaný v celom rozsahu pracovných teplôt. Navyše postup podľa tohoto vynálezu plno zohľadňuje aj súčasné náročné ekologické požiadavky.

Príklad 1

V laboratórnom autokláve sa previedla oxyetylácia 286 g masného alkoholu C_6 až C_{10} nasledovného zloženia:

alkohol C_6 (% hmot.)	20 ± 3
alkohol C_8 (% hmot.)	35 ± 4
Alkoholy C_{10} (% hmot.)	45 ± 4
hydroxylové číslo (mg KOH/g)	420
mol. hmotnosť z hydroxylového čísla	133,5

Zo 754 g etylénoxidu, čo odpovedá 8 mólov etylénoxidu na mól masného alkoholu, ako katalyzátor reakcie bol použitý KOH v množstve 2,5 g, získal sa kvapalný produkt s dobrou penivosťou. 950 g produktu bolo zmiešané s 50 g kondenzačného produktu kyseliny kokosovej s monoetanolaminom. Zo zmesného produktu bol pripravený 70%-ný roztok v metanole. Penivosť tohto prípravku bolo stanovené na prístroji Ross Milles pri teplote 50°C a pri koncentráciách tohto pripravovaného vzorku 0,01, 0,1, 1,0 a 5,0 % hmot. vo vode obsahujúcej 30 g/l NaCl.

koncentrácia (%)	čas (minúty)	výška peny (mm)
0,01	0	26,3
	1	16,3
	10	9,0
0,1	0	201,6
	1	184,4
	10	32,6
1,0	0	282,0
	1	241,3
	10	29,6
5,0	0	276,6
	1	234,3
	10	29,6

Príklad 2

Previadla sa pokusná ťažba zemného plynu za použitia prostriedku pripraveného podľa príkladu 1. Priebeh ťažby bol nasledovný:

deň	ťažba plynu (m ³ (hod))	tlak (MPa)		nástrek prípravku z príkladu 1 (kg)
		výstup na striedisku	dynamický tlak na ústi sondy	
1	-	2,45	-	2
2	19 000	2,48	3,8	-
3	25 000	2,53	2,94	-
4	20 000	2,62	2,95	-
5	4 000	2,70	2,87	2
6	36 000	2,21	2,76	-
7	43 000	2,04	2,64	3
8	41 000	2,07	2,58	-
9	37 000	2,08	2,47	3
10	9 000	2,38	2,50	3

Príklad 3

V laboratórnom autokláve sa previedla oxyetylácia 267 g mastného alkoholu C₆ až C₁₀ zloženia ako v príklade 1 z 528 g etylénoxidu, čo odpovedá 6 mólov etylénoxidu na mól mastného alkoholu. Vznikol kvapalný produkt o penivosti 311 %, stálosti peny 0,37.

Príklad 4

V laboratórnom autokláve sa previedla oxyetylácia 267 g mastného alkoholu C₆ až C₁₀ zloženia ako v príklade 1 z 880 g etylénoxidu, čo odpovedá 10 mólov etylénoxidu na mól mastného alkoholu. Vznikol kvapalný produkt s malým úsedom. Penivosť produktu bola 230% a stálosť peny 0,68.

Príklad 5

Previedol sa výber neoptimálnejšieho množstva prídavku kondenzačného produktu mastnej kyseliny s etanolaminom, ktorý pôsobí ako stabilizátor peny. Použitý bol kondenzát kyseliny kokosovej s dietanolamínom (ALFONAL-K). Ako neiónový produkt bol použitý mastný alkohol C₆ až C₁₀ s 8 mólmí etylénoxidu pripravený podľa príkladu 1.

mast. alk. C ₆ až C ₁₀ s 8 mólmí etylénoxidu (% hmot.)	ALFONAL - K (% hmot.)	penivosť (%)	stálosť peny	konzistencia
100,0	0,0	275,0	0,37	kvapalný
99,0	1,0	388,0	0,45	kvapalný
97,5	2,5	241,6	0,85	kvapalný

95,0	5,0	340,9	0,88	kvapalný
90,0	10,0	560,6	0,92	pasta

Z príkladu je vidieť, že prídavok kondenzačného produktu mastnej kyseliny s etanolaminom je účinné nad 1% hmot. a optimum medzi penivosťou a stálosťou peny a konzistenciou je 5 % hmot.

Príklad 6

40 %-ný etanolický roztok produktu pripraveného v príklade 3 sa aplikoval za prídavku 2,5 = kondenzátu kyseliny kokosovej s dietanolamínom v sonde za podmienok analogických v príklade 2 a priebeh ťažby je zrejmý z nasledujúcej tabuľky:

deň	Ťažba plynu (m ³ /deň)	tlak (MPa)	
		vstup na stredisku	v plynovode
1	49 000	2,46	2,25
2	52 000	2,47	2,37
3	51 000	2,46	2,40
4	49 000	2,50	2,39
5	45 000	2,38	2,39
6	46 000	2,38	2,34
7	45 000	2,34	2,26
8	46 000	2,25	2,16
9	39 000	2,38	2,31
10	27 000	2,41	2,41
11	7 000	2,37	2,39
12	2 000	2,28	2,44

Etanolický roztok sa aplikoval do sondy v celkovom množstve 24 l v priebehu 12 dní, pričom sa dávkoval v 2 dňových intervaloch v podstate v rovnakých dávkach. Ako odpeňovač sa používa silikónový odpeňovač v celkovom množstve 24 l.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob ťažby zemného plynu z máloproduktívnych plynových sond so súčasným obsahom vody s rozpustenými minerálnymi soľami, vyznačujúci sa tým, že sa do sondy, spravidla po klesnutí dynamického tlaku, pridáva prostriedok pozostávajúci z 80 až 99 % hmot. mastného alkoholu s počtom atómov uhlíka 6 až 16, s výhodou 6 až 10, so 6 až 15 mólmí etylénoxidu, s výhodou s 8 mólmí etylénoxidu a 1 až 20 % hmot. kondenzačného produktu vyššej mastnej kyseliny s alkanolamínami, s výhodou 5 % hmot., vo forme roztoku v nižšom alifatickom

alkohole, s výhodou v metylalkohole, s koncentraciou 20 až 70 % hmot., pričom k vynese-
nej vode sa na povrchu pridáva odpeňovač.