



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00300**

(22) Data de depozit: **09.04.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.08.2012** BOPI nr. **8/2012**

(41) Data publicării cererii:
28.08.2009 BOPI nr. **8/2009**

(73) Titular:
• **MOPEKA IMPEX S.R.L.**,
STR. MILOȘ CÎRNEANSKI NR. 43,
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• **VINCZE MARTIN ANTONIU**,
STR. TEATRULUI NR.3, SC.B, ET.1, AP.5,
TIMIȘOARA, TM, RO;

• **MOZA FLORIN DORU**,
STR.MARTIR DE LA FÂNTÂNA ALBĂ,
BL.B27, SC.A, ET.3, AP.11, TIMIȘOARA,
TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 121602 B1; RO 112890 B1; US 5515924

(54) **PRODUS SPUMANT SOLID ECOLOGIC, PENTRU
ELIMINAREA APEI DIN SONDELE DE EXPLOATARE
GAZE ȘI TIȚEI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs spumant solid, pentru eliminarea coloanelor de apă la sondele de exploatare gaze și țitei. Produsul conform invenției este constituit în greutate din 5...10% agenți de suprafață anionici sulfonici, 70...80% agenți de suprafață neionici de tip

polietoximeri, 10...20% poliglicoletoximeri cu 80...200 unități oxid de etilenă și 1...6% mono sau di-β-hidroxiethylamine.

Revendicări: 4

Examinator: ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 123474 B1

1 Invenția se referă la un produs solid, pentru eliminarea apei din sondele de extracție
a gazelor și țițeiului.

3 Este cunoscut faptul că spumele au utilizări diverse în industria extractivă de țiței și
gaze, ca fluide de foraj, paste de ciment, fluide de stimulare (acidizare, fisurare, fracturare),
5 ca agent de dezlocuire în operații de îmbunătățire a recuperării (metode EOR), dar, în
special, la operații de eliminare a apei acumulate în gaura de sondă, la sondele care produc
7 gaze sau gaze și hidrocarburi lichide, din formațiuni productive puternic depletate. Apa
acumulată în astfel de cazuri dezvoltă o contrapresiune (barieră hidrostatică) care duce la
9 scăderea afluxului de gaze și/sau gaze, și hidrocarburi lichide sau chiar la anihilarea
acestuia.

11 Spre deosebire de primele cazuri (foraj, cimentare, stimulare metode EOR), unde se
utilizează spume stabile, consistente, cu structură poliedrică tip sistem microeterogen
13 gaz/lichid, similare cu sistemele microeterogene lichid/lichid, de tipul emulsiilor concentrate,
în cazul eliminării apei acumulate în găuri de sonde, spuma utilizată trebuie să fie abundentă,
15 cu structură densă, cu capacitate ridicată de transport al apei sau al emulsiei apă-
hidrocarbură, stabilă în condiții dinamice de curgere în gaura de sondă, dar care se sparge
17 repede în instalațiile de suprafață.

19 Este, de asemenea, cunoscut că, pentru selecționarea agenților de suprafață cu
caracteristici de spumare foarte bune, trebuie ținut cont de următoarele caracteristici: a.
solubilitate în soluții saline, stabilitate termică bună, adsorbție redusă față de rocile din
21 zăcământ, solubilitate redusă față de gaze sau țiței, proprietăți spumante foarte bune, dar
spuma care aduce apa la suprafață să nu fie foarte stabilă, b. să fie ușor biodegradabili, cu
23 toleranță bună la interacțiunea cu țiței în medii poroase.

25 Sunt cunoscute produse solide cu proprietăți spumante, alcătuite preponderent din
nonilfenol-etoximeri, alchilamin-etoximeri și stabilizatori de spumă. Astfel, brevetul
27 **RO 121602 B1** descrie un produs pentru eliminarea apei din sondele de extracție a gazelor
și țițeiului, care conține 36,6% componentă anionică, 10% componentă neionică, 50% apă
și 3,4% caprolactamă. De asemenea, din brevetul **RO 112890 B1**, se cunoaște un produs
29 spumogen, solid, constituit dintr-un amestec de agenți tensioactivi de tip neionic și/sau
cationic, aleși dintre alchilfenoli etoxilați cu grad de etoxilare între 6 și 40 și/sau alcoolii
31 etoxilați, amide superioare etoxilate și/sau săruri cuaternare de amoniu ale amidelor
superioare, cu adaos de stabilizatori de spumare. Brevetul **US 5515924** descrie o metodă
33 de îmbunătățire a debitului la sondele de petrol și gaz, care constă în topirea agentului de
spumare solid sau a unei combinații de agenți de spumare și amestecarea uniformă a
35 acestora cu un compus care generează hidrogen, cum ar fi hidruri de metale alcaline sau
alcalino-pământoase, un acid sau o combinație de acizi, amestecul este apoi răcit și
37 solidificat sub formă de batoane, după care este adus în contact cu coloana de fluid, când
are loc descompunerea compusului care generează hidrogen și spumarea coloanei de lichid.

39 Principalul dezavantaj ale acestor produse este că au o biodegradabilitate slabă, un
deficit important, având în vedere că aceste produse ajung la suprafață odată cu apa din
41 zăcământ și poluează mediul înconjurător.

43 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea capacității de
spumare, îmbunătățirea stabilității spumei în condiții dinamice de spumare și a toleranței față
de apele cu încărcătură electrolitică mare și lărgirea domeniului de pH în care produsul este
45 activ.

47 Produsul spumant, pentru eliminarea apei din sondele de extracție a gazelor și
țițeiului, pe bază de compuși anionici și alchil etoximeri, conform invenției, înlătură dezavant-
49 ajele menționate, prin aceea că este constituit din 5...10% componentă anionică, selectată
dintre acid dodecilbenzen sulfonic, acizi alchilsulfonici sau α -sulfonici ai metil-esterilor

RO 123474 B1

acizilor grași, monoester-sulfosuccinat disodic al alcoolilor grași, saturați sau nesaturați, sau	1
monoimido-sulfosuccinat monosodic al aminelor primare sau secundare, saturate și/sau	
nesaturate, 70...80% etoximeri ai alcoolilor grași saturați, 10...20% poliglicoli etoxilați și	3
1...6% mono sau di-β-hidroxiethylamine.	
Într-o realizare preferată a invenției, componenta anionică a produsului spumant,	5
conform invenției, conține o grupare alchil, constituită din 12 până la 14, 16 sau 18 atomi de	
carbon.	7
Într-o altă variantă preferată, etoximerii alcoolilor grași saturați conțin o catenă	
constituită din 12 până la 14, 16, 18 sau 22 atomi de carbon și sunt etoxilați cu 20 până la	9
50 moli oxid de etilenă.	
Într-o ultimă variantă preferată, poliglicolul etoxilat conține 80 până la 200 unități de	11
oxid de etilenă.	
Prezența unor agenți de suprafață anionici sulfonici are drept efect solubilitatea foarte	13
bună a produsului în medii cu salinitate ridicată și solubilitate în medii acide, și o spumare	
inițială bună, pentru îndepărtarea apei din coloana sondelor.	15
Prezența agenților de suprafață neionici de tip polietoximeri asigură un bun synergism,	
împreună cu celelalte componente și, de asemenea, viteză constantă și prelungită de	17
spumare, o dispersie foarte bună a sărurilor de calciu-magneziu eventual formate, precum	
și solubilitate bună în medii acide.	19
Prezența poliglicol etoximerilor asigură solubilitatea în medii cu încărcătură	
electrolitică ridicată și, în același timp, ridică temperatura de înmuiere a produsului.	21
Prezența β-hidroxiethylaminelor asigură o tamponare bună în medii cu pH variabil.	
Produsul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	23
- elimină din compoziție derivații de nonilfenol cu biodegradabilitate scăzută;	
- este ușor solubil în apă;	25
- reduce tensiunea superficială a mediului din tubulatura sondelor;	
- chiar în cazul degajărilor reduse de gaze, asigură o spumare abundentă, cu	27
stabilitate bună a spumei;	
- asigură o spumare bună, în limite largi de pH, cum ar fi 2,5...10;	29
- componentele din compoziție au toxicitate redusă și o biodegradabilitate foarte	
bună.	31
Produsul este obținut prin aplicarea unui procedeu în sine cunoscut, prin care, într-un	
reactor din oțel inoxidabil sau emailat, prevăzut cu agitator, manta de încălzire-răcire,	33
termometru, gură de încărcare și ștuț de golire, se introduc cantitățile prescrise de etoximeri,	
agenți de suprafață anionici și β-hidroxiethylamine, după care masa se încălzește la	35
temperatura de 60...80°C, în vederea topirii componentelor. Agitarea se pornește când cel	
puțin 50% dintre componente s-au topit. Se continuă agitarea până la completa omogenizare	37
a componentelor, după care temperatura amestecului se reglează la o valoare cu 5...7°C	
peste temperatura a de picurare a produsului.	39
Produsul se toarnă în tuburi din material biodegradabil, de 35...40 mm diametru, se	
răcesc până la completa solidificare și se debitează la o lungime de 30...40 cm.	41
Produsul obținut, conform invenției, are următoarele caracteristici fizico-chimici:	
- produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C;	43
- are forma unui tub (cilindric) cu diametrul de 35...40 mm și o lungime de 30...40 cm;	45
- pH-ul produsului în concentrație de 1% în apă distilată este de 6,5...8;	
- substanța activă totală este de 95...99%, din care 5...10% este activă anionic;	47
- este limpede, solubil în apă;	

RO 123474 B1

1 - spumarea unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma
având o densitate de 0,2...0,3 g/cm³.

3 Se dau, în continuare, 10 exemple nelimitative de realizare a produsului, conform
invenției.

5 **Exemplul 1.** Într-un reactor din oțel inoxidabil cu o capacitate de 1000 l, sunt
introduse 800 kg etoximeri ai alcoolului gras C₁₆, cu 20 unități oxid de etilenă în moleculă,
7 100 kg poliglicol-etoximeri, cu 90 grupe de oxid de etilenă în moleculă, 50 kg acid
alchilbenzen-sulfonic și 16 kg mono-β-hidroxiethylamină. Se pornește încălzirea și după ce
9 circa 50% dintre materiile prime introduse se topesc, se pornește agitarea, care continuă
pană când se obține o topitură omogenă. Se stabilizează temperatura la 57°C și produsul
11 lichid se toarnă în tuburi biodegradabile de 35...40 mm diametru, iar după răcire și
solidificare, se debitează la 30...40 cm.

13 Produsul obținut are următoarele caracteristici: produsul se prezintă ca o masă
solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul produsului în concentrație de 1% în apă distilată
15 este 6,5...8; substanța activă totală reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este
limpede, solubil în apă; spumarea unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte
17 bună, spuma având o densitate de 0,2...0,3 g/cm.

19 **Exemplul 2.** Se procedează ca în exemplul 1, cu deosebirea că în loc de mono-β-
hidroxiethylamină, se folosește bis-β-hidroxiethylamină.

21 Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul
produsului, în concentrație de 1% în apă distilată, este de 6,5...8; substanța activă totală este
23 de 95...99%, din care 1% este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea unei
soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de
0,2...0,3 g/cm³.

25 **Exemplul 3.** Se procedează ca în exemplul 1 și 2, cu deosebirea că, în loc de 800 kg
etoximeri ai alcoolului gras C₁₆, cu 20 unități oxid de etilenă în moleculă, se introduc 700 kg
27 din același produs, iar în loc de 100 kg poliglicol-etoximeri, cu 90 molecule oxid de etilenă
în moleculă, se introduc 200 kg din același produs, restul componentelor fiind neschimbate.

29 Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul
produsului în concentrație de 1% în apă distilată este 6,5...8; substanța activă totală
31 reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea
unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de
33 0,2...0,3 g/cm³.

35 **Exemplul 4.** Se procedează ca în exemplele 1-3, cu deosebirea că, în loc de acid
alchilbenzen sulfonic, se folosește aceeași cantitate de acizi alchil-sulfonici, cu lanțul alchilic
alcătuit din C₁₂₋₁₄ atomi de carbon.

37 Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul
produsului în concentrație de 1% în apă distilată este 6,5...8; substanța activă totală
39 reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea
unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de
41 0,2...0,3 g/cm³.

43 **Exemplul 5.** Se procedează ca în exemplele 1-3, cu deosebirea că, în loc de acid
alchilbenzen-sulfonic, se utilizează acizi α-sulfonici ai metil-esterilor acizilor grași cu lanț
alchilic C₁₂₋₁₄ sau C₁₆ sau C₁₈ (saturat și/sau nesaturat) în aceeași cantitate.

45 Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul
produsului în concentrație de 1% în apă distilată este 6,5...8; substanța activă totală
47 reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea
unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de
49 0,2...0,3 g/cm³.

RO 123474 B1

Exemplul 6. Se procedează ca în exemplele 1-3, cu deosebirea că, în loc de acid alchilbenzen sulfonic, se folosește aceeași cantitate de monoester-sulfosuccinatul disodic al alcoolilor grași C_{12-14} sau C_{16} sau C_{18} , sare disodică. 1
3

Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul produsului în concentrație de 1% în apă distilată este 6,5 - 8; substanța activă totală reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de 0,2...0,3 g/cm³. 5
7

Exemplul 7. Se procedează ca în exemplele 1-3, cu deosebirea că, în loc de acid alchilbenzen sulfonic, se folosește aceeași cantitate de monoimido-sulfosuccinatul monosodic al aminelor primare cu lanț alchilic C_{12-14} sau C_{16} sau C_{18} (saturat și/sau nesaturat). 9
11

Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul produsului în concentrație de 1% în apă distilată este 6,5...8; substanța activă totală reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de 0,2...0,3 g/cm³. 13
15

Exemplul 8. Se procedează ca în exemplele 1-3, cu deosebirea că, în loc de acid alchilbenzen sulfonic, se folosește aceeași cantitate de monoamido-sulfosuccinatul, sare disodică al aminelor secundare cu lanț alchilic C_{12-14} sau C_{16} sau C_{18} (saturat și/sau nesaturat). 17
19

Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul produsului în concentrație de 1% în apă distilată este 6,5...8; substanța activă totală reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de 0,2...0,3 g/cm³. 21
23
25

Exemplul 9. Se procedează ca în exemplele 1...8, cu deosebirea că, în loc de 800 kg etoximeri ai alcoolului gras C_{16} , cu 20 unități oxid de etilenă în moleculă, se folosește etoximerul alcoolilor grași, saturați, cu lanț alchilic C_{18} sau C_{16-18} . 27

Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul produsului în concentrație de 1% în apă distilată este 6,5...8; substanța activă totală reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de 0,2...0,3 g/cm³. 29
31
33

Exemplul 10. Se procedează ca în exemplele 1...8, cu deosebirea că se folosește, în loc de poliglicol-etoximeri, cu 90 grupe oxid de etilenă în moleculă, aceeași cantitate de poliglicol-etoximeri, cu 150...200 grupe oxid de etilenă în moleculă. 35

Produsul se prezintă ca o masă solidă, cu punct de picurare 50...60°C; pH-ul produsului în concentrație de 1% în apă distilată este 6,5...8; substanța activă totală reprezintă 95...99%, din care 6,6 este anionactivă; este limpede, solubil în apă; spumarea unei soluții de 2,5...5 g/l în condiții dinamice este foarte bună, spuma având o densitate de 0,2...0,3 g/cm³. 37
39
41

Pentru tratarea unei coloane de sonde în care s-a acumulat apă, în așa fel încât presiunea hidrostatică echilibrează presiunea din zăcământ, productivitatea sondei fiind scăzută, se introduc baghete din produsul realizat conform invenției, cu diametrul de 35...40 mm și lungime de 30...40 cm, într-un număr în funcție de cantitatea de apă. În acest fel, se obține o spumare corespunzătoare, care va scădea presiunea hidrostatică, ușurând îndepărtarea apei și repunerea în producție a sondei, la potențialul de zăcământ. 43
45
47

1

Revendicări

3

1. Prods spumant, pentru eliminarea apei din sondele de extracție a gazelor și țiteiului, pe bază de compuși anionici și alchil etoximeri, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 5...10% componentă anionică, selectată dintre acid dodecilbenzen sulfonic, acizi alchilsulfonici sau α -sulfonici ai metil-esterilor acizilor grași, monoester-sulfosuccinat disodic al alcoolilor grași, saturați sau nesaturați, sau monoimido-sulfosuccinat monosodic al aminelor primare sau secundare, saturate și/sau nesaturate, 70...80% etoximeri ai alcoolilor grași saturați, 10...20% poliglicoli etoxilați și 1...6% mono sau di- β -hidroxietilamine.

5

7

9

2. Prods spumant, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** gruparea alchil a componentei anionice este constituită din 12 până la 14, 16 sau 18 atomi de carbon.

11

13

15

3. Prods spumant, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** etoximerii alcoolilor grași saturați conțin o catenă constituită din 12 până la 14, 16, 18 sau 22 atomi de carbon și sunt etoxilați cu 20 până la 50 moli oxid de etilenă.

4. Prods spumant, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** poliglicolul etoxilat conține 80 până la 200 unități de oxid de etilenă.

