



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00933**

(22) Data de depozit: **22.09.2011**

(41) Data publicării cererii:  
**29.06.2012** BOPI nr. **6/2012**

(71) Solicitant:  
• **VESCAN MIRCEA SIMION**,  
STR. GRAVORILOR NR. 50, MEDIAȘ, SB,  
RO;  
• **FLOREA MARIOARA**, STR. GREWELN  
NR. 68, MEDIAȘ, SB, RO;  
• **PAVLOVSKI NECULAI**, STR. WEWERN  
NR.36, MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:  
• **VESCAN MIRCEA SIMION**,  
STR. GRAVORILOR NR. 50, MEDIAȘ, SB,  
RO;  
• **FLOREA MARIOARA**, STR. GREWELN  
NR. 68, MEDIAȘ, SB, RO;  
• **PAVLOVSKI NECULAI**, STR. WEWERN  
NR. 36, MEDIAȘ, SB, RO;  
• **MUREȘAN TEODOR**, STR. SONDORILOR  
NR. 7, SC. A, AP. 11, MEDIAȘ, SB, RO

(54) **PRODUS SPUMOGEN SOLID BIODEGRADABIL DESTINAT  
CREȘTERII PRODUCȚIEI DE GAZE NATURALE, PRIN  
EVACUAREA APEI ACUMULATE ÎN SONDĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs solid spumogen, biodegradabil, destinat creșterii producției de gaze naturale. Produsul conform invenției este constituit din alcoolii C<sub>16...25</sub> cu grad de etoxilare 25, alchil benzensulfonat de sodiu liniar, poliglicoli cu masă moleculară

4000, având o densitate în domeniul 0,8...1,18 g/cmc și putere de spumare, utilizat sub formă de soluție 1% în apă salină sau apă de zăcământ de 200...245 cmc.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
a 2011-0933  
de depozit 22-09-2011.

18

PRODUS SPUMOGEN SOLID BIODEGRADABIL DESTINAT CRESTERII  
PRODUCȚIEI DE GAZE NATURALE, PRIN EVACUAREA APEI ACUMULATE ÎN  
SONDĂ

Invenția se referă la realizarea unui produs spumogen solid biodegradabil, alcătuit din substanțe tensioactive, a căror biodegradabilitate corespunde criteriilor prevăzute în regulamentul CE nr. 648/2004 al Parlamentului European, respectiv HG 527/mai 2007 privind “stabilirea gradului minim de biodegradabilitate a agenților de suprafață conținuți în detergenți, produse de întreținere și produse de curățat” și HG 932/2004 privind “restricționarea introducerii pe piață și a utilizării anumitor substanțe și preparate chimice periculoase”, produs care este destinat creșterii producției de gaze naturale în medie cu 30-35% prin reducerea presiunii hidrostatice pe strat, realizată prin transformarea apei de zăcământ acumulată în sondă, în spumă, ușor de evacuat chiar și din sondele cu presiune dinamică de fund mică (zăcăminte depletate).

Produsul poate fi realizat într-o gamă variată de densități prin metode fizice sau chimice.

Sunt cunoscute produsele spumogene realizate pe bază de agenți tensioactivi, hidrosolubil de tip ionic sau neionic, sub formă lichidă sau sub formă de batoane spumogene solide, introduse în sondele de hidrocarburi gazoase, fie prin intermediul unor lubrificatoare montate la coloana sondei (în cazul spumantului lichid, introdus în spațiul inelar dintre tubing și coloană), fie prin cădere liberă prin tubing (în cazul batoanelor spumogene solide).

Produsele menționate prezintă următoarele dezavantaje:

- sunt realizate pe baza unor substanțe tensioactive neionice a căror introducere pe piață a fost restricționată de reglementările europene și naționale datorită gradului de biodegradabilitate mic (sub 80%) a agenților de suprafață conținuți în aceste produse (exemplu nonilfenol polietoxilat cu un nivel de biodegradabilitate primară de 30%)
- spumantul lichid introdus în sondă prin intermediul lubrificatoarelor fiind foarte vâcos se diluează cu apă în proporție de 1:10 (spumant/apă) astfel că concentrația de substanță activă în apa de zăcământ care trebuie spumată scade foarte mult, iar eficiența tratamentului este redusă
- batoanele spumogene solide realizate prin turnarea orizontală în tuburi de polietilenă de joasă densitate, a amestecului de agenți tensioactivi de tipul nonilfenol polietoxilat, au densitatea de 1,2-1,25 g/cm<sup>3</sup>, mai mare decât densitatea majorității apelor de zăcământ din sondele de gaze naturale, astfel că o parte din aceste batoane vor cădea prin coloana de apă

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
a 2011-00933  
de depozit 22.09.2011.

*[Handwritten signatures]*

din sondă dizolvându-se complet în sacul sondei unde nefiind agitație nu mai pot transforma apa în spumă, având astfel o eficiență limitată.

Produsul spumogen solid conform invenției înlătură aceste dezavantaje prin aceea că se realizează din substanțe tensioactive cu biodegradabilitate peste 80%, are densitate variabilă de la subunitar la maxim  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , realizată atât prin folosirea de substanțe tensioactive cu densitate mai mică decât nonilfenolul polietoxilat, cât și prin tehnologia de preparare și turnare a batoanelor spumogene.

Produsul spumogen solid conformn invenției se caracterizează prin aceea că:

a) are în compoziție agenți tensioactivi de tipul alcoolii grași polietoxilați și / sau acizi grași polietoxilați, alchilbenzensulfonat de sodiu liniar, polietilenglicol cu masa moleculara mare, substante usor biodegradabile, având biodegradabilitatea mai mare de 80% conform metodei OCDE .

b) densitatea produsului spumogen solid, cu diametrul de 35 – 37 mm și lungimea de 300 – 400 mm variază între  $1,05 - 1,2 \text{ g/cm}^3$  realizată prin folosirea de substanțe tensioactive cu densități mai mici decât nonilfenolul polietoxilat.

c) Produsul spumogen solid poate fi realizat și la densități mai mici (în domeniul subunitar), fie prin barbotarea de aer în masa topită a acestuia printr-un sistem de tuburi capilare, fie chimic prin introducerea în masa topită a amestecului a unor substanțe care în mediu acid generează  $\text{CO}_2$ , turnarea soluției spumate în tuburi verticale din polietilenă de joasă densitate, cu lungimea de 1 – 1,2 m și diametrul de 35 – 37 mm, racirea în vederea solidificării la o temperatura controlata, debitarea sub forma de batoane de lungime între 300-400 mm si ambalare.

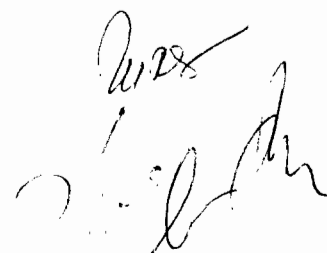
În continuare se prezintă câteva exemple de realizare a invenției:

#### EXEMPLUL 1

Într-un vas prevăzut cu manta de încălzire și sistem de agitare se introduc:

- 100 kg alcool  $\text{C}_{16-18}$  etoxilat, grad de etoxilare 50
- 15 kg monoalchil  $\text{C}_{10-13}$  benzensulfonat de sodiu
- 15 kg polietilenglicol cu greutate moleculara 4000

Amestecul este topit la  $55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , agitat pentru omogenizare și turnat la o presiune puțin mai mare decât presiunea atmosferică (500 – 600 mm col de apă), în tubul din polietilenă cu lungimea de 3 m și diametrul de 35 – 37 mm dispuse pe un plan înclinat.



După răcire și solidificare în condiții ambientale se debitează sub formă de batoane spumante cu lungimea de 300 – 400 mm, se ambalează fie în cutii termoizolate, fie în cutii de carton, funcție de destinație și de perioada de păstrare și se livrează pentru utilizare la sondă.

Produsul astfel obținut are densitatea 1,09 g/cm<sup>3</sup>. Puterea de spumare conform SR ISO 696/1997 – Agenți activi de suprafață, măsurarea puterii de spumare, metoda Ross – Miles modificată, determinată pentru o soluție 1% spumant în apă sărată (200 g sare/l) respectiv pentru o soluție 1% spumant în apă de zăcământ cu salinitatea de 120,49 g/l este:

	30 sec	3 min	5 min
Volumul de spumă în apă sărată 200 g/l	240	230	220
Volumul de spumă în apă de zăcământ, salinitatea 120,49 g/l	245	230	220

#### EXEMPLUL 2

Într-un vas prevăzut cu manta de încălzire și sistem de agitare se introduc:

- 100 kg alcool C<sub>16-18</sub> etoxilat, grad de etoxilare 25
- 12,5 kg monoalchil C<sub>10-13</sub> benzensulfonat de sodiu
- 10 kg alcool izo C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> etoxilat, grad de etoxilare 15

Amestecul obținut este topit la 60 – 70 °C, agitat pentru omogenizare și turnat în tuburi de polietilenă la fel ca și în exemplul 1.

După răcire și solidificare în condiții ambientale, se debitează sub formă de batoane spumante cu lungimea de 300 – 400 mm, se ambalează fie în cutii termoizolate, fie în cutii de carton, funcție de destinație și de perioada de păstrare și se livrează pentru utilizare la sondele de hidrocarburi gazoase.

Produsul astfel obținut are densitatea de 1,10 g/cm<sup>3</sup>, iar puterea de spumare determinată conform SR ISO 696/1997 în apă sărată, salinitate 200 g/l, respectiv în apă de zăcământ cu salinitatea de 130,21g/l este:

	30 sec	3 min	5 min
Volumul de spumă în apă sărată 200 g/l	230	220	210
Volumul de spumă în apă de zăcământ, salinitatea 130,21g/l	230	210	200

EXEMPLUL 3

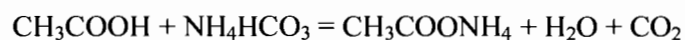
Într-un vas prevăzut cu manta de încălzire și sistem de agitare se introduc:

- 100 kg alcool C<sub>16-18</sub> grad de etoxilare 25
- 12,5 kg monoalchil C<sub>10-13</sub> benzensulfonat de sodiu
- 15 kg polietilenglicol 4000

Amestecul este topit la 55 – 60 °C, agitat pentru omogenizare după care se adaugă:

- 16,6 Kg acid acetic, concentrație 45%
- 2 Kg bicarbonat de amoniu

Se agită pentru omogenizare și se încălzește ușor până la 60 – 62 °C pentru a favoriza reacția acidului acetic cu bicarbonatul de amoniu, conform reacției:



Gazele formate vor spuma soluția din vas, iar soluția spumată sub o ușoară suprapresiune este turnată în tuburi de polietilenă cu lungimea de 1 m, diametrul de 35 – 37 mm, montate vertical pe un carusel, sub vasul de reacție.

Produsul astfel obținut are densitatea de 0,82 g/cm<sup>3</sup>, iar puterea de spumare determinată conform SR ISO 696/1997 în apă sărată, salinitate 200 g/l, respectiv în apă de zăcământ cu salinitatea de 119,52 g/l este:

	30 sec	3 min	5 min
Volumul de spumă în apă sărată 200 g/l	230	200	190
Volumul de spumă în apă de zăcământ, salinitatea 119,52 g/l	240	210	190

## REVENDICĂRI

1. Produs spumogen solid biodegradabil alcătuit din substanțe tensioactive a căror biodegradabilitate, mai mare de 80%, corespunde criteriilor prevăzute în Regulamentul CE nr. 648/2004 al Parlamentului European, transpuse în HG 932/2004 și HG 527/2007, cum ar fi alcoolii grași polietoxilați și/sau acizi grași polietoxilați cu diferite grade de etoxilare, alchilbensulfonatul de sodiu liniar, polietilenglicol cu greutate moleculară mare, produs realizat într-o gamă variată de densități și care este destinat creșterii producției de gaze naturale în medie cu 30 – 35% realizată prin transformarea în spumă a apei de zăcământ acumulată în sondă, reducerea presiunii hidrostatice pe strat și creșterea presiunii dinamice de fund.

2. Produs conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că are densitatea între 1,05 – 1,10 g/cm<sup>3</sup>, realizat prin folosirea în proporții controlate de substanțe tensioactive cu densități mai mici decât nonilfenolul polietoxilat.

3. Produs conform revendicărilor 1 și 2, caracterizat prin aceea că poate fi realizat și la densități subunitare (0,7 – 0,9 g/cm<sup>3</sup>) fie prin metode fizice, cum ar fi barbotarea de aer în masa topită a produsului printr-un sistem de tuburi capilare, fie prin metode chimice, cum ar fi introducerea în masa topită a produsului a unor substanțe generatoare de gaze, reglarea temperaturii de turnare a amestecului topit și gazeificat, turnarea în tuburi din folie de polietilenă dispuse vertical, solidificarea la o temperatură controlată și debitarea sub formă de batoane de lungime între 300 – 400 mm.

