



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2014** BOPI nr. **5/2014**

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

(73) Titular:

• **VESCAN MIRCEA-SIMION**,  
*STR.GRAVORILOR NR.50, MEDIAȘ, SB,*  
*RO;*  
• **FLOREA MARIOARA**, *STR.GREWELN*  
*NR.68, MEDIAȘ, SB, RO;*  
• **PAVLOVSCI 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;*  
• **PAVLOVSCI NECULAI**, *STR.WEWERN*  
*NR.36, MEDIAȘ, SB, RO;*  
• **MUREȘAN TEODOR**, *STR.SONDORILOR*  
*NR.7, SC.A, AP.11, MEDIAȘ, SB, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**RO 127754 B1; RO126121 A0; US 3811507**

(54) **PRODUS SPUMOGEN SOLID BIODEGRADABIL**



# RO 127517 B1

1           Invenția se referă la realizarea unui produs spumogen solid biodegradabil, constituit  
din substanțe tensioactive, produs care este destinat creșterii producției de gaze naturale în  
3           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  
5           presiune dinamică de fund mică (zăcăminte depletate).

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

9           Sunt cunoscute produsele spumogene realizate pe bază de agenți tensioactivi hidro-  
solubili, 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 lubrifoare  
11          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).

13          Brevetul **RO 127754 B1** descrie un produs biodegradabil pentru spumarea și înde-  
părtarea apei din sondele de gaze, pe bază de amestec de agenți tensioactivi, constituit din  
15          alcool gras etoxilat C<sub>16-18</sub> cu grad de etoxilare 80, tridecanol etoxilat cu grad de etoxilare 11,  
amidă oleică etoxilată cu grad de etoxilare 10, și polietilenglicol cu masă moleculară medie  
17          4500. De asemenea, cererea de brevet de invenție **RO 126121 A0** descrie un procedeu de  
obținere a unui produs spumogen solid, cu densitate subunitară, pentru îmbunătățirea  
19          debitului sondelor de gaz, care constă în adăugarea în compoziția de spumare a unui  
bicarbonat sau carbonat și a acidului acetic, prin reacția cărora este generat un volum de gaz  
21          în proporție de 10...30% din masa compoziției.

23          O metodă de recuperare a petrolului dintr-o formațiune petrolieră este descrisă în  
brevetul **US 3811507**, prin injectarea unei soluții de surfactant apos, care cuprinde un prim  
25          surfactant anionic, selectat din grupul constând din alchil sulfonați care conțin 5 până la  
25          atomi de carbon, și alchilaril sulfonați în care gruparea alchil conține 5 până la 25 atomi  
de carbon, și un al doilea surfactant anionic, ce cuprinde o sare solubilă în apă a unui alchil  
27          polietoxisulfat care conține 1 până la 10 grupe etoxi, gruparea alchil conținând 7 până la  
20 atomi de carbon.

29          Produsele spumogene cunoscute sunt realizate pe baza unor substanțe tensioactive  
neionice, a căror introducere pe piață a fost restricționată de reglementările europene și  
31          naționale, din cauza gradului de biodegradabilitate mic (sub 80%) a agenților de suprafață  
conținuți în aceste produse (de exemplu, nonilfenol polietoxilat, cu un nivel de biodegra-  
33          dabilitate primară de 30%). Spumantele lichide introduse în sondă prin intermediul  
lubrifoarelor, fiind foarte vâscoase, se diluează cu apă în proporție de 1:10 (spumant/apă),  
35          astfel încât concentrația de substanță activă în apa de zăcământ care trebuie spumată scade  
foarte mult, iar eficiența tratamentului este redusă. În cazul batoanelor spumogene solide,  
37          realizate prin turnarea orizontală în tuburi de polietilenă de joasă densitate, a amestecului  
de agenți tensioactivi de tipul nonilfenol polietoxilat, datorită densității acestora de  
39          1,2 - 1,25 g/cm<sup>3</sup>, mai mare decât densitatea majorității apelor de zăcământ din sondele de  
gaze naturale, o parte din aceste batoane vor cădea prin coloana de apă din sondă, dizol-  
41          vându-se complet în sacul sondei, unde, nefiind agitate, nu mai pot transforma apa în  
spumă, având astfel o eficiență limitată.

43          Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea extracției de  
gaze prin eliminarea apei din sondă, utilizând un produs biodegradabil cu densitate sub-  
45          unitară.

47          Produsul spumogen solid, pe bază de agenți activi de suprafață, destinat evacuării  
apei acumulate în sondele de gaze naturale, conform invenției, înlătură dezavantajele  
menționate prin aceea că este constituit din 75...80%, de preferat 77%, alcool gras C<sub>16-18</sub>

# RO 127517 B1

polietoxilat cu grad de etoxilare 50, sau 80...85%, de preferat 82%, alcool gras  $C_{16-18}$  1  
 polietoxilat cu grad de etoxilare 25, 10...12% liniar alchil  $C_{10-13}$  benzen sulfonat de sodiu, 11...12% polietilen glicol cu greutate moleculară 4000, sau 8...8,5% alcool *izo*  $C_{13}H_{27}$  3  
 polietoxilat cu grad de etoxilare 15, procentele fiind exprimate în greutate.

Într-o variantă preferată, produsul spumogen biodegradabil, conform invenției, are 5  
 densități cuprinse între 1,05...1,2 g/cm<sup>3</sup>, care pot fi reduse până la 0,6 g/cm<sup>3</sup>, prin metode fizice 7  
 sau chimice în sine cunoscute, și un volum de spumare de 230...240 cm<sup>3</sup> la 30 s, respectiv, 190...220 cm<sup>3</sup> la 5 min.

Utilizarea produsului spumogen conform invenției are avantajul folosirii unor substanțe 9  
 tensioactive cu biodegradabilitate peste 80%, densitate variabilă de la subunitar la maximum 11  
 1,2 g/cm<sup>3</sup>, obținută 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, conform invenției, are în compoziție agenți tensioactivi de 13  
 tipul alcoolilor grași polietoxilați și/sau acizilor grași polietoxilați, alchilbenzensulfonat de sodiu 15  
 liniar, polietilenglicol cu masa moleculară mare, substanțe ușor biodegradabile, având 17  
 biodegradabilitatea mai mare de 80%, conform metodei OCDE. Produsul spumogen solid  
 rezultat, cu diametrul de 35...37 mm și lungimea de 300...400 mm, variază în intervalul 19  
 1,05...1,2 g/cm<sup>3</sup>, fiind realizat prin folosirea de substanțe tensioactive cu densități mai mici  
 decât nonilfenolul polietoxilat. Pentru a obține densități mai mici (în domeniul subunitar), pro- 21  
 dusul spumogen solid poate fi realizat 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, 23  
 a unor substanțe care, în mediu acid, generează CO<sub>2</sub>, turnarea soluției spumate în tuburi verti-  
 cale din polietilenă de joasă densitate, cu lungimea de 1...1,2 m și diametrul de 35...37 mm,  
 răcirea, în vederea solidificării, la o temperatură controlată, debitarea sub formă de batoane 25  
 de lungime 300...400 mm și ambalare.

În continuare se prezintă 3 exemple nelimitative de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Într-un vas prevăzut cu manta de încălzire și sistem de agitare, se intro- 27  
 duc 100 kg alcool  $C_{16-18}$  etoxilat, grad de etoxilare 50, 15 kg monoalchil  $C_{10-13}$  benzensulfonat  
 de sodiu, 15 kg polietilenglicol cu greutate moleculară 4000. 29

Amestecul este topit la 55...60 °C, agitat pentru omogenizare și turnat la o presiune 31  
 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, dispus pe un plan înclinat.

După răcire și solidificare în condiții ambientale, se debitează sub formă de batoane 33  
 spumante, cu lungimea de 300...400 mm, se ambalează fie în cutii termoizolate, fie în cutii  
 de carton, în funcție de destinație și de perioada de păstrare, și se livrează pentru utilizare 35  
 la sondă.

Produsul astfel obținut are densitatea 1,09 g/cm<sup>3</sup>. Puterea de spumare este conform 37  
 SR ISO 696/1997 - Agenți activi de suprafață, măsurarea puterii de spumare efectuându-se  
 prin metoda Ross - Miles modificată, determinată pentru o soluție 1% spumant în apă sărată 39  
 (200 g sare/l), respectiv, pentru o soluție 1% spumant în apă de zăcământ cu salinitatea de  
 120,49 g/l. Volumul de spumare rezultat este prezentat în tabelul 1. 41

*Tabelul 1*

*Volumul de spumare*

Volum spumă, cm <sup>3</sup>	30 s	3 min	5 min
în apă sărată, 200 g/l	240	230	220
în apă de zăcământ, salinitate 120,49 g/l	245	230	220

# RO 127517 B1

1 **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> benzen-  
3 sulfonat de sodiu, 10 kg alcool izo C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> etoxilat, grad de etoxilare 15.

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

7 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, în funcție de destinație și de perioada de păstrare, și se livrează pentru utilizare  
9 la sondele de hidrocarburi gazoase.

11 Produsul astfel obținut are densitatea de 1,10 g/cm<sup>3</sup>, iar puterea de spumare este deter-  
minată conform SR ISO 696/1997, în apă sărată, salinitate 200 g/l, respectiv, în apă de zăcă-  
13 mânt, cu salinitatea de 130,21 g/l. Volumul de spumare rezultat este prezentat în tabelul 2.

Tabelul 2

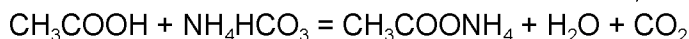
Volumul de spumare

Volum spumă, cm <sup>3</sup>	30 s	3 min	5 min
17 în apă sărată, 200 g/l	230	220	210
19 în apă de zăcământ, salinitate 130,21 g/l	230	210	200

21 **Exemplul 3.** Într-un vas prevăzut cu manta de încălzire și sistem de agitare, se introduc  
23 100 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.

25 Amestecul este topit la 55...60 °C, agitat pentru omogenizare, după care se adaugă  
16,6 kg acid acetic, concentrație 45%, și 2 kg bicarbonat de amoniu.

27 Se agită pentru omogenizare, și se încălzește ușor până la 60...62 °C, pentru a favoriza  
reacția acidului acetic cu bicarbonatul de amoniu. Reacția ce are loc este următoarea:



33 Gazele formate vor spuma soluția din vas, iar soluția spumată sub o ușoară supra-  
presiune 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.

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

Tabelul 3

Volumul de spumare

Volum spumă, cm <sup>3</sup>	30 s	3 min	5 min
41 în apă sărată, 200 g/l	230	200	190
43 în apă de zăcământ, salinitate 119,52 g/l	240	210	190

# RO 127517 B1

## Revendicări

1. Produs spumogen solid, biodegradabil, pe bază de agenți activi de suprafață, destinat evacuării apei acumulate în sondele de gaze naturale, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 75...80%, de preferat 77%, alcool gras C<sub>16-18</sub> polietoxilat cu grad de etoxilare 50, sau 80...85%, de preferat 82%, alcool gras C<sub>16-18</sub> polietoxilat cu grad de etoxilare 25, 10...12% liniar alchil C<sub>10-13</sub> benzen sulfonat de sodiu, 11...12% polietilen glicol cu greutate moleculară 4000, sau 8...8,5% alcool *izo* C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> polietoxilat cu grad de etoxilare 15, procentele fiind exprimate în greutate. 3 5 7 9
2. Produs spumogen biodegradabil, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are densități cuprinse în intervalul 1,05...1,2 g/cm<sup>3</sup>, care pot fi reduse până la 0,6 g/cm<sup>3</sup>, prin metode fizice sau chimice în sine cunoscute, și un volum de spumare de 230...240 cm<sup>3</sup> la 30 s, respectiv, 190...220 cm<sup>3</sup> la 5 min. 11 13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 343/2014