

345768

P.- 36.472

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por el extranjero

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por:

**" UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR DEL AGUA
GOTITAS DE PETROLEO DISPERSADAS "**

(Clase Internacional CO2b)

31-10-67

- 1 -

- 6 NOV.



En términos generales, el presente invento está relacionado con la eliminación de gotitas de petróleo muy finamente dispersadas en el agua, con objeto de clarificar o depurar a ésta. El invento se refiere específicamente a una exclusiva composición separadora mediante la cual se asegura una separación rápida, eficaz y completa de las gotitas de petróleo, de la fase acuosa, para producir una fase acuosa substancialmente libre de petróleo.

Es perfectamente conocido en la técnica, que la separación de gotitas de petróleo finamente subdivididas, en el agua, ha sido muy difícil. Por ejemplo, la separación por gravedad requiere grandes depósitos, debido al hecho de que el ritmo de la separación por gravedad es relativamente lento. En muchos casos, se hace funcionar corrientemente a los separadores tradicionales a una capacidad mayor que la proyectada, lo que da por resultado que con el líquido evacuado sean arrastradas gotitas de petróleo, lo cual supone serios problemas de polución y contaminación. De acuerdo con el presente invento, se utiliza una composición exclusiva coagulante y de bajo coste para la depuración del agua. Generalmente, la composición del presente invento es una arcilla montmorillonita de sodio, utilizada en combinación con un aditivo o agregado elegido de la clase integrada por las aminas y los glicoles.

La arcilla montmorillonita de sodio es excepcional entre las otras arcillas, por cuanto tiene una longitud muy grande en comparación con su espesor. Esta



NOV.

alargada estructura de cadena proporciona lugares para que se adhieran las pequeñisimas gotitas dispersas de petróleo. Estas "gotitas unidas o puenteadas" forman así un aglomerado grande que muy pronto crece y forma una fase independiente, que puede ser separada de la fase acuosa depurada. La arcilla montmorillonita de sodio tiene, en esencia, una estructura de tres capas. En muchos minerales, un átomo de valencia positiva más baja reemplaza a otro de valencia positiva más alta. En el caso de la arcilla montmorillonita de sodio, el ion trivalente de aluminio, Al^{+++} , reemplaza al ion tetravalente de silicio, Si^{++++} , en las hojas o capas tetraedras exteriores. Esto se suele designar con el nombre de cambio o permuta isomórfica. La capa superficial, con el Al^{+++} substituyendo ahora al Si^{++++} , se hace, en cierto sentido, menos positiva. Para satisfacer este déficit, la capa superficial adsorbe un catión, generalmente Na^+ ó Ca^{++} , presentes en la naturaleza. En el caso de los cationes, tales como el Na^+ (o el Ca^{++}), resultan demasiado grandes para acomodarse en el retículo de la matriz de arcilla. Así, el Na^+ permanece sobre la superficie de la arcilla en una "posición permutable", esto es, que en presencia de agua, puede ser permutado rápidamente por otros cationes presentes en el disolvente. La cantidad total de estos cationes permutables se determina analíticamente, y se expresa como capacidad de Permuta de Cationes (CEC), en unidades de miliequivalentes por 100 gramos de arcilla. La capacidad de permuta de cationes de la arcilla montmorillonita de sodio es de 108 miliequivalentes por cada 100 gramos de arcilla.

30

Cuando se utiliza la arcilla montmorillonita-



ta de sodio con un agente catiónico orgánico, elegido preferentemente entre la clase integrada por las aminas y los glicoles, asegura unos resultados estimables e inesperados. El agente catiónico orgánico se permuta por el arriba mencionado cation permutable Na^+ , de modo que el grupo lipofílico asociado con este grupo ionizado proporciona un lugar compatible para la pequeña y dispersa gotita de petróleo. Los compuestos orgánicos de la familia de las aminas son eficaces en esta forma. Por ejemplo, el catión de amina NH_4^+ , se permuta por el catión Na^+ , y resulta un complejo organo-arcilloso que posee una multiplicidad de lugares lipofílicos. La parte de hidrocarburo de la amina puede contener cualquier número de átomos de carbono en la molécula, pero se la prefiere con un margen de 6 a 18. La parte de hidrocarburo puede ser completamente lineal o ramificada. Esta selección se basa en las consideraciones de:

- 1) la solubilidad en agua para permitir a la amina a formar complejo con la arcilla en una solución acuosa, y
- 2) longitud/fuerza de la cadena del hidrocarburo para proporcionar lipofilia. La misma amina puede ser una amina primaria, secundaria o terciaria. Entre las aminas primarias se incluyen la metilamina, la n-propilamina, la isopropilamina, la n-butilamina, la isobutilamina, la n-metilamina, la isoamilamina, la n-exilamina, la n-heptilamina, la n-octilamina, la n-nonilamina y la n-decilamina.

Entre las aminas secundarias se incluyen la dimetilamina, la metiletilamina, la dietilamina, la di-n-propilamina, la metil-n-propilamina y la di-n-butilamina. Entre las aminas terciarias se incluyen la trimetilamina, la dimetiletilamina, la trietilamina, la tri-n-propilamina

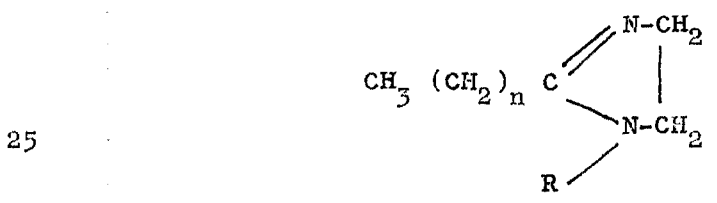
345768



y la tri-n-butilamina.

Las aminas preferidas son las llamadas aminas etilénicas, que ahora incluyen comercialmente a la diamina etilénica, la triamina dietilénica, la tetramina trietilénica, la pentamina tetraetilénica y la examina pentaetilénica. Las aminas especialmente preferidas son las (compatibles con el agua) pentamina tetraetilénica y/o la triamina dietilénica.

Las aminas de peso molecular más elevado que no son solubles en el agua pueden utilizarse también, haciéndolas reaccionar con un ácido, como el ácido clorhídrico o el ácido acético, para obtener sales de amina. Reaccionan de un modo semejante a la reacción de los ácidos grasos con los álcalis para producir jabón. Sin embargo, en vez de producirse aniones de elevado peso molecular (RCOO⁻) como con el jabón, las sales de amina producen cationes coloidales permutables (RNH⁺). Además, las sales de amina son solubles en el agua. Una de estas aminas de alto peso molecular, insoluble en el agua, es la Amina Geigy O, (de Geigy Industrial Chemicals, Saw Mill River Road, Ardsley, New York, Estados Unidos) la cual tiene un peso molecular de 355 y puede representarse así:



en donde n vale de 12 a 18, por ejemplo, 15; y R es un sustituyente con peso molecular relativamente bajo, tal como un grupo de alcohol que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

30 A la amina O de Geigy se la puede hacer



reaccionar con ácido clorhídrico o con ácido oleico, para producir una sal de amina soluble en el agua. Por ejemplo, 100 partes de amina O de Geigy pueden reaccionar con 80 partes de ácido oleico para obtener oleato de amina O.

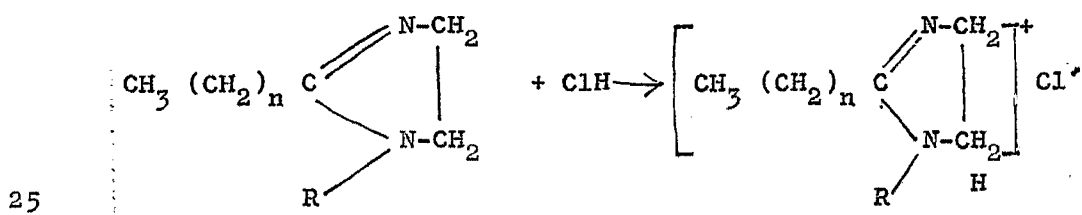
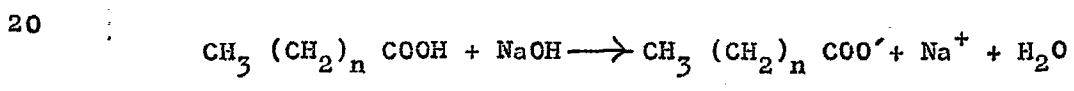
5 Esta sal puede utilizarse luego de la misma manera que las aminas hidro-solubles anteriormente citadas.

En general, estas aminas de elevado peso molecular tienen propiedades como las siguientes.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS AMINAS (IMIDAZOLINAS)

	<u>Amina A</u>	<u>Amina B</u>	<u>Amina C</u>	
10	Peso molecular	276	355	360
	Punto de fusión	329 C	59 aprox.	429
	Densidad relativa	0,98	0,95	0,97
	Tensión superficial 0,1% en 1% de ClH	29 din/cm.	31	33
15				

Las aminas son bases de amina terciaria monovalente de fuerza moderada; reaccionan con los ácidos para dar sales de amina de manera análoga a la reacción de los ácidos grasos con los álcalis para obtener jabón:



La base de amina libre (como el ácido graso) es soluble en los disolventes orgánicos, y relativamente insoluble en el agua; las sales de ácidos de las aminas (clorhidrato, acetato, etc.,) lo mismo que los jabones alcalinos son hidrosolubles y jabonosos en su naturaleza; es decir, poseen

30

345768



propiedades coloidales, con buena facilidad de formar es-
puma, y acción humidificadora y de dispersión con pH neu-
tro y ácido. Las sales hidrosolubles de las aminas de
elevado peso molecular se caracterizan habitualmente como
5 "jabones invertidos". Mientras que los jabones producen
soluciones coloidales que contienen aniones de elevado pe-
so molecular ($RCOO'$), las sales de amina originan cationes
coloidales (R_3NH^+) y se las clasifica, por tanto, como
agentes catiónicos. Esta diferencia esencial en la natu-
10 raleza de la carga eléctrica del coloide dá lugar a muchas
de las excepcionales propiedades y aplicaciones de estas
aminas. Las aminas no contienen sales inorgánicas ni di-
solventes. Aunque no son ellas compuestos puros, las im-
purezas de las aminas son también tensoactivas.

15 Estas aminas son estables durante su alma-
cenamiento, aun cuando a temperaturas próximas al punto de
fusión puede producirse alguna estratificación. Las solu-
ciones acuosas son estables con pH neutro y ácido. Debe
evitarse la exposición de las aminas a la humedad o al an-
20 hidrido carbónico en la atmósfera, ya que reaccionarían
con las bases libres. Esta reacción puede invertirse ca-
lentando a 150-200°C. Las bases de amina libres tienen
excelente estabilidad bajo el calor, e incluso pueden ser
destiladas con descomposición relativamente pequeña a tem-
25 peraturas que excedan de los 200°C, en el vacío. Al calen-
tar sales de amina de ácidos orgánicos volátiles, como el
acético o el fórmico, el componente ácido se volatilizará,
dejando como residuo la base de amina. Como todas las ami-
nas en general, estas aminas son sensibles a los agentes
30 oxidantes, tales como el peróxido y el hipoclorito. Su

345768



reactividad química es característica de las aminas terciarias; se combinan con los haluros de alcoholo, tales como el cloruro de metilo o el cloruro de etilo, dando lugar a compuestos cuaternarios de amonio.

5 La cantidad de amina empleada con relación a la arcilla es (aproximadamente) de una parte en peso de amina para una cantidad (en peso) de 1 a 80 partes de la arcilla, aproximadamente. Si la mezcla ha de utilizarse con agua dulce, una composición muy satisfactoria es de al
10 rededor de una parte en peso, de amina, para 20 a 50 partes, en peso, de arcilla. Si se ha de usar la composición para clasificar agua salada, es satisfactoria una composición de aproximadamente 1 parte en peso de una amina para aproximadamente 20-50 partes en peso de la arcilla. Una
15 fórmula muy conveniente para ser empleada con agua dulce es la de 40 partes en peso de arcilla montmorillonita para una parte en peso de pentamina tetraetilénica. Una fórmula muy aconsejable para el tratamiento del agua de mar es de 30 partes en peso de arcilla montmorillonita para una
20 parte de pentamina tetraetilénica.

 En ciertas circunstancias, se obtienen composiciones muy eficaces utilizando sulfato aluminico ($Al_2(SO_4)_3$), en combinación con la arcilla y la amina. En relación con la arcilla, el $Al_2(SO_4)_3$ empleado debe estar dentro del margen aproximado de 0,5 a 4 partes de $Al_2(SO_4)_3$
25 por cada parte de arcilla, y preferiblemente, unas 2 partes en peso de sulfato aluminico.

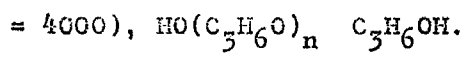
 La solución depuradora y coagulante puede prepararse añadiendo del 1 al 5% en peso de arcilla, al
30 agua. Los agregados anteriormente discutidos se añaden a



logamente a esta solución, en cantidades adecuadas en relación con la cantidad de arcilla. La resultante solución depuradora y coagulante es añadida después al agua con petróleo, para depurarla. La cantidad de solución agregada variará un tanto, en relación con la cantidad de petróleo contaminador. Sin embargo, el margen de las dosificaciones eficaces representaría la agregación de 10 a 100 partes por millón (en peso) de arcilla, tales como unas 50 partes por millón de arcilla, en relación con el agua con petróleo que ha de depurarse.

La arcilla montmorillonita Na^+ admitirá también compuestos orgánicos de naturaleza iónica, entre las capas componentes. La adsorción de compuestos orgánicos por este mecanismo produce análogamente complejos órgano-arcillosos con arcilla montmorillonita de sodio. Los compuestos de la familia del glicol son eficaces en estos casos, y después de su adsorción entre capas proporcionan lugares lipofílicos como en el caso de la amina agregable.

Los glicoles hidro-solubles son casi universalmente aplicables, y pueden ser, desde el glicol etilénico (peso molecular = 62), al glicol propilénico y los poliglicoles. Ejemplos de estos compuestos de glicol poli-etilénico son los fabricados por la Dow Chemical Company, tales como el poliglicol E 200 (peso molecular = 200); $HO(C_2H_4O)_n C_2H_4OH$; y el poliglicol E 600 (peso molecular = 600), $HO(C_2H_4O)_n C_2H_4OH$. Ejemplos de los compuestos de glicol propilénico son los fabricados por la Dow Chemical Company, tales como el poliglicol P 400 (peso molecular=400), $HO(C_3H_6O)_n C_3H_6OH$; y el poliglicol P 4000 (peso molecular



Un ejemplo de un material particular eficaz es el Poliglicol 112-2 de la Dow Chemical Company, el cual es un triol glicol polipropilénico modificado para que tenga un grupo exhidrilo terminal primario. Las propiedades del Poliglicol 112-2 son las siguientes:

	Peso molecular medio	4500
	Densidad relativa 25/25° C	1,023
	Kg/litro a 25° C	1,02
10	Indice de refracción a 25° C	1,454
	Punto de descongelación , , ,	-28° C
	Punto de inflamación ,	251° C
	Temperatura de combustión	271° C

Viscosidad, en centistokes:

15	a 0° C	4017
	a 25° C.	659
	a 38° C.	400
	a 99° C	50
	Indice de viscosidad	134

Solubilidad aproximada en gr/100 gr:

(Disolvente a 25° C)

	en agua	< 0,1
	en metanol	>100
	en éter	>100

La cantidad de glicoles utilizada es de alrededor de una parte en peso de glicol para 40 partes en peso, de arcilla. Una fórmula preferida cuando se utiliza poliglicol 112-2 con respecto al agua salada es de 5 a 20 partes en peso de arcilla, como por ejemplo, 10 partes en peso de arcilla para una parte en peso de poliglicol 112-2.

6 NOV 1967



Con objeto de ilustrar mejor el invento, se prepararon y ensayaron un cierto número de soluciones. Las soluciones preparadas se relacionan en la siguiente Tabla.

Mezcla	Agregado	Partes del agregado en peso	Partes de arcilla en peso	Al ₂ (SO ₄) ₃ Alumbre	
5	A	Penta-amina tetra- etilénica	1	6,0	-
	B	Penta-amina tetra- etilénica	1	2,5	
10	C	Triamina dietilénica	1	3,0	
	D	Triamina dietilénica	4	1,0	0,5
	E	Oleato de amina O de Geigy	1	12,0	6,0
	F	Poliglicol 112-2, de Dow	1	10,0	
15	G	Exa-amina pentaetilé nica	1	20,0	-
	H	Penta-amina tetraeti lénica	1	40,0	
	I	Penta-amina tetraeti lénica , , , , ,	1	30,0	

20 Las mezclas A y B resultaron las más generalmente eficaces; la mezcla A, para agua dulce en la que la agregación de una cantidad de arcilla que representaba 30 partes en peso por millón (en relación con el agua petroleada que había de depurarse) depuró rápidamente un agua

25 petroleada que contenía 10.000 partes por millón, en peso, de petróleo, en un plazo de dos a tres minutos. De cualquier otro modo, el agua petroleada hubiese necesitado más de 24 horas de sedimentación por gravedad para una completa depuración. La mezcla B, que contenía una mayor cantidad de agregado (con relación a la arcilla) fué análogamen

30



te eficaz para el agua salada. La mezcla C depuró eficazmente unas dispersiones de petróleo en agua dulce, de una manera semejante, pero puede observarse que para la misma adición de arcilla, se necesita más agregado. El mismo co-
5 mentario es aplicable a la mezcla D, pero en este caso, la fórmula compuesta fué eficaz para una dispersión de petróleo en agua salada. Las mezclas E y F también depuraron dispersiones de petróleo en agua salada, de un modo análogamente rápido y eficaz. Como ya se dijo, la dosificación
10 óptima de arcilla puede variarse (de 10 a 100 partes por millón) como, por ejemplo, unas 50, en relación con el contenido de petróleo en el agua contaminada.

En una prueba de campo real, efectuada en un campo petrolífero, se demostró que el agua de reciente
15 extracción, contaminada de petróleo, quedaba completamente depurada en menos de un minuto con 50 partes por millón, de la solución H, mientras que la muestra testigo no tratada retenía todavía una gran parte del petróleo contaminador, disperso en toda su masa, después de más de dos horas de
20 sedimentación por gravedad. También, en pruebas reales con el agua de lastre (salada) de un buque-tanque, contaminada de petróleo, lo mismo que con un agua de salida (salada) contaminada de petróleo en una refinería, tanto la solución I como la solución F, resultaron muy eficaces.

25 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 6 de Octubre de 1966, bajo el nº 584.673 y 10 de Mayo de 1967, nº 637.371, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta tuto sobre Propiedad Industrial.

345768



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Un procedimiento para eliminar del agua gotitas de petróleo dispersadas, que comprende el tratamiento de dicha agua con una mezcla compuesta por una arcilla montmorillonita de sodio y un agente catiónico orgánico, con lo cual se separará una fase acuosa libre de petróleo.
- 10 2.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicho agente catiónico orgánico se elige de la clase integrada por las aminas y los glicoles.
- 15 3.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicho agente catiónico es la pentaamina tetraetilénica.
- 20 4.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicho agente catiónico orgánico es la triamina dietilénica.
- 25 5.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicho agente catiónico orgánico es una amina insoluble en el agua, de elevado peso molecular, que tiene un peso molecular del orden de 276 a 360, a la que se ha hecho reaccionar con un ácido para formar una sal.
- 6.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que la cantidad de arcilla presente es de 1 a 80 partes en peso, de arcilla, para una parte, en peso,

6 NOV



del agente catiónico orgánico.

7.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicho agente catiónico orgánico comprende un triol glicol polipropilénico, modificado para que
5 tenga un grupo oxhidrilo terminal primario.

8.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicha agua es agua dulce y en el que se utilizan unas 40 partes en peso de arcilla por una parte de agente catiónico orgánico, siendo dicho agente penta
10 mina tetraetilénica.

9.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicha agua es agua de mar y en el que se utilizan unas 30 partes en peso de arcilla por una parte en peso del agente catiónico orgánico, siendo dicho agente
15 pentamina tetraetilénica.

10.- " UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR DEL AGUA GOTITAS DE PETRÓLEO DISPERSADAS "

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola de sus caras.

6 NOV. 1967

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzabur
Por Fianza

345768