

411904

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Gas II.

C.I.: C12B//B01F, C02B

Memoria Descriptiva F.C. 11-11-75

sobre:

Procedimiento para eliminar por degradación biológica
productos petrolíferos.

=====

Solicitante: BANQUE POUR L'EXPANSION INDUSTRIELLE "BANEXI",
entidad francesa, residente en 1 Boulevard Hausemann,
Paris 9ème, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento para eliminar por degradación biológica pro-
ductos petrolíferos.

Ya se han propuesto procedimientos para
5. poner en emulsión biodegradable productos petrolíferos,



- siendo estas composiciones a base de sustancias orgánicas susceptibles de alimentar unos micro-organismos tales como hidratos de carbonos o polipéptidos hidrófilos en forma de melazas, de vinazas diversas, de caseína, etc., con agentes de
5. puesta en emulsión o sustancias químicas diversas tales como ácidos minerales u orgánicos o sus sales alcalinas o alcalino-térreas. Estas composiciones dan emulsiones estables y son perfectamente biodegradables, en especial cuando la biodegradación se efectúa en medio cerrado.
10. En efecto, para ser biodegradable, una emulsión de productos petrolíferos no debe presentar toxicidad y debe contener fuentes de carbono, de nitrógeno y de fósforo en cantidad suficiente para asegurar a los microorganismos los elementos necesarios para la constitución de la materia vi-
15. viente. La biodegradación de los productos petrolíferos resulta de la utilización, por los microorganismos, de estos hidrocarburos como fuente de carbono y es preciso que la composición utilizada para la puesta en emulsión contenga fuentes de nitrógeno importantes y fuentes de fósforo en una cantidad menor. Estas fuentes de nitrógeno y de fósforo existen en las composiciones anteriormente propuestas pero la
20. emulsión se efectúa por mediación de agentes oleófilos que son solubles en agua donde los elementos nitrogenados o fosforados no son íntimamente ligados a las moléculas de hidrocarburos. De ello resulta, en todos los casos, una dispersión de los elementos nitrogenados y fosforados en la emulsión diluida. Si esta dilución es limitada, como en el caso de una biodegradación efectuada en un recipiente o similar, por ejemplo para una biodegradación destinada a transformar
25. los hidrocarburos en materias fertilizantes o en el caso de
- 30.



la utilización de la emulsión como medio de cultivo para los micro-organismos, los micro-organismos encuentran los elementos nitrogenados y fosfatados en su proyección inmediata. Por el contrario, en el caso de una dilución muy extensa, por ejemplo en el caso de desecho en río o en mar, la proporción en nitrógeno y fósforo del medio que rodea a las moléculas de hidrocarburos es insuficiente para permitir el desarrollo de los micro-organismos.

5. La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes y a tal efecto propone un procedimiento para la eliminación de los productos petrolíferos por degradación biológica.

10. La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes y a tal fin se refiere a un procedimiento para eliminar por degradación biológica productos petrolíferos poniéndoles en forma de pequeñas gotas emulsionables en agua por adición a los productos petrolíferos, antes de la dispersión en agua, de un emulsionador no tóxico y biodegradable elegido entre el oleilisetionato de sodio, metilaminoetanosulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio, parafinas secundarias sulfonadas, alfa-olefinas sulfonadas, sarcosinatos, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, aminometilpropanol, algunos alcoholes grasos etoxilados y el oleato de polioxietileno-glicol, caracterizado porque previamente a la dispersión en agua, se incorpora en la molécula emulsionable constituida por el producto petrolífero sobre el que se fija, por sus radicales lipófilos, el emulsionador que presenta radicales hidrófilos libres, nitrógeno y fósforo, en forma de un fósforo-amino lípido que entra en solución en los hidrocarburos.

15. El fosfo-amino-lípido asegura la aportación en



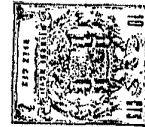
nitrógeno y en fósforo y puede ser enriquecido en nitrógeno por adición de amino-lípidos. Estos lípidos presentan la ventaja de ser solubles en los hidrocarburos e insolubles en el agua.

5. En la práctica se utiliza como fosfo-amino-lípido, la lecitina y el amino-lípido es preferentemente el ácido 11-amino-undecanóico.

10. El emulzador no tóxico y totalmente biodegradable puede ser elegido entre el oleilsetionato de sodio, el metil amino-etanosulfonato de sodio, el lauril sulfato de sodio, las parafinas secundarias sulfonadas, las alfa-olefinas sulfonadas, los sarcosinatos, el 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodil, el aminometilpropanol, algunos alcoholes grasos etoxilados, el oleato de polioxietilenglicol, etc.

15. La composición puede contener eventualmente otros cuerpos orgánicos biodegradables en especial ácidos orgánicos como el ácido láctico que constituye simultáneamente un vehículo de puesta en solución del ácido 11-amino-undecanóico, ácidos aminados como el ácido glutámico, la glicocola, la tirosina, la leucina, la prolina, la lisina, la valina, la betaina, 20. la histidina, la alanina o unas fuentes de ácidos aminados como las vinazas y la caseína, ácidos grasos como los ácidos capríico, octóico, caprílico y oléico.

25. La composición puede ser puesta en forma líquida, en especial para poder ser pulverizada o aplicada en chorro por adición de agua o de un disolvente mas compatible que el agua con los hidrocarburos pero desprovisto de acción tóxica como el propilenglicol, el dipropilenglicol y los disolventes petrolíferos desprovistos de fracciones aromáticas. Puede ser 30. puesta en forma de una pasta o de un polvo por adición de cargas minerales tales como el fosfato de calcio, el carbonato de



calcio o el óxido de cinc. Es preferible que una parte de las cargas minerales esté constituida por un óxido metálico.

A continuación se describirán diversos ejemplos de puesta en práctica de la invención, estando dados los porcentajes en estos ejemplos en partes en peso.

5.

EJEMPLO 1

Se disuelven 5 partes de ácido 11-amino-undecanoico en 15 partes de ácido láctico y después se añaden 10 partes de emulsionador constituido por un alcohol graso (C10-12) etoxilado (50E), 2 partes de lecitina de soja y 68 partes de agua.

10.

La composición líquida obtenida se utiliza para poner en emulsión petróleo bruto a razón de 30 partes de la composición por 100 partes de petróleo bruto y aceites de drenaje a razón de 35 partes de la composición por 100 partes de aceite de drenaje.

15.

Las emulsiones se vierten en recipientes que constituyen unos micro-medios ecológicos marinos. Se mantienen en forma de emulsiones finas en las partes superiores de los recipientes sin modificar el desarrollo de la fauna y de la flora.

20.

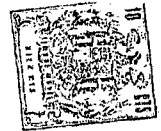
La biodegradación se observó por cromatografía en fase gaseosa. La velocidad de degradación varió en función de diversos factores, tales como temperatura, aireación, riqueza natural del medio en micro-organismos, etc. La comparación con unos recipientes testigos mostró que era al menos veinte veces más rápida que la biodegradación natural. Bajo unas condiciones que corresponden a mares atemperados, la biodegradación se concluyó en un plazo de 2 a 3 meses.

25.

EJEMPLO 2

A 5 partes de lecitina de soja, se añaden, como emulsionador, 15 partes de ácido graso etoxilado y después se

30.



- diluye con 80 partes de agua. Se pulverizan 20 gramos de esta composición sobre una napa de 100 gramos de petróleo bruto que flota en la superficie de un recipiente de agua de mar cuya superficie estaba agitada. Se forma una emulsión fina que presenta los mismos caracteres de no-nocividad y de biodegradabilidad que en el ejemplo 1.
- 5.

EJEMPLO 3

- Se prepara una composición que contiene, además de 5 partes de lecitina, 6 partes de alfa-olefina sulfonada y 8 partes de alcohol graso etoxilado, como emulsionadores, y 81 partes de agua. La dosis de empleo de esta composición es de 25 partes por 100 partes de petróleo bruto y de 30 partes por 100 partes de aceites de drenaje o de fuel pesado N° 2.
- 10.

EJEMPLO 4

- Se mezclan íntimamente 3 partes de lecitina y 6 partes de alcohol graso etoxilado que forma emulsionador y después se añaden a la mezcla, con agitación, 88 partes de agua y 3 partes de lauril sulfato de sodio que forma emulsionador. Esta composición, utilizada a razón de 25 a 35 partes por 100 partes de productos petrolíferos, según la naturaleza de éstos, proporcionó los mismos resultados que en el ejemplo 1.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 5

- Se mezclan íntimamente 5 partes de lecitina, 4 partes de aminometilpropanol y 87 partes de agua, después se añaden 4 partes de lauril-sulfato de sodio. Esta composición líquida se utilizó para pulverizar una napa de petróleo a razón de 30 partes por 100 partes de productos petrolíferos.
- 25.

EJEMPLO 6

- Se mezclan 2 partes de lecitina con 10 partes de ácido octóico y después se añaden 4 partes de alfa-olefina sul
- 30.

411904



ronada y 4 partes de alcohol graso etoxilado como emulsiona-
dor y por último 68 partes de dipropilenglicol como disolvente.

5. En una cuba que contiene 100 kg de depósitos petrolíferos, se vierten 20 kg de la composición y se agita y cepillan las paredes. La mezcla homogénea obtenida se bombea y se vierte en un recipiente de agua en el que se ha formado una emulsión. Se observó una biodegradación progresiva de la emulsión, biodegradación cuya velocidad era análoga a la de la emulsión del ejemplo 1.

10.

EJEMPLO 7

Se prepara una composición constituida por 10 partes de leticina, 40 partes de oleato de polioxietilenglicol y 50 partes de white spirit desprovisto de productos aromáticos. Se agitan 100 partes de residuos de un petrolero con 25 partes de esta composición, lo que da inmediatamente una mezcla que se vierte en un recipiente de agua de mar, siendo producida la biodegradación de la emulsión de la misma manera que anteriormente.

15.

EJEMPLO 8

20. Se prepara una mezcla de 20 partes de lecitina, 40 partes de alcohol graso etoxilado y 40 partes de agua. Esta mezcla se almacena. Durante el empleo, la mezcla se diluye a razón de 100 partes de la mezcla por 100 partes de agua de mar y la composición diluida se pulveriza sobre una napa de petróleo a razón de 30 partes aproximadamente por 100 partes de petróleo. Se obtienen los mismos resultados que en el ejemplo 2.

25.

EJEMPLO 9

30. Se prepara una mezcla de 10 partes de lecitina, 20 partes de oleato de polioxietilenglicol, 20 par-

30.



5. tes de alcohol graso etoxilado y 50 partes de dipropilenglicol. Para tratar una napa de aceite fresco extendido sobre un suelo de cemento, se diluyen 100 partes de la mezcla con 100 partes de agua, se riega la napa con la composición y se cepilla, tras lo cual se enjuaga con agua. La emulsión diluida se recoge y se utiliza como agua de acuario. El suelo estaba perfectamente limpio, la fauna y la flora del acuario no presentaron ningún signo de degeneración y la biodegradación se efectuó en 8 semanas aproximadamente.
- 10.

EJEMPLO 10

15. Se prepara una mezcla de 10 partes de lecitina, 30 partes de oleato de polioxietilenglicol y 60 partes de dipropilenglicol. En el momento del empleo, la composición se diluye peso por peso con el agua y se utiliza de la misma manera que en el ejemplo 2, obteniéndose los mismos resultados.

EJEMPLO 11

20. Se prepara una mezcla de 20 partes de lecitina, 20 partes de oleato de polioxietilenglicol, 6 partes de fosfato de calcio, 20 partes de carbonato de calcio y 34 partes de agua. La pasta obtenida se deposita en cordón sobre una zona de arena blanca de una cuenca de estudios hidrográficos y se vierte en la cuenca del petróleo que se ha esparcido en napa. La napa de petróleo es dirigida por las corrientes y el oleaje artificial hacia la playa y el cordón de la composición es arrastrado por las olas para ser mezclado con el petróleo lo que proporciona una emulsión dispersada en las capas superiores de la cuenca. La emulsión depositada sobre la are-
- 25.
- 30.



na se lava por el flujo, no pudiéndose comprobar ninguna traza de mancha sobre la arena. Un pato puesto a nadar sobre la cuenca no presentó ningún comportamiento anormal y no se comprobó adherencia alguna de la emulsión sobre las plumas.

5.

EJEMPLO 12

Se disuelven 8 partes de ácido 11-amino-undecanoico en 20 partes de ácido láctico y después se añaden 2 partes de lecitina, 100 partes de vinazas de preparación de ácido glutámico, 5 partes de ácido glutámico bruto al 85 %, 150 partes de agua y 4 partes de laurilsulfato de sodio. Esta composición se utilizó de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionando los mismos resultados con sensiblemente la misma velocidad de biodegradación.

30.

15.

EJEMPLO 13

A una mezcla de 10 partes de lecitina, 30 partes de ácido esteárico, 30 partes de oleato de polioxi-tilenglicol y 30 partes de white spirit, se añaden 50 partes de óxido de cinc y 500 partes de carbonato de calcio, lo que proporciona un polvo. Este polvo se utiliza para espolvorear una napa de petróleo, lo que proporciona un depósito con desaparición de la napa de petróleo. La biodegradación de los productos englobados en este depósito fué observada por tomas periódicas. Se observó una biodegradación progresiva y simultánea de la lecitina, del ácido esteárico, del white spirit y de los productos petrolíferos, continuando el consumo del fósforo y del nitrógeno de la lecitina en el seno del depósito paralelamente a la biodegradación del petróleo. La biodegradación fué mucho mas rápida que la biodegradación natural muy lenta

15.

25.

30.



419-1904

del petróleo arrastrado con el polvo de creta, lo que se atribuye a la presencia en el seno del depósito de un fosfo-amino-lípido y de un óxido metálico que constituye una fuente de oxígeno.

5.

Las formas de realización anteriores descritas a título de ejemplos son susceptibles de recibir numerosas modificaciones sin salirse por ello del marco de la presente invención.

- NOTA -

10.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente,

15.

presentada en Francia, con fecha 22 de febrero de 1972, bajo el número 72.05894; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR POR DEGRADACION BIOLOGICA PRODUCTOS PETROLIFEROS; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1º.- Procedimiento para eliminar por degradación

25.

biológica productos petrolíferos, poniéndoles en forma de pequeñas gotas emulsionables en agua por adición a los productos petrolíferos, antes de la dispersión en agua, de un emulsionador no tóxico y biodegradable elegido entre el oleil-sulfonato de sodio, metilaminoetanol-sulfonato de sodio, lauril-sulfato de sodio, parafinas secundarias sulfonadas, alfa-olefinas sulfonadas, sarcosinatos, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-pro

30.





5. panodiol, aminometilpropanol, algunos alcoholes grasos etilados y el oleato de polioxietilonglicol, caracterizado porque previamente a la dispersión en agua, se incorpora en la molécula emulsionable constituida por el producto petrolífero sobre el que se fija, por sus radicales lipófilos, el emulsionador que presenta radicales hidrófilos libres, nitrógeno y fósforo, en forma de un fosfo-amino lípido que entra en solución en los hidrocarburos.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se fija como suplemento, sobre la molécula emulsionable, nitrógeno en forma de amino-lípido en particular en forma de ácido 11-amino-undecanóico en solución en ácido láctico.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fosfo-amino-lípido es lecitina.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora además en la molécula emulsionable cuerpos orgánicos biodegradables elegidos entre los ácidos orgánicos, ácidos aminados y ácidos grasos.

20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fijación del emulsionador y del fosfo-amino-lípido sobre el producto petrolífero es efectuada utilizando como vehículo, un disolvente compatible con los hidrocarburos y desprovisto de acción tóxica, elegido entre el propileno glicol, dipropileno glicol y los disolventes petrolíferos desprovistos de fracciones aromáticas

25. 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque antes de la incorporación en el producto petrolífero, el emulsionador, el fosfo-amino-lípido y eventualmente el amino-lípido y los cuerpos biode-

30.



