

EP/77766

EX-GB



412328

412328

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

CONTINENTAL OIL COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
1000 South Pine Street, Ponca City,
Oklahoma, U.S.A., relativa a:

"METODO PARA COALESCER UNA DISPERSION"

=====

Inventor: Marvin E. Yost

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
256.299 de fecha 24 mayo 1972.

412328



151

F.C. 3-4-75

Int. Cl.:	B01D, C02C

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a la coalescencia de dispersiones de líquidos oleófilos y agua. - - - - -

- 5. La coalescencia de dispersiones de agua y líquidos oleófilos es de suma importancia para la industria en la prevención de polución del medio ambiente y en la conservación de los recursos naturales. Ejemplos de algunas aplicaciones son los siguientes: en los campos petrolíferos es necesario eliminar las dispersiones de hidrocarburos de las aguas residuales antes de soltar dichas aguas en la superficie; hay que eliminar las dispersiones de hidrocarburos de la salmuera o agua dulce de inyección antes de su uso en operaciones de inyección de agua; deben recuperarse los hidrocarburos de las aguas residuales de la salmuera antes de eliminar dicha agua en formaciones subterráneas para conservar valiosos recursos de hidrocarburos; antes de deshacerse de las corrientes de aguas residuales procedentes de las plataformas para perforaciones submarinas hay que eliminar las dispersiones de hidrocarburos de las mismas. Es conveniente o es necesario eliminar las dispersiones de líquidos oleófilos de las corrientes utilizadas en refineries y soltadas por las mismas. En la industria de elaboración de la



412328

- madera, es un problema importante la eliminación de las dispersiones fenólicas de las aguas residuales después del tratamiento con creosota. En la industria pesada, son aplicaciones importantes la eliminación del aceite de las aguas residuales de los trenes de laminación del aluminio, la recuperación de aceites lubricantes de corte, y la eliminación de aceites de la salmuera con anterioridad a la recuperación de los minerales. En la industria de extracción de metales, deben recuperarse los disolventes arrastrados de las soluciones del refinado o líquido impregnante. Aplicaciones de especial importancia son evidentes en las operaciones marinas en las cuales debe eliminarse el aceite de las aguas de descarga de lastre de buques petroleros, hay que recuperar las dispersiones de aceite de las aguas de descarga de las bombas de sentina y las dispersiones deben eliminarse de las aguas separadas descargadas de dispositivos despumadores de derrames de aceite. Otras muchas aplicaciones son evidentes a los técnicos en la materia y cualquier procedimiento que mejore la recuperación de líquidos oleófilos de las dispersiones de líquidos oleófilos en agua es de suma importancia a la industria y a la población en general para la prevención de la contaminación del medio ambiente y en la conservación de los recursos naturales. - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25. La separación de líquidos oleófilos de agua donde la dispersión es de agua en el líquido oleófilo es también de suma importancia. Particularmente, es importante la eliminación de dispersiones de agua en combustibles para evi-



412328.5

tar la congelación durante el trabajo en tiempo frío. - - -

Se han desarrollado muchos procedimientos para eliminar dispersiones de líquidos oleófilos de agua. No obstante todavía existe un gran problema, particularmente en

5. la industria del petróleo, y particularmente en la eliminación de bajas concentraciones de hidrocarburos que se encuentran dispersos en agua. - - - - -

Finalidades de la invención

Una finalidad de la invención es producir la coalescencia de dispersiones de agua y líquidos oleófilos. - -

10.

Otra finalidad es separar dispersiones de agua y líquidos oleófilos produciendo la coalescencia de las dispersiones y entonces separando la fase acuosa de la fase de líquido oleófilo. - - - - -

15. Resumen de la invención

En un aspecto, esta invención se refiere a la coalescencia de una dispersión de un líquido acuoso y un líquido oleófilo haciendo pasar la dispersión a través de un lecho de una resina sintética de intercambio iónico que está

20. equilibrado con respecto a la sorbción del líquido oleófilo.

Descripción de las realizaciones preferidas

Según el procedimiento de esta invención, se hace



412328

pasar una dispersión de un líquido acuoso y un líquido oleófilo a través de un lecho de partículas de una resina sintética de intercambio iónico que está equilibrado con respecto a la sorbción del líquido oleófilo. - - - - -

5. Las dispersiones que comprenden agua y un líquido oleófilo y que pueden ser objeto de coalescencia según el procedimiento de esta invención pueden ser o bien dispersiones de líquido oleófilo en agua o dispersiones de agua en líquido oleófilo. - - - - -

10. La expresión "líquido oleófilo" tal como se utiliza en esta aplicación incluye cualquier material que es un líquido a una temperatura a la que el agua o una solución acuosa de sal metálica pueda existir en fase líquida y que es substancialmente insoluble en agua o en solución salina acuosa. Por "substancialmente insoluble", se quiere decir una solubilidad inferior a aproximadamente 1 parte en peso de material por 100 en peso de agua o solución acuosa de sal metálica. - - - - -

20. Preferentemente, el líquido oleófilo es un hidrocarburo líquido del petróleo que es un líquido a una temperatura dentro de los límites de 0 a 100 grados C. La expresión "hidrocarburos líquidos del petróleo" incluye productos naturales del petróleo, destilados o fracciones de los mismos, y productos refinados o sintetizados que pueden derivarse del petróleo. Ejemplos de tales hidrocarburos líquidos del petróleo incluyen distintos crudos, gasolinas natu-

412328



5. rales, condensados, kerosenos, gasolinas, naftas, aceites reciclados, alquilatos, fuel oils, benceno, tolueno, hexano, petróleos combustibles para buques, aceites lubricantes y similares. Actualmente se cree que el procedimiento de la invención es particularmente aplicable a la eliminación de dispersiones de crudos de aguas de producción. - - - - -

10. La fase acuosa de dispersiones que se separan según el procedimiento de la invención puede ser agua pura o puede ser una solución o líquido acuoso que tiene una sal metálica soluble disuelta en el mismo. Ejemplos de algunas sales metálicas comunes que están disueltas en agua para formar líquidos o soluciones acuosas y que se encuentran comúnmente incluyen cloruro sódico, bromuro sódico, cloruro de magnesio, cloruro cálcico, sulfato sódico y similares. A
15. menudo tales líquidos acuosos se derivan de salmueras subterráneas naturales o de aguas superficiales. No hay límite para la cantidad de sal metálica que tales soluciones acuosas contienen disueltas en las mismas, salvo la solubilidad de las sales metálicas en cuestión imponga. Tales
20. soluciones acuosas no suelen contener más de aproximadamente un 25% en peso de sales metálicas. - - - - -

25. La resina de intercambio iónico que se utiliza según esta invención puede ser cualquier resina sintética de intercambio iónico orgánico según se define en la "Encyclopedia of Chemical Technology" 2ª edición, volumen 2, páginas 871-899 (1966) de Kirk Othmer, que cumpla con las siguientes exigencias. La resina sintética de intercambio ió-



412328

- nico debe ser insoluble de manera substancialmente completa en el líquido oleófilo utilizado. La resina debe ser también insoluble de manera substancialmente completa en el líquido acuoso. La resina debe ser químicamente estable en la presencia del líquido oleófilo y en presencia del líquido acuoso. La resina sintética de intercambio iónico debe ser también físicamente estable en contacto con el líquido oleófilo y el líquido acuoso en las condiciones utilizadas para efectuar la coalescencia según la invención. - - - - -
- 5.
10. Ejemplos de resinas sintéticas de intercambio iónico apropiadas son bien conocidas a los técnicos en la materia y pueden conseguirse de un número de fuentes en el comercio. Lo contenido en la "Encyclopedia of Chemical Technology", 2ª edición, volumen 2, páginas 871-899 (1966) de Kirk Othmer; de "Dowex: Ion Exchange", de la Dow Chemical Company, Midland Michigan, (1958), particularmente páginas 69-73; y de "Synthetic Ion-Exchangers", Osborn, (1956), MacMillan Company, particularmente en las páginas 23-25 da a conocer una amplia variedad de resinas sintéticas de intercambio iónico apropiadas, fuentes de obtención de las mismas y métodos de preparación de las mismas. Estas obras quedan incorporadas a título de referencia. Cualquiera de las resinas sintéticas de intercambio iónico descritas en estas obras así como materiales similares conocidos en la técnica que cumplan con los criterios arriba especificados pueden utilizarse según el proceso de esta invención. - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Según el procedimiento de esta invención se utili

412328



5. zan unas partículas de resina sintéticas de intercambio iónico en lechos. Dichas partículas pueden tener una dimensión aproximada de malla 5 a 200 según la clasificación normalizada estadounidense. En la actualidad, se prefiere particularmente utilizar partículas que tienen una dimensión aproximada de malla 10 a 100 según la clasificación estadounidense normalizada. Las partículas de las resinas sintéticas de intercambio iónico pueden tener cualquier forma apropiada, pero la dimensión más grande de las partículas no debe superar en más de cinco veces la dimensión más pequeña.
10. Si se desea, las partículas de la resina sintética de intercambio iónico pueden quedar adheridas para formar un lecho que es una sola unidad ligada que tiene porosidad. La adhesión de las partículas entre sí puede producirse mediante el uso de un adhesivo apropiado o por sinterizado. Actualmente se prefiere utilizar las partículas de resinas sintéticas de intercambio iónico en forma de lecho no ligado. - -

20. El procedimiento de esta invención es particularmente aplicable a la coalescencia de hidrocarburos líquidos del petróleo a partir de dispersiones de hidrocarburos líquidos del petróleo en agua (o salmuera). A menudo se consiguen los resultados más satisfactorios cuando tales dispersiones tienen desde trazas hasta 1 parte en peso de hidrocarburo líquido del petróleo por 100 partes en peso de solución acuosa, pero se pueden separar satisfactoriamente dispersiones que tienen más de 1 parte por 100. Efectivamente, el procedimiento de la invención es aplicable para coalescer una dispersión que comprende agua y un líquido oleófilo
- 25.

412328



en la cual el líquido oleófilo comprende cualquier porción insoluble de la dispersión. - - - - -

5. Según esta invención, el lecho de partículas de resina de intercambio iónico a través del cual se hace pasar la dispersión debe haberse saturado de tal manera de líquido oleófilo bajo las condiciones determinadas de flujo que se utilizan que la coalescencia ya ha empezado. En otras palabras, debe estar equilibrado. - - - - -

10. El lecho de partículas de resina de intercambio iónico a través del cual se hace pasar la dispersión debe estar equilibrado con respecto al líquido oleófilo en el medio ambiente determinado que está situado el lecho. O sea, el lecho debe haberse saturado con líquido oleófilo bajo las condiciones determinadas de flujo utilizadas de tal manera que ha empezado la coalescencia. - - - - -
15.

20. Según una forma actualmente preferida de operación, se utilizan temperaturas de aproximadamente 0-100°C. No obstante, la única exigencia en cuanto a temperatura es que tanto el líquido oleófilo como el líquido acuoso estén en el estado líquido. Se prefieren presiones próximas a la atmosférica por comodidad, si bien pueden utilizarse presiones más elevadas o más bajas si se desea. Si gases están disueltos en el líquido oleófilo y/o en la fase acuosa, se prefiere una presión suficiente para mantener los gases en solución. Para conseguir los resultados más satisfactorios se prefiere actualmente un caudal de aproximadamente 50 a
25.

412328



1000 barriles de dispersión por pie² de superficie de lecho y día (aproximadamente 80.650 a 1.613.000 l/día/m²). No obstante, si se desea, pueden utilizarse caudales más elevados o más bajos. - - - - -

5. Según una forma de operación particularmente preferida en la actualidad, se utiliza el procedimiento de la presente invención para coalescer una dispersión de un hidrocarburo líquido del petróleo en agua, siendo dicha dispersión el efluente acuoso procedente de un separador API convencional, en el cual se depura el efluente a un nivel muy bajo de hidrocarburo en agua. - - - - -

15. Según una forma de la operación preferida actualmente, se sitúa un lecho de partículas de una resina de intercambio iónico para que llene un recipiente. Se hace pasar en dirección ascendente a través del lecho una dispersión que comprende un líquido oleófilo en agua (o solución acuosa). Al producirse el estado de equilibrio en el lecho, el líquido oleófilo de la dispersión coalesce en gotitas que entonces, si son menos densas que el líquido acuoso, suben a la parte superior de un depósito de líquido situado por encima del lecho de resina de intercambio iónico. A continuación, el líquido oleófilo forma una capa situada por encima de la capa acuosa si el líquido oleófilo es menos denso que la capa acuosa. La mayoría de los líquidos oleófilos son menos densos que el agua. Continuamente se retiran cantidades de la capa de líquido oleófilo y de la capa de líquido acuoso, así efectuando la separación. - - - - -

412328



Si bien una corriente ascendente continua a través de un lecho de partículas de resina de intercambio iónico constituye una forma de operación preferida actualmente, la invención no está limitada a dicha forma. La corriente de la dispersión puede ser descendente a través del lecho o puede ir en la dirección horizontal. A menudo el lecho puede utilizarse preferentemente como un envoltorio alrededor de un tubo que tiene orificios pasantes en la región que está en contacto con el lecho, estando el lecho consolidado de forma adecuada o sujeto mediante retenedores apropiados.

En una configuración preferida actualmente, el lecho, si no está consolidado, está retenido por retenedores tales como tamices para mantener la integridad de forma del lecho de partículas. - - - - -

Si gases disueltos están presentes en el líquido oleófilo o líquido acuoso, preferentemente se mantiene una presión suficiente sobre el sistema para mantener dichos gases en solución. De otra manera, el gas que se rompe a través del lecho tiene una propensión a hacer que salgan prematuramente del lecho gotas diminutas del líquido oleófilo. Dichas gotas de tamaño diminuto son menos deseables ya que la separación en fase de líquido oleófilo y fase acuosa es menos efectiva. - - - - -

Para separar algunas dispersiones, puede utilizarse una mezcla de partículas de dos o más resinas de intercambio iónico o lechos contiguos de diferentes resinas de

412328



intercambio iónico pueden utilizarse también. - - - - -

Se presentan los siguientes ejemplos para dar a conocer la invención de manera más clara y completa, pero no deben interpretarse como limitativos de la invención de manera alguna. - - - - -

5.

Ejemplo 1

Se preparó un dispositivo de coalescencia cilíndrico alargado fabricado de plástico Lucite con un diámetro interior de 7/8 pulgada (aproximadamente 22,23 mm) con su eje longitudinal en el plano vertical, con una entrada en la parte inferior, con una profundidad de lecho de 5 pulgadas (aproximadamente 127,0 mm) de resina sintética de intercambio iónico de malla U.S. 20-50, con una salida de líquido acuoso cerca de la parte inferior del depósito de separación y con una salida de aceite cerca de la parte superior del depósito de separación. El área de la sección transversal del lecho de resina de intercambio iónico era de $4,17 \times 10^{-3}$ pies² (aproximadamente 0,0038 m²) y el volumen era de $1,74 \times 10^{-3}$ pies³ (aproximadamente 0,4925 dm³). - - - - -

10.

15.

20.

En el campo petrolífero de South Ponca de Oklahoma, se produce un crudo denominado crudo Ponca con una gravedad de 43°API. Se prepararon dispersiones del crudo Ponca en agua para conseguir concentraciones de crudo y agua de 690, 322 y 295 partes por millón. A continuación se hicieron pasar dichas dispersiones a través del dispositivo de coales-

25.

412328



cencia arriba descrito. - - - - -

5. La dispersión consistente en 690 partes por millón de crudo Ponca y agua se hizo pasar con un caudal medio de 217 barriles/día/pie² (aproximadamente 350.000 l/día/m²) de área del dispositivo de coalescencia. La concentración del crudo presente en el efluente acuoso del dispositivo de coalescencia era de 2 partes por millón. De igual modo se hizo pasar la dispersión de 322 partes por millón con un caudal medio de 205 barriles/día/pie² (aproximadamente 330,665 l/día/m²), para dar un efluente que contenía una concentración de 2,8 partes por millón. En otra prueba, el caudal era de 75,7 barriles/día/pie² (aproximadamente 122,104 l/día/m²) de una dispersión de 295 partes por millón de crudo en agua. La concentración resultante de crudo en agua de esta prueba era de 1 parte de crudo por millón de partes de agua. - - - - -

10.

15.

20. Las gotas de crudo coalescido eran bastante grandes, con un diámetro de varios milímetros. Así, se efectuaba la separación fácilmente con elevados caudales. La temperatura era de 25°C. - - - - -

25. El lecho de resina de intercambio iónico utilizado en estas pruebas se componía de un 50% en volumen de partículas de tamaño malla U.S. 20-50 de la forma sódica de la resina Nalcite HCR-W de intercambio iónico y un 50% en volumen de la forma de cloruro de resina de intercambio iónico Dowex, 1-X8 de malla 20-50. - - - - -

412328



5. La forma sódica de la resina de intercambio iónico Nalcite HCR-W es una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida producida por la Nalco Chemical Company de Chicago, Illinois. Contiene grupos de ácido sulfónico como sus grupos funcionales que están unidos a un copolímero de estireno-divinilbenceno. La resina está reticulada en un 8%. Se utilizó la resina en la forma sódica tal como la suministró el proveedor. Otras propiedades de la resina se dan a conocer en la 4ª Edición del "Chemical Engineers' Handbook".

10. -----

15. La forma de cloruro de la resina de intercambio iónico Dowex 1-X8, malla U.S. 25-50, es una resina de intercambio aniónico fuertemente básica producida por la Dow Chemical Company, de Midland, Michigan. Contiene grupos de amonio cuaternario, como sus grupos funcionales, que están unidos a un copolímero de estireno-divinilbenceno. El material está reticulado en un 8%. Se utilizó la resina en la forma de cloruro, tal como la suministró el proveedor. Otras propiedades de la resina se dan a conocer en el libro "Dowex: Ion Exchange" arriba citado.

20. -----

Ejemplo 2

25. Se preparó un dispositivo de coalescencia cilíndrico alargado, fabricado de plástico Lucite, que tenía un diámetro interno de 3 pulgadas (aproximadamente 76,20 mm), un eje longitudinal en plano vertical, una entrada en la parte inferior, una profundidad de lecho de 6 pulgadas



412328

(aproximadamente 152,40 mm) de resina de intercambio iónica, Nalcite HCR-W, malla estadounidense 20-50, en forma sódica, el cual lecho de resina tenía un área de sección transversal de $4,9 \times 10^{-2}$ pie² (aproximadamente 0,0045 m²) y un volumen de $2,45 \times 10^{-2}$ pie³ (aproximadamente 0,6935 dm³). El dispositivo de coalescencia tenía un depósito de separación por encima del lecho de resina, una salida para el líquido acuoso cerca de la parte inferior del depósito de separación y una salida de crudo cerca de la parte superior del depósito de separación. - - - - -

5.

10.

En el campo petrolífero de South Ponca, de Oklahoma, asociada con la producción procedente del mismo, se produce una dispersión de crudo South Ponca (gravedad 43^o según API) en agua que tiene una temperatura de 90^oF (aproximadamente 32,22^oC) y una concentración de crudo que varía entre 100 y 200 partes por millón en la misma. - - - - -

15.

Se hizo pasar la dispersión de crudo en agua del campo de South Ponca al dispositivo de coalescencia y luego a través del lecho de resina de intercambio iónico. Después de que una cantidad suficiente de la dispersión había pasado a través del lecho de resina de intercambio iónico, para equilibrar el lecho de resina de intercambio iónico, se inició la coalescencia. El paso continuo ascendente de la dispersión, la coalescencia consiguiente y la separación del crudo, que se retiraba de la parte superior del depósito de separación, y del agua, que se retiraba de la parte inferior del depósito de separación situado por encima del lecho de

20.

25.

412328



resina de intercambio iónico, producía la separación en los componentes de crudo y agua. - - - - -

La siguiente tabla presenta los datos que demuestran el funcionamiento del dispositivo de coalescencia. - -

5.

TABLA I

	Caudal medio (Barriles/día/pie ²) (1)	Concentración de crudo en el campo (ppm)	Concentración de crudo en el efluente (ppm)
	304	164	3,5
10.	304	164	4,2
	304	142	4,6
	304	142	4,1
	304	142	3,8
	304	142	6,0

15. (1) Un caudal de un barril/día/pie² = 1.613 l/día/m² aprox.

20. Este ejemplo demuestra otros ejemplos de la coalescencia efectiva de un líquido oleófilo de una dispersión de líquido oleófilo en agua, haciéndola pasar a través de un lecho de partículas de una resina de intercambio iónico que está equilibrado con respecto a la sorbción del líquido oleófilo. - - - - -

Ejemplo 3

Se realiza una serie de pruebas parecidas a las

412328



pruebas del Ejemplo 2, con la única excepción de que en lugar de la resina de intercambio iónico del Ejemplo 2, se utiliza un número bastante importante de resinas de intercambio iónico sintéticas fuertemente ácidas, débilmente ácidas, fuertemente básicas y débilmente básicas. Se obtienen resultados similares que demuestran que una amplia gama de resinas orgánicas sintéticas de intercambio iónico tanto del tipo de intercambio aniónico como del tipo de intercambio catiónico son útiles para coalescer dispersiones de líquido oleófilo y líquido acuoso. - - - - -

5.

10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Método para coalescer una dispersión, particularmente compuesta de agua y líquido oleófilo, caracterizado porque comprende la operación de hacer pasar la dispersión a través de un lecho de partículas de una resina de intercambio iónico que está equilibrado con respecto a la sorbción del líquido oleófilo. - - - - -

20.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión compuesta de agua y líquido oleófilo es una dispersión de hidrocarburo líquido del petróleo en agua. - - - - -

B




412328

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión compuesta de agua y líquido oleófilo es una dispersión de agua en un hidrocarburo líquido del petróleo. - - - - -

5. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase dispersa consiste esencialmente en un hidrocarburo líquido del petróleo, porque la fase continua consiste esencialmente en agua y porque se hace pasar la dispersión continuamente a través de un lecho de partículas de una resina de intercambio iónico sintética que está equilibrado con respecto al hidrocarburo líquido del petróleo.-

15. 5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el caudal del paso de la dispersión a través del lecho, equilibrado con respecto al hidrocarburo líquido, de partículas de una resina de intercambio iónico sintética es de 50 a 100 barriles/día/pie² del área del lecho (aproximadamente de 80650 a 161,300 l/día/m²), porque la fase de hidrocarburo líquido del petróleo así coalescida, es separada entonces de la fase acuosa y porque la temperatura de trabajo es de 0 a 100°C. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el flujo de la dispersión a través del lecho equilibrado de resina de intercambio iónico sintética se realiza en sentido ascendente. - - - - -

25.  7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado



412328

do porque la resina de intercambio iónico sintética es una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que contiene grupos de amonio cuaternario como grupos funcionales, los cuales están unidos a un copolímero de estireno-divinil benceno. - - - - -

5.

8.- Método según la reivindicación 6, caracteriza do porque la resina de intercambio iónico sintética es una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida que contiene grupos de ácido sulfónico como grupos funcionales, los cuales están unidos a un copolímero de estireno-divinil benceno. - - - - -

10.

9.- "METODO PARA COALESCER UNA DISPERSION". - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

15.

MADRID, 5 MAR 1973

P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. In d.

maf.

Re