



PATENTE DE INVENCION

U.S. 291.233

418995

Int. Cl.º: <u>CO2B</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA CONCENTRACION SALINA DE
AGUA QUE CONTENGA SAL.

Solicitante: STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 200 East Randolph Drive, Chicago, Illinois 60601, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para reducir la concentración salina de agua que contenga sal, utilizando nuevos compuestos disolventes polímeros que son útiles para cambiar dicha concentración salina, y, de un modo más particular, al uso de polímeros

5.



5. de bajo peso molecular que contienen oxígeno en su esqueleto, cuyas soluciones acuosas tienen una temperatura de solución crítica inferior y que, a temperaturas por encima de dicha temperatura crítica, se separan en una fase acuosa rica en polímero y una fase acuosa empobrecida de polímero coexistentes.

10. Según el presente invento, se han elaborado nuevos polímeros hidrosolubles de bajo peso molecular (los términos polímero y polimérico se emplean en toda su extensión, en sentido general, y comprenden copolímeros, terpolímeros, etc., tanto de orientación al azar, en bloque o en bloque terminal), que disuelven el agua para producir soluciones de viscosidad moderada que muestran temperaturas de solución crítica inferiores. Una solución salina
15. acuosa de dicho polímero, a temperaturas superiores a la temperatura crítica de la solución, se separa en una fase rica en polímero que contiene agua con una concentración salina reducida y una fase acuosa empobrecida de polímero. La fase rica en polímero, si se eleva su temperatura, se
20. vuelve progresivamente mas rica en polímero, cambiando en general desde aproximadamente un 50 a un 60 % en volumen de polímero hasta aproximadamente un 80 a un 90 % en volumen de polímero entre aproximadamente 25 y 90° C.

25. La patente Estadounidense 3.386.913 describe un procedimiento para cambiar la concentración salina del agua que, en un aspecto, es un proceso de extracción por disolvente. Dicha patente utiliza la capacidad de ciertas sustancias polímeras para mostrar temperaturas de solución crítica inferiores o superiores. El éxito del procedimiento
30. aquí descrito depende de encontrar compuestos económi-



5. cos cuyas soluciones acuosas, inter alia, sean estables, lleven una mínima parte de la sal a la fase rica en polímero, tengan temperaturas de solución crítica superiores o inferiores, se vuelvan extremadamente insolubles en agua salina a temperaturas no muy superiores a la temperatura ambiente, y tengan viscosidades moderadas aún a concentraciones elevadas y a temperaturas ambiente. Los compuestos poliméricos de peso molecular bajo parecen ser ideales para utilizarse como compuestos disolventes poliméricos.
10. Un grupo de dichos compuestos disolventes poliméricos se ha descrito en la patente citada anteriormente. No obstante, los compuestos disolventes poliméricos descritos en la misma tienen una o más propiedades indeseables; en particular, viscosidades de solución acuosa
15. muy elevadas que dan lugar a elaboración adicional para que sea óptima la combinación de propiedades necesarias para la aplicación útil del método descrito en dicha patente. Actualmente se han descubierto nuevos compuestos disolventes poliméricos que hacen óptima la combinación de
20. las características deseables requeridas, en particular, se han encontrado polímeros que exhiben las viscosidades de solución acuosa moderadas y las demás propiedades necesarias para la aplicación del procedimiento a gran escala.
25. Los monómeros que se han encontrado útiles para la preparación de los compuestos disolventes poliméricos de esta invención son aquellos que contienen oxígeno y que, cuando se polimerizan, ponen oxígeno en el esqueleto del polímero. En general, los polímeros elaborados a partir de óxido de etileno, óxido de propileno,
- 30.



- 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, óxido de estireno, epifluorhidrina, epiclorhidrina, epibromhidrina, N-(2-,3-epoxipropil)pirrolidona, dioxolano, trioxano, oxetano, tetrahidrofurano, y éteres glicidílicos de fórmula $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
5. donde R es el radical hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, fenilo o benzilo, son útiles. Preferentemente son útiles los polímeros elaborados a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, óxido de estireno, epifluorhidrina, epiclorhidrina,
10. tetrahidrofurano, oxetano, dioxolano, trioxano y éteres glicidílicos de fórmula $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$, donde R es el
15. radical hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo o fenilo. Se emplea con mayor preferencia un polímero elaborado a partir de glicidol, éter etilglicidílico y éter fenilglicidílico.
- Los compuestos disolventes poliméricos de preferencia son generalmente copolímeros, terpolímeros, etc.,
20. puesto que se ha averiguado en general que la combinación única de propiedades necesarias no se encuentra en un compuesto disolvente polimérico preparado a partir de un solo monómero. Adicionalmente, se ha averiguado en general que
25. son preferibles los procedimientos de preparación que conducen a una notable introducción al azar de los monómeros componentes en la cadena del polímero. No obstante, los compuestos disolventes poliméricos que contienen más de un solo monómero que comprenda bloques de homopolímero, quedan también comprendidos dentro del alcance del invento.
- 30.



5. Se ha descubierto que para conseguir el equilibrio de propiedades necesarias exigido para los compuestos disolventes poliméricos, es necesario fijar el peso molecular del compuesto disolvente polimérico en los límites de entre aproximadamente 800 y aproximadamente 20.000 y, preferentemente, dentro de los límites de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 5.000.

10. En las fases de separación comprendidas en el uso de los compuestos del presente invento, por ejemplo, cuando una solución de los compuestos disolventes poliméricos del invento se separa de una fase acuosa, es preferible que la densidad relativa de la solución del compuesto disolvente polimérico sea lo más diferente posible que la fase acuosa. En este punto ponemos de relieve que carece de importancia cual de las fases a separar es más densa, siendo solo necesario que exista una diferencia en la densidad relativa. Una diferencia de aproximadamente 0,03 o superior resulta útil y, con mayor preferencia, se emplea una diferencia de aproximadamente 0,1 de unidad o superior.

20. A pesar de que el invento se describe con relación a los ejemplos específicos expuestos a continuación, debe comprenderse que estos ejemplos tienen una finalidad ilustrativa solamente. Muchas variantes, modificaciones y cambios resultarán evidentes a los expertos en la materia a la vista de los ejemplos que siguen y dichas variantes, modificaciones y cambios quedan comprendidos dentro del alcance y espíritu de las reivindicaciones adjuntas.

30. En una preparación típica de los compuestos



5. disolventes poliméricos, los monómeros se combinan en las proporciones deseadas y se mezclan íntimamente. Se añade la cantidad calculada de catalizador, una solución acuosa al 48 % de ácido fluorbórico, al recipiente de reacción que se enfría en un baño de hielo. Durante la reacción, se barre el recipiente de reacción con nitrógeno y se agita la mezcla con un agitador mecánico. Se añade la carga de alimentación de monómero mezclado desde un embudo de adición al catalizador en el recipiente de reacción. El
10. régimen de adición de la carga de monómero es tal que la temperatura de la reacción de polimerización exotérmica no excede un nivel determinado. En general, para la preparación de 10 moles, el tiempo de adición es de 1 a 2 horas, y la temperatura de la mezcla de la reacción es del orden
15. de entre 40 y 70° C. Después de haberse completado la adición del monómero, se agita la mezcla de la reacción durante aproximadamente 15 minutos y se deja reposar de 1 a 2 horas. Entonces se vierte la mezcla de la reacción (una solución viscosa, incolora y clara) en un volumen de agua
20. aproximadamente igual. Se añade la cantidad calculada de hidróxido sódico necesaria para neutralizar el catalizador ácido a la solución de polímero acuoso.

25. Se calienta la mezcla a 85-90° C, y se separa la fase acuosa mientras la mezcla está caliente. Se añade mas agua a la fase del polímero y se calienta de nuevo la mezcla hasta 85-90° C y se efectúa la separación. Se repite el lavado empleando aproximadamente la mitad del volumen de agua empleado inicialmente. Después de la separación final, se calienta la fase de polímero hasta que se
30. vuelve transparente (se elimina agua por ebullición). Se



determina la cantidad de agua remanente en la fase de polímero y se calcula el rendimiento de polímero tomando como base el monómero alimentado.

5. Los resultados de un cierto número de pruebas se indican a continuación en las Tablas. Las abreviaturas empleadas son: EO - óxido de etileno; G - glicidol; EGE - éter etilglicidílico; PGE - éter fenilglicidílico; D - 1,3-dioxolano, BO - 1,2-óxido de butileno; PO - óxido de propileno. Como el porcentaje molar de monómero incorporado en cualquier polímero de los indicados no es necesariamente la cantidad inicial, dicha cantidad inicial (carga de alimentación de monómero) y la cantidad hallada empleando un método analítico de resonancia magnética nuclear sobre el polímero según se forma (composición del polímero) se indican ambas cuando se conoce esta última.
- 10.
- 15.

20. En las Tablas expuestas a continuación K es la constante de distribución empleada para medir la reducción de concentración salina en la fase rica en polímero. Como es lógico, ésta depende de la temperatura y de la concentración de polímero y se define como la relación de concentración salina en la fase acuosa dividida por la concentración salina en la fase rica en polímero.



TABLA 1
COPOLIMEROS

Composi- ción del polímero (moles %)		Carga de alimenta- ción del monómero (moles %)		Cataliza- dor (moles %)	Rendi- miento (porcen- taje)	Densi- dad rela- tiva ^a	Viscosidad ^b (Centisto- kes)		Coefi- ciente de dis- tribu- ción ^c K
<u>G</u>	<u>EGE</u>	<u>G</u>	<u>EGE</u>				<u>70</u>	<u>90</u>	
29.7	70.3	25.0	75.0	0.95	78			6.0	
		<u>G</u>	<u>BO</u>						
		30.0	70.0	0.75	91			d	
		35.0	65.0	0.75	84	1.080	548.1	567.9	d
		40.0	60.0	0.75	86	1.100			d
		<u>EO</u>	<u>PGE</u>						
		80.0	20.0	0.51	77				
<u>G</u>	<u>BO</u>	<u>G</u>	<u>BO</u>						
		45.0	55.0	1.00	85				
43.4	56.6	50.0	50.0	2.00	47				
<u>G</u>	<u>PO</u>	<u>G</u>	<u>PO</u>						
		40.0	60.0	2.00					
		25.0	75.0	1.00	60				
19.1	80.9	20.0	80.0	1.00	78				
<u>D</u>	<u>PGE</u>	<u>D</u>	<u>PGE</u>						
		90.0	10.0	1.00	71				
		95.0	5.0	1.00	55				

a Es una densidad relativa calculada tomando como base las mediciones hechas sobre soluciones de polímero-agua en un 70 y un 90 % en volumen a 25° C.

b Las viscosidades se midieron sobre soluciones de polímero y agua a un 70 y 90 % en volumen a 37,7° C.

c Los valores indicados se extrapolaron a partir de datos experimentales a un ϕ de 70 (v.g., solución de



polímero al 70 % en peso) a 35° C.

d El polímero era demasiado insoluble para una determinación segura de K.

TABLA II

TERPOLIMEROS

Composición del polímero (moles %)			Carga de alimentación de monómero (moles %)			Catalizador (moles %)	Rendimiento (porcentaje)	Densidad relativa ^a	Viscosidad ^b (centistokes)		Coefficiente de distribución ^c
G	D	EGE	G	D	EGE				70	90	K
27.2	6.4	66.4	20.0	25.0	55.0	0,75	68	1.120	78.4	315.5	6.2
			20.0	30.0	50.0	0.75	61	1.135			5.9
			20.0	35.0	45.0	0.75	55	1.145			6.8
G	D	PGE	G	D	EGE						
			20.0	68.0	12.0	0.76	59				6.7
			33.0	50.0	17.0	0.64	64				7.5
G	EGE	BO	G	EGE	BO						
			20.0	50.0	30.0	1.00	94	1.077	194.7	209.0	
			25.0	50.0	25.0	1.00	85	1.080			
			30.0	50.0	20.0	1.00	91	1.090			
			20.0	40.0	40.0	2.00	93	1.062			
29.4	32.1	38.5	25.0	40.0	35.0	2.00	91	1.081			
			30.0	40.0	30.0	2.00	84	1.080			
G	EGE	PGE	G	EGE	PGE						
35.6	52.0	12.4	37.5	50.0	12.5	0.51	86	1.123			8.5
37.7	51.5	10.8	32.5	54.0	13.5	0.51	92				
			40.0	50.0	10.0	1.00	87	1.180			9.0
			40.0	50.0	10.0	0.75	87	1.180			7.2
			40.0	50.0	10.0	0.50	87				
43.1	46.8	10.1	40.0	50.0	10.0	0.75	84	1.158	128.5	639.8	
			40.0	50.0	10.0	0.50	84	1.160			7.5
33.6	59.0	7.4	35.0	55.0	10.0	2.00	87	1.138	82.2	309.0	6.0
			40.0	50.0	10.0	2.00	81	1.150			6.8



- a Densidad relativa calculada tomando como base mediciones hechas sobre soluciones de polímero y agua al 70 y al 90 % en volumen a 25° C.
- b Las viscosidades se midieron sobre soluciones de polímero y agua al 70 y al 90 % en volumen a 37,7° C.
- c Los valores indicados se extrapolaron a partir de los datos experimentales a un ϕ de 70 (v.g., solución de polímero y agua al 70 % en peso) a 35° C.

TABLA III

PROPIEDADES SUPERFICIALES^a

Carga de alimentación de monómero (moles %)							Porcentaje aproximado de agua	Tensión superficial aparente (dinas/cm)	Tensión interfacial aparente (dinas/cm)
G	D	EGE	BO	PGE	EO	PO			
40.0		50.0		10.0			30	41.6	
40.0		50.0		10.0			29	41.3	1.5 ^b
20.0	25.0	55.0					21	38.8	
20.0	30.0	50.0					23	38.2	
30.0			70.0				11	38.0	10.6 ^c
40.0			60.0				13	39.2	
40.0		50.0		10.0			14	41.2	

- a Las mediciones se realizaron a la temperatura del ambiente (aproximadamente 25° C) por el método del anillo.
- b Fase de polímero y agua (69-31 % en peso) en equilibrio con solución de cloruro sódico acuosa al 3,5 %.
- c Fase de polímero y agua (84,7 - 15,3 % en peso) en equilibrio con solución de cloruro sódico acuosa al 3,5 %.



quido en todo momento, a una temperatura dada, para formar una masa líquida que tiene un estrato de solución de compuesto disolvente enriquecido de agua y un estrato de agua enriquecida de sal, y

5. (b) Extraer la solución de compuesto disolvente enriquecido de agua, y
- (c) Elevar su temperatura con respecto a dicha temperatura dada, por lo que dicha solución enriquecida de agua forma una fase acuosa prácticamente libre de compuesto disolvente y una fase líquida de disolvente enriquecido, extrayéndose dicha fase acuosa.
- 10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto disolvente polímero es un polímero de glicidol, éter etilglicidílico y éter fenilglicidílico.

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se extrae dicho estrato de agua enriquecida de sal y se eleva su temperatura para causar la separación de cualquier solución de compuesto disolvente residual y se recupera dicha solución de compuesto disolvente.

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho compuesto disolvente polímero tiene un peso molecular de entre aproximadamente 1.500 y aproximadamente 5.000.

25.

5.- Procedimiento para reducir la concentración salina de agua que contenga sal, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30.

Madrid, 2 SET. 1973

STANDARD OIL COMPANY.

J. ROMEZ RODEO Y ROMEZ
Firmados L. Guala Ferrández