

Int. Cl. B.01D; F.02B

42217

15



PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un método para dispersar el aceite derramado en el agua"

a favor de The BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Moor Lane, LONDON EC2Y - 2BU - INGLATERRA.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a las composiciones dispersantes que pueden usarse para dispersar el petróleo crudo o fracciones de petróleo derramadas en el agua y en especial a un método para dispersar tal material derramado.

5

Cuando el petróleo crudo o fracciones obtenidas de la refinación del petróleo crudo, a continuación referidas como aceite son transportadas sobre agua por buques tanque, hay la posibilidad de que se produzcan derramamientos. Una forma de proceder con tales derramamientos de aceite es pulverizar una composición detergente en el aceite, y agitar el aceite derramado y el agua para formar una emulsión del aceite y agua. La emulsión formada es diluida en el agua y en consecuencia el material derramado es dispersado en gotas menudas reduciendo sus efectos en el medio marino y ayudando su biodegradación.

10

POOR QUALITY



Las composiciones dispersantes han sido usadas y especificadas en nuestras patentes británicas 03465/71 y 27942/71 y consisten de un detergente, un solvente y un agente de copulación. Los detergentes generalmente usados son ésteres del ácido oleico y polioxietilenglicol. Este detergente es disuelto en un solvente hidrocarburo, tal como kerosina desaromatizada, que hace que el detergente se mezcle con más facilidad con el aceite derramado; el agente copulante, por ejemplo alcohol isopropilo o hexilenglicol es adicionado para provocar una buena miscibilidad entre el detergente y el solvente. Estas composiciones dispersantes generalmente comprenden 15 - 90 por cien de solvente.

Quando en derramamientos en el mar una composición dispersante es pulverizada, es deseable que el barco que pulveriza invierta el menor tiempo posible en el reabastecimiento con la composición dispersante. Como el agente activo en la composición detergente es el detergente, está claro que la capacidad de almacenaje en la embarcación pulverizadora ocupada por el solvente debe ser considerada malgastada para el propósito funcional. También la pulverización con una composición que contiene un medio solvente hidrocarburo es agregada al antes contaminado mar. Además el almacenaje de composiciones que contienen relativamente elevadas proporciones de hidrocarburos tal como kerosina pueden incrementar el riesgo de fuego. Se ha comprobado no obstante que la pulverización con una composición detergente pura causa una mezcla inadecuada de la composición detergente con el aceite.

Nosotros ahora hemos encontrado una composición dispersante que puede ser dispersada en el agua de mar al tiempo de la



5 pulverización, actuando el agua como agente portador (la composición dispersante puede también diluirse con kerosina desarommatizada). Cuando la composición dispersante ha de ser diluida con agua de mar la composición puede ser pulverizarse desde una embarcación, sin que ninguna de las capacidades de las embarcaciones portadoras esté ocupada por solvente hidrocarburoado, y en consecuencia es menos frecuente el reabastecimiento de la embarcación con la composición dispersante requerida. Cuando la
10 composición debe usarse para despejar por ejemplo las orillas del mar, puede usarse disuelta en una kerosina refinada apropiada. Así la composición tendrá un doble efecto, el de dispersarse en el agua del mar para despejar los derramamientos en el mar, y disuelta en kerosina para despejar las orillas
15 del mar, y estas dos facultades racionalizadas son almacenadas en cubos que se usan en ambos tipos de contaminación.

De acuerdo con el método de la invención se obtiene una composición miscible en aceite y agua que comprende un ester de un polioxietilenglicol y un ácido graso $C_{10} - C_{24}$, un
20 detergente sulfonate o sulfato orgánico y un glicol o alcohol de peso molecular 90 - 250.

El método de dispersión del aceite derramado en agua, objeto de la invención, comprende la aplicación de esta composición en un fluido portador al aceite para formar una mezcla que es agitada para dispersar éste.
25

El término "composición miscible en agua" se refiere al agua dulce, por ejemplo la composición es mezclada en agua dulce. En agua de mar, la cual puede variar su naturaleza de un



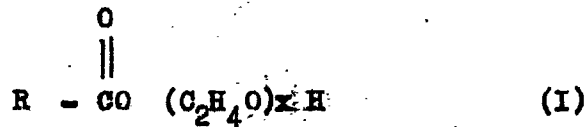
lugar a otro lugar, la composición dicha empleada en el método es muy poco dispersable, por concentrarse el componente activo en la superficie de contacto aceite agua.

5 Los ácidos grasos pueden ser saturados o insaturados, por ejemplo ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico y oleico. Pueden ser usados esteres de mezclas de ácidos grasos por ejemplo ácidos de aceites de resina esterificados.

10 Los esteres de polioxietilenglicol y el ácido graso puede ser formado por condensación de un polioxietilenglicol con un ácido graso o por condensación de un ácido graso con óxido de etileno.

Los mono-o diesteres de polioxietilenglicol pueden usarse, aunque son usados preferiblemente los monoésteres.

Los monoésteres preferidos tienen la fórmula:



15 en la cual R es un grupo alkenilo o alquilo $\text{C}_9\text{-C}_{23}$ y x es un promedio de 2 a 7, preferiblemente de 3 a 5.

Los esteres son preferiblemente insolubles en el agua.

20 Los esteres preferidos son esteres del ácido oleico y un polioxietilenglicol que contiene un término medio de desde 3 a 5 grupos $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$, por ejemplo x en la fórmula (I) de arriba es 3 a 5, y R es un grupo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7$.

Preferiblemente mezclas de esteres de distinto contenido de óxido de etileno son usadas con un término medio de contenido de óxido de etileno con los límites dados.

25 Los detergentes de sulfonato o sulfato orgánico preferidos son por ejemplo sulfonatos y sulfatos alquilo, sulfonatos y sulfatos eteralquilo, sulfonatos de alquilo aromático y sales de alquilo, eteralquilo y sulfonatos y de sulfatos de alquilo aromá-



- 5 -

tico. Ejemplo de sales apropiadas son las sales de metal alcalino, por ejemplo la sal de sodio, las sales de antimonio, sales amine y sales de alcohol amino.

5 El peso molecular del detergente sulfonato o sulfato orgánico es preferiblemente de 200 a 500, más preferiblemente de 300 a 475.

10 El peso molecular del detergente sulfonado o sulfato orgánico referido al peso molecular del medio ácido, por ejemplo, no cuenta el peso molecular del sodio, tetramolanina u otros medios catiónicos.

15 Cuando el sulfato esteralkilo es el detergente que contiene azufre, el grupo alkilo puede ser saturado o insaturado y preferiblemente tiene de 10 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente $C_{13}-C_{15}$ y el medio eter preferiblemente contiene de 2 a 9 mols de óxido de etileno, más preferiblemente 3 mols.

20 Los glicoles y alcoholes preferidos son los de peso molecular 90 a 250 por ejemplo condensados óxido de etileno de alcanoles, por ejemplo condensados de óxido de etileno y, o, óxido de propileno con alcohol butílico. Los alcoholes y glicoles que en particular pueden usarse son los vendidos bajo la Marca Registrada "Cellosolve", Carbitol" y "Teefroth".

25 Las proporciones preferidas de los ingredientes de la composición son 25 a 50 por cien en peso de los ácidos grasos condensados, 5 a 45 por cien del detergente sulfonato o sulfato orgánico y 5 a 65 por cien del peso molecular 9 a 250 del alcohol o glicol.

Preferiblemente el punto de inflamación de la composición a copa cerrada es a lo menos 145°F.



Una pequeña cantidad por ejemplo 0.1 por cien a 5 por cien en peso de la composición total, de alcohol de bajo peso molecular puede facultativamente ser añadida a la composición a fin de aumentar la proporción de dispersión del aceite derramado.

5 Ejemplos de alcoholes de bajo peso molecular son el alcohol isopropilo, el alcohol sec-butilo y el hexilenoglicol.

En uso en la mar abierta, puede añadirse agua a la composición dispersante justo antes de su aplicación al aceite derramado por ejemplo usando una boquilla con dos entradas, una para el agua de mar y una para la composición dispersante. Preferiblemente la composición dispersante, del método, es mezclada con desde 2 a 10 volúmenes de agua antes de ser aplicada al aceite derramado.

15 La composición dispersante, del método, dispersada en agua de mar, puede aplicarse al aceite derramado por cualquier método convencional. Un método usual para la aplicación de las composiciones dispersantes es simplemente por pulverización de la composición diluida en la superficie del aceite derramado. La agitación de la mezcla formada por la aplicación del dispersador puede producirse como una consecuencia del riesgo o pulverizado de la composición dispersante en el aceite derramado, y por el movimiento natural de las olas del mar. Alternativamente barcos pueden ser conducidos a través de la mezcla, y la perturbación causada por su paso y la acción de sus propulsores producen la agitación. En algunos casos un agitador de superficie puede ser remolcado a través de la mezcla aceite derramado-dispersante.

25 La cantidad de composición dispersante adicionada al aceite derramado es generalmente desde 5 a 100 por cien por



volumen del aceite derramado, preferiblemente de 20 a 50 por cien por volumen basado en la cantidad de composición dispersante que depende de la viscosidad del aceite derramado.

5 Cuando el aceite está derramado en la orilla o aguas que bañan la orilla u otras áreas de tierra, la composición dispersante puede ser diluida con un solvente hidrocarburo tal como una Kerosina desaromatizada, por ejemplo Kerosina con un contenido aromático inferior al 3 por cien en peso. La cantidad de solvente hidrocarburo es preferiblemente 50 a 90 por cien en peso de la composición.

10 La invención será ahora descrita en los Ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Se preparaban composiciones dispersantes que siguen:

1: 32.5 por cien de volumen de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6$
15 0. $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{4.5}\text{H}$, aquí a continuación denominado el detergente primario. En tales esteres el valor 4.5 del número de los grupos óxido etileno es un valor promedio calculado de un número de esteres que contienen distintos números de grupos óxido etileno, tales esteres son aquí a continuación referidos como el
20 agaste, surfactivo; 35.0 por cien en volumen de sal de sodio de un sulfato alquilo etoxilado de peso molecular de aproximadamente 440; 32.5 por cien de un condensado de alcohol butilo y óxido de etileno vendido bajo la Marca "Butyl Cellosolve" de peso molecular 118.

25 2. 42 por cien del detergente primario; 15 por cien en volumen de la sal trietanolamina de un ácido bencenosulfónico alquilo de PM aproximadamente 312; 43 por cien en volumen de condensado de óxido andetileno alcohol butílico vendido bajo la



Marca "Butil Cellosolve" de peso molecular 118.

3. 42 por cien del detergente primario; 15 por cien en volumen de la sal trietanolamina de un ácido bencenosulfónico alquilo de P.M. aproximadamente 312; 43 por cien en volumen de un condensado de un alcohol y óxido propileno vendido bajo la Marca "Teefurth" de peso molecular dentro del orden de 90 a 250.

Con el propósito de comparación se formularon otras composiciones las cuales son ajenas al fin del método de la invención, y estas composiciones son las siguientes:

4. 74 por cien en volumen de agente surfactante; 26 por cien de la sal trietanolamina de un sulfonato de benceno alquilo de PM 312.

5. 42 por cien en volumen de agente surfactante; 58 por cien de volumen de condensado de un alcohol y óxido de propileno vendido bajo la Marca "Teefurth" de PM 90 a 250.

Las composiciones fueron probadas para sus efectos dispersores en prueba en un tanque dispersante y ensayos de mar.

Procedimiento de prueba

1. Prueba del tanque de dispersión.

Un tanque transparente rectangular (28 cm x 56 cm x 30 cm de hondo) fué llenado con 30 litros de agua salada. Una película oleosa de 1 ml de fueloil seco 1500 fué colocada en la clara superficie del agua en un anillo que flotaba libremente de 15 cm de diámetro y tratada con 1 ml del dispersante bajo prueba. Después de un siguiente período de impregnación de aproximadamente 1 minuto un agitador que comprendía un plato de 8 cm por 27 cm, sumergido 1 3/4 cm en el agua fué puesto en acción. El agitador



estaba montado sobre un pivote por un extremo y cargado por resorte contra una leva excéntrica colocada para dar una amplitud de oscilación de 1 cm a la superficie del agua con una frecuencia de aproximadamente 15 ciclos por minuto.

5 La observación visual del tipo y grado de dispersión se hizo después de 5 minutos de agitación.

2 - Ensayo de mar.

10 Un petróleo crudo Oriente Medio fué lanzado desde una embarcación en marcha y luego en el aceite se pulverizó la composición dispersante. Un agitador de superficie que comprendía tres paletas de madera unidas formando estructura cada una constituida por un bastidor de madera rectangular con cinco piezas cruzadas fué remolcado a través de la mezcla aceite-dispersante.

El efecto fué observado desde una embarcación que seguía.

Los resultados son los que se indican en la Tabla 1 que sigue.



T A B L A 1

Composición	Ensayo de mar Cantidad máxima de des- carga de petróleo cru- do que es dispersado por la composición+ galones/minuto	Prueba de tanque Eficacia (porcen- taje de aceite dis- persado después de 5 minutos
1 como un 10% de dispersión en agua de mar	2.0 - 2.5	60 - 80*
2 como un 10% de dispersión en agua de mar	2	60*
2 con 25% por vo- lumen de Kerosi- na desaromatiza- da	5	90
3 con 25% por vo- lumen de Kerosina desaromatizada	-	90
4 con 25% por vo- lumen de Kerosina desaromatizada.	-	50
5 con 25% por vo- lumen de Kerosina desaromatizada	-	70

*Composición premezclada como una dispersión al 25% en agua de mar.

+Composición descargada a una proporción constante de aproximadamente 3.7 galones por minuto.



- 11 -

El uso del detergente primario en la misma fue innecesario debido a la falta de adecuada miscibilidad con el agua; el uso de detergente sulfonato en la misma fue innecesario debido a la falta de adecuada miscibilidad con el aceite, y el uso de "Teeforth" en la misma fue innecesario debido a la falta de miscibilidad con el aceite en presencia del agua.

Ensayo comparativo

Una composición comercialmente obtainible fue probada de la misma forma que en el Ejemplo, y el resultado se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

Composición	Ensayo de mar	Prueba de Tanque
Similar composición comercialmente obtenible como un 10% de dispersión en agua de mar.	(Como en la Tabla 1)	(Como en la Tabla 1)
	2.0	60*

Ejemplo 2

Diversas cantidades de los esteres de polioxietilenglicol y ácido graso denominados el dispersante primario para el detergente sulfonato o sulfato orgánico, denominado el detergente secundario fueron probadas, en la Prueba de Tanque. La eficacia fue trazada contra la proporción de detergente primario a detergente secundario con los resultados que se muestran en



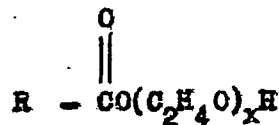
el gráfico 1. La proporción fué expresada como proporción en peso de ingredientes activos. En el gráfico la línea A se refiere a la mezcla pura, la línea B se refiere a una dispersión al 25% en agua de mar y la línea C se refiere a una solución al 25% en Kerocina.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un método para dispersar el aceite derramado en el agua caracterizado por el hecho que consiste en obtener una composición miscible en aceite y agua que comprende un ester de un polioxietilenglicol y un ácido graso $C_{10} - C_{24}$, un detergente sulfonato o sulfato orgánico y un glicol o alcohol de peso molecular 9 a 250; en poner en contacto dicha composición con el aceite derramado formando una mezcla con éste y en agitar la mezcla formada para dispersar el aceite.

2.- Un método tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que el ester del polioxietilenglicol de la composición tiene la fórmula



en la que R es un grupo alkenilo a alquilo $C_9 - C_{23}$, y x está en promedio de 2 a 7.



3.- Un método tal como el especificado en 2, caracterizado por el hecho que x está en promedio de desde 3 a 5.

4.- Un método tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado por el hecho que el detergente sulfonato o sulfato orgánico de la composición es un sulfato alquilo, un sulfonato alquilo, sulfato éter alquilo, sulfonato éter alquilo, sulfato aromático alquilo, sulfonato aromático alquilo o una sal de cualquiera de los mismos.

5.- Un método tal como el especificado en 4 caracterizado por el hecho que la sal del sulfonato o sulfato orgánico es una sal de sodio, amonio, amina o alcohol amina.

6.- Un método tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado por el hecho que el detergente sulfonato o sulfato orgánico, de la composición, tiene un peso molecular de 200 a 500.

7.- Un método tal como el especificado en 6, caracterizado por el hecho que el peso molecular del detergente sulfonato o sulfato orgánico de la composición va de 300 a 475.

8.- Un método tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado por el hecho que el alcohol o glicol de la composición es un condensado de óxido alquilo de un alcohol.

9.- Un método tal como el especificado en 8, caracterizado por el hecho que el óxido alquilo de la composición es óxido etileno y, o, óxido propileno y el alcohol es un alcohol butilo.

10.- Un método tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizado por el hecho

que la composición comprende de 25 a 50 por cien por peso del ester de un polioxietilenglicol y un ácido graso $C_{10}-C_{24}$, de 5 a 45 por cien por peso del detergente sulfonato o sulfato orgánico y de 5 a 65 por cien por peso de alcohol o glicol.

5 11.- Un método tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que la composición tiene un punto de inflamación en copa cerrada de a lo menos 63° Centígrados.

10 12.- Un método tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que la composición comprende de 1 al 5 por cien por peso de alcohol isopropilo, alcohol sec-butilo o hexalenglicol.

13.- "Un método para dispersar el aceite derramado en el agua".

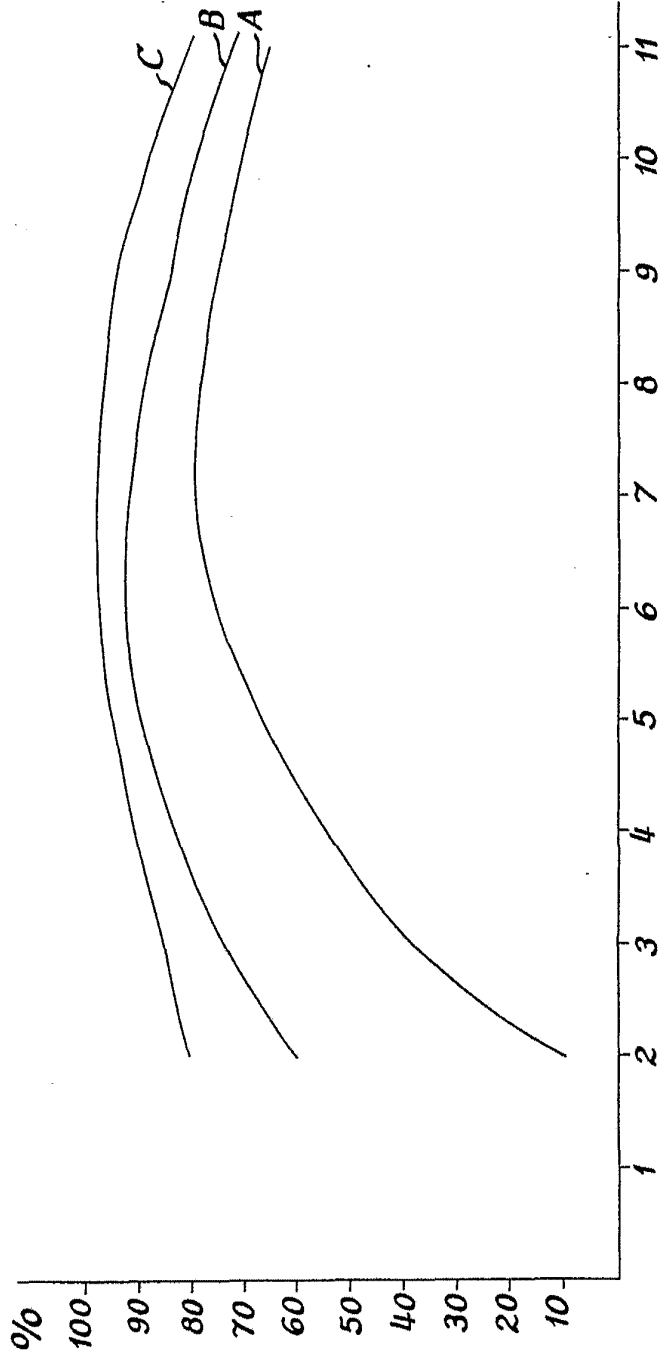
Consta la presente memoria descriptiva de catorce hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 15 de Noviembre de 1974.



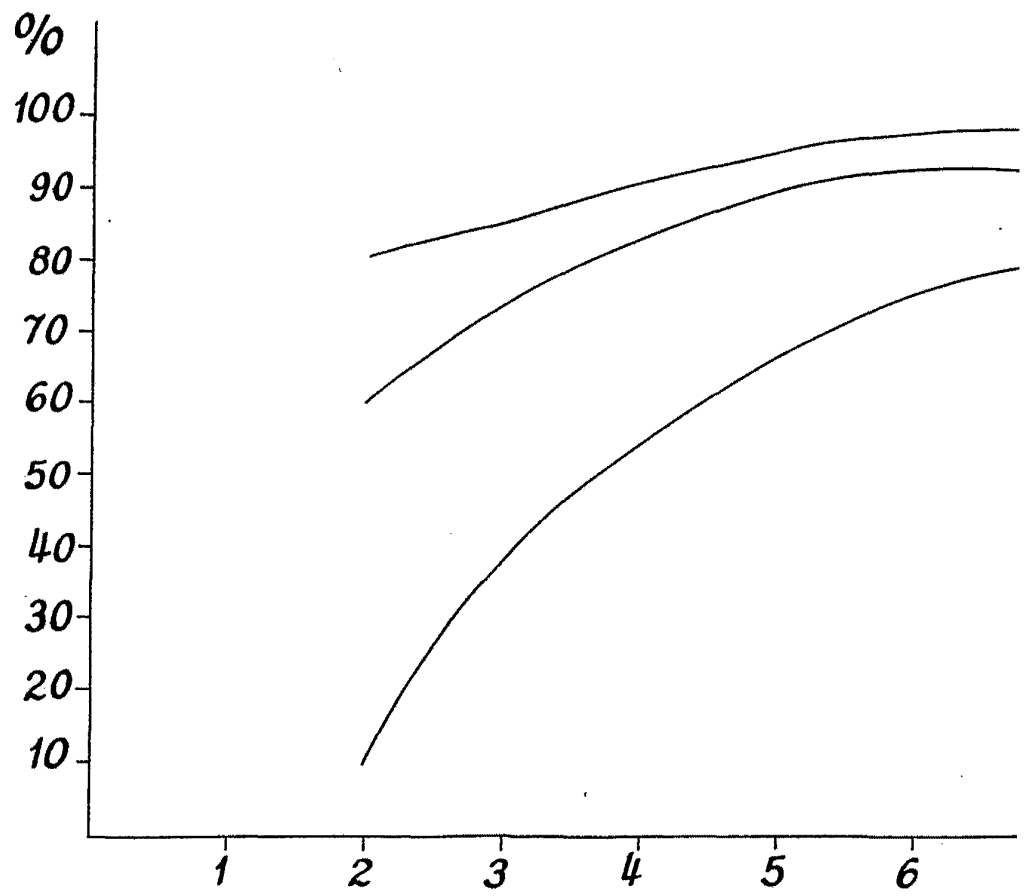
THE BRITISH PETROLEUM, C.L.

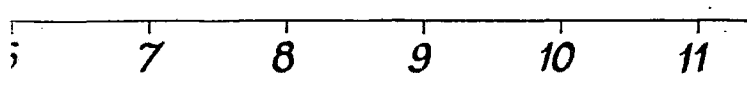
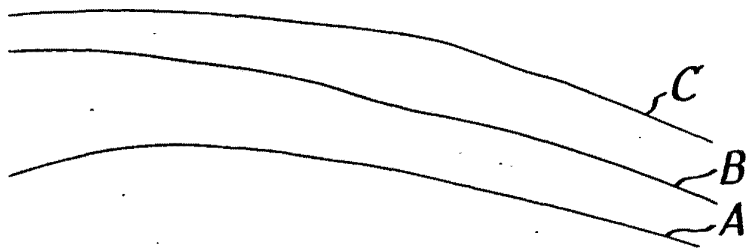
ROMA UNICA



CUCUMA VARIETEM
Suntorum 6 NOV 1956

THE BRITISH PETROLEUM, C.L.





ENCALA VARIABLE
Barcelona 15 NOV 1974