

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 346**

51 Int. Cl.:

B01D 17/04	(2006.01) <i>C02F 101/20</i>	(2006.01)
B01J 20/24	(2006.01) <i>C02F 101/32</i>	(2006.01)
C02F 1/28	(2006.01) <i>C02F 103/10</i>	(2006.01)
C02F 1/40	(2006.01)	
C02F 1/52	(2006.01)	
C02F 1/56	(2006.01)	
E02B 15/00	(2006.01)	
C02F 1/68	(2006.01)	
C02F 1/38	(2006.01)	
C02F 1/66	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2013 PCT/RU2013/000506**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13191590**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2013 E 13806672 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2862843**

54 Título: **Microgeles de polisacáridos para la eliminación del agua de petróleo, productos derivados de petróleo y metales, y metodos para la aplicacion de estos materiales (variantes)**

30 Prioridad:

19.06.2012 RU 2012125534
27.08.2012 RU 2012136757
22.05.2013 RU 2013123536

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2018

73 Titular/es:

**OBSHESTVO S OGRANICHENNOJ
OTVETSVENNOSTYU "NPO BIOMIKROGELI"
(100.0%)
ul. Bolshakova 22/3 of. 95
Ekaterinburg 620100, RU**

72 Inventor/es:

**ELAGIN, ANDREY ALEKSANDROVICH;
MIRONOV, MAKSIM ANATOLEVICH y
PONOMAREV, VLADISLAV SERGEEVICH**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 681 346 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Microgeles de polisacáridos para la eliminación del agua de petróleo, productos derivados de petróleo y metales, y métodos para la aplicación de estos materiales (variantes)

5 Este grupo de invenciones está relacionado con la química orgánica y puede usarse para la purificación de agua, aguas residuales industriales y domésticas o lodos de aguas residuales, para contener y desnatar el petróleo o productos derivados del petróleo en grandes depósitos de agua, ríos, lagos y mares.

10 El documento US 2007/0235391 A1 describe un método para la eliminación de materiales disueltos y/o partículas, de una corriente líquida que comprende la floculación mezclando vigorosamente polisacáridos o hidrocoloideos en la corriente líquida y la subsiguiente gelificación de los polisacáridos o hidrocoloideos con cationes capaces de gelificarlos. Se forman grandes aglomerados fuertemente gelificados de contaminante y polisacárido o hidrocoloide con ayuda de los cationes adecuados. Los aglomerados gelificados están bien adaptados a la separación a partir de una corriente líquida mediante flotación en un tamiz, en una centrifuga, en un ciclón, o por medio de procedimientos de separación convencionales. También se describe un método para mezclar un polisacárido o hidrocoloide no disuelto con una corriente acuosa contaminada cizallando el polisacárido o el hidrocoloide en la corriente acuosa para mejorar la logística y proporcionar ahorro económico en el tratamiento de grandes volúmenes de agua. También se describe el uso de soluciones diluidas de polisacáridos para el tratamiento de una diversidad de corrientes efluentes. Se proporciona una aplicación para la eliminación de hidrocarburos en la industria del petróleo, pero también para otros tipos de aguas que contienen aceite y también aguas con contaminación orgánica o en partículas.

20 Hay una amplia gama de sustancias que pueden usarse para eliminar el petróleo y los productos petrolíferos del agua. Estas sustancias pueden contener componentes orgánicos o inorgánicos. La mayoría de ellas son materiales en polvo sólidos con una gran superficie específica, que puede adsorber o absorber petróleo y productos derivados del petróleo. También hay materiales que pueden causar la coagulación de gotas de petróleo y productos derivados del petróleo. Estos materiales se utilizan para la separación de petróleo y productos derivados del petróleo en mezclas de agua/petróleo. Se pueden citar los siguientes métodos:

25 - filtración de una mezcla de los dos líquidos inmiscibles, produciendo dos fases separadas. Este método se caracteriza por su elevada eficiencia. Sin embargo, requiere un equipo complicado.

30 - introducción de sorbentes directamente en una mezcla de los dos líquidos inmiscibles. En este caso el petróleo y los productos derivados del petróleo son adsorbidos en la superficie de estos sorbentes, lo que permite eliminarlos fácilmente de la superficie o de la masa de agua. La eficacia de estos métodos de separación depende del área superficial específica del sorbente y de su afinidad por el petróleo o productos derivados del petróleo;

- introducción de un agente de coagulación, lo que provoca la fusión de gotas pequeñas de petróleo o productos derivados del petróleo en agregados más grandes. Esto divide la mezcla en dos capas, lo que simplifica su separación mecánica en tanques de precipitación. Este método es adecuado para la separación de mezclas agua/petróleo en sistemas cerrados: plantas de purificación, colectores o ciclos industriales cerrados.

35 En la técnica existente hay un sorbente para recoger el petróleo de la superficie del agua, que tiene la composición siguiente (% en masa): carbón en polvo, 2,6-3; agente humectante del petróleo, 3-3,4; fibras de poliamida 14-24; migas de caucho, el resto [patente RU n° 2479348, IPC B01J20/20, 2011].

40 El principal problema con este y otros sorbentes similares es que no se pueden usar otra vez y que los productos que forman son difíciles de utilizar. Una segunda resorción es considerablemente menos eficiente que la primera, incluso en el caso de materiales fibrosos, que pueden ser escurridos parcialmente y usados de nuevo.

Hay una composición que contiene látex de caucho natural o de caucho de butadieno-estireno depositado sobre vermiculita o grafito oxidado, producido espumando el componente original inmediatamente antes de cubrirlo con un polímero (Patente RU No. 2471041, IPC E02B15/04, 2011).

45 El problema con este compuesto es la alta tasa de consumo del sorbente con respecto a la cantidad de petróleo recolectado y también sus procesos de producción y utilización más bien complicados.

El material más cercano al material reivindicado, tanto en la composición como en sus resultados tecnológicos, es el material que representa un complejo polímero-coloidal, producido mezclando una solución de quitosano diluida con ácido acético con una solución acuosa al 5-10 % de gelatina en una relación de masas 1: (1,8-2,2) (patente RU n° 2352388, IPC B01J20/26, 2007).

50 Este método tiene los siguientes inconvenientes: un proceso de gelatinización incontrolado durante la mezcla de los dos componentes, que da como resultado la formación de grumos de composición no homogénea, y una alta concentración de los reactivos requeridos para producir un complejo polímero-coloide.

Hay un método para separar mezclas de agua/petróleo filtrando la emulsión a través de un material absorbente que contiene capas de materiales con superficies hidrofóbicas o hidrofílicas y también una superficie hecha de fibras

5 hidrófilas ultrafinas cuya permeabilidad dieléctrica supera en al menos 1,45 unidades la permeabilidad de la capa de fibras de polímero con una superficie hidrófoba. El filtrado se lleva a cabo a través de la superficie hidrófoba de permeabilidad dieléctrica más baja, luego a través primero de la capa hidrofóbica de una permeabilidad dieléctrica más baja, luego a través de la capa hidrófila de una permeabilidad dieléctrica más alta, formando una doble capa eléctrica en la interfase de las dos capas anteriormente mencionadas; esta doble capa eléctrica neutraliza la doble capa eléctrica en la superficie de las partículas emulsionadas. Este método ha sido utilizado en una instalación para la separación de mezclas de agua/petróleo y un material de filtración para su separación. Este sistema representa una membrana de filtración de tres capas, diseñada de tal manera que se asegure que la fase oleosa se elimina eficazmente de su superficie (patente RU n.º 2361661, IPC B01J20/26, B01D17/022, 2009).

10 El principal inconveniente de este sistema es su complicado diseño, así como tener que reacondicionar regularmente cada uno de sus componentes debido al bloqueo de los poros de las dos primeras capas. Por otra parte, usar solo una membrana hidrofílica no es una opción porque la superficie de las fibras hidrófilas se contamina fácilmente con los componentes del petróleo separado: hidrocarburos de alta masa molecular, por ejemplo, que están presentes en el petróleo crudo y productos derivados del petróleo. La eficiencia de la separación disminuye drásticamente debido a eso. Otro problema es que las gotas de aceite comienzan a ser empujadas a través de los poros del filtro cuando aumenta la presión o el grosor de la capa sobre el filtro. Este efecto provoca una mezcla secundaria de los fluidos separados.

20 Hay un método que incluye contener los derrames de petróleo dentro del paso de la zanja submarina de un oleoducto, usando un tejido permeable al agua e impermeable al petróleo para cubrir la zanja. Se pone una tubería perforada debajo de la tela, llena de material absorbente no tejido. El material absorbente se fija a un cordón, con el cual el material absorbente puede extraerse del interior de la tubería, reacondicionarse retorciéndolo, o reemplazarlo, y luego retornarlo para uso múltiple. Este método evita que el aceite contamine el agua porque este dispositivo para contener y recolectar aceite comienza a funcionar tan pronto como el oleoducto ha sido perforado y hay una fuga de aceite (patente RU n.º 2439244 C1, IPC E20B15/04, 10.01.2012).

25 Este método tiene los siguientes inconvenientes: tener que ensamblar componentes voluminosos (domos, redes) bajo el agua, se requiere un tiempo considerable para la eliminación de las consecuencias de accidentes, hay que usar equipo adicional para recolectar aceite y productos derivados del aceite, y hay que separar del material absorbente el aceite y los productos derivados del aceite. Todos estos procesos requieren considerables inversiones de capital. Por esta razón, este método puede usarse para recolectar aceite o productos derivados del petróleo en áreas profundas solamente cuando se trata de tuberías principales. Además, se pierde una porción grande de petróleo o productos derivados del petróleo, mientras que es necesario aprovechar el material absorbente contaminado.

35 Hay un método de coagulación de partículas de petróleo suspendidas, descrito en una patente para un compuesto que contiene una mezcla de levaduras carboximetiladas, ácidos grasos superiores y sal soluble en agua de un metal polivalente (Patente US 4178265, IPC C02F 1/52, 1978). Este material tiene la siguiente desventaja: la levadura carboximetilada no puede desencadenar la coagulación del petróleo sin ayuda. En consecuencia, necesitan precipitarse con sales de metales polivalentes, que luego son difíciles de aprovechar.

40 Una desventaja común de todos los métodos y materiales enumerados anteriormente estriba en el respeto de que no se pueden recuperar ni reacondicionar y retornar a un producto vendible, y también problemas con la utilización del lodo. Después de usar un absorbente (coagulante), el petróleo y los productos derivados del petróleo capturados no pueden separarse y recuperarse para un segundo uso, lo que hace que la utilización de lodos sea un problema grave, ya que requieren la incineración o el almacenamiento en áreas especialmente asignadas.

45 El presente grupo de invenciones tiene por objeto garantizar que un producto vendible capturado durante el tratamiento del petróleo y de los productos derivados del petróleo pueda recuperarse y utilizarse nuevamente, y que la utilización del lodo sea más fácil.

Este objetivo se logra utilizando soluciones acuosas de microgeles de polisacáridos con una masa molecular de 20.000-200.000 Da y un tamaño de partícula de 50-600 nm. Se usan concentraciones bajas (0,1-20 g/l) de soluciones acuosas de microgeles de polisacáridos, asegurando que los polisacáridos originales se usan económicamente.

50 Los microgeles representan partículas coloidales de polímero ramificadas de 0,01-1 micrómetros, que se hinchan significativamente en un disolvente debido a la repulsión electrostática o estérica entre grupos cargados eléctricamente. Se producen bien sea por polimerización dirigida de monómeros o bien por neutralización iniciada por el pH de soluciones de polímeros sintéticos o naturales que llevan grupos carboxílicos o amino. Los microgeles usados en esta invención incluyen soluciones coloidales de polisacáridos naturales: carboximetilcelulosa de baja sustitución (<40%) y sus sales formadas con aminas alifáticas (butilamina, bencilamina, etilendiamina, hexametildiamina); quitosano desacetilado en un 90-97%, sustancias basadas en pectina con grupos metoxi residuales <25%. La masa molecular de los productos puede variar de 20.000 a 200.000 Da. Ni los derivados de polisacáridos de alta masa molecular (> 200.000 Da) ni los de baja masa molecular (< 20.000 Da) son adecuados para esta tecnología. La reticulación química de cadenas poliméricas de polisacáridos, usando anhídridos y éteres

activados de ácido dicarboxílico, diisocianuros, diisocianatos y otros agentes de reticulación, se puede usar para producir microgeles que serían más estables durante largos períodos de tiempo. El tamaño de las partículas de microgel de polisacáridos reticuladas químicamente varía dentro del intervalo de 50-600 nm.

5 Los microgeles de polisacáridos usados en esta invención pueden producirse por asociación física o reticulación química.

El material basado en microgeles de polisacáridos puede usarse como agente modificador de la superficie de un filtro para la separación de mezclas agua/petróleo por filtración.

10 Un método, que no es la invención reivindicada, puede incluir la filtración de mezclas de petróleo/agua a través de material hidrófilo, diferente en lo que se refiere a que incluye un tratamiento previo del material de filtración con una solución en agua de microgeles de polisacáridos con una masa molecular de 20.000 a 200.000 Da y un tamaño de partícula de 50-600 nm. La concentración de microgeles en la solución varía dentro del intervalo de 0,5-20 g/L. En esta invención no se usaron concentraciones inferiores o superiores a estos valores. A concentraciones superiores a 20 g/L, las partículas de microgel bloquean los poros del material del filtro, dificultando la filtración. Por otra parte, el uso de soluciones de baja concentración es ineficaz porque el microgel del material del filtro no tendrá suficiente absorción.

15 El material filtrante se somete al siguiente tratamiento: se sumerge en una solución acuosa de microgeles de polisacáridos durante 20 minutos.

20 Para evitar que las gotitas de petróleo sean forzadas a través del material filtrante, la mezcla de agua/petróleo fluye continuamente sobre el material filtrante de modo que la capa de fluido sobre la superficie del filtro se mantenga a 10-20 cm y la presión específica de la mezcla sobre la tela no exceda de 2.000 Pa.

25 Los materiales de filtro usados en esta invención eran telas de algodón o de lino estrechamente tejidas, materiales de algodón o lino no tejidos, mallas de Capron o nilón estrechamente tejidas. El requisito principal para el material de filtro es el tamaño y la distribución de los poros, ya que garantizan un flujo uniforme de agua a través del filtro. Los defectos (poros con más de 500 μ de diámetro) en el material filtrante dan como resultado un mezclado secundario de los fluidos separados.

El material basado en microgeles de polisacáridos puede usarse como sorbente en la contención de derrames submarinos de petróleo y productos derivados del petróleo, seguido de su recogida y eliminación de la superficie del agua.

30 El método relacionado con la contención de derrames de petróleo y productos derivados del petróleo incluye el suministro de una solución acuosa de microgeles de polisacáridos, de 20.000-200.000 Da de masa molecular y de 50-600 nm de tamaño de partícula, a la zona del derrame submarino. La concentración de microgeles de polisacáridos en el área del derrame de petróleo/productos derivados del petróleo se mantiene en valores no inferiores a 0,1 g/L.

35 Los polisacáridos de masa molecular baja (< 20.000 Da) no son adecuados para este método debido a que su solubilidad en el agua es demasiado alta. Por otra parte, la viscosidad del polisacárido de masa molecular elevada (> 200.000 Da) es demasiado alta, lo que hace que la producción de microgeles en su base sea demasiado difícil.

El método se puede utilizar en una de dos variantes: para la prevención de derrames de petróleo/productos derivados del petróleo y durante su transporte a través de oleoductos, o para la contención de derrames de petróleo/productos derivados del petróleo en áreas de difícil acceso (bajo el hielo o estructuras artificiales).

40 En el caso del transporte de petróleo y productos derivados del petróleo a través de tuberías, se admite una solución acuosa de microgeles de polisacáridos a través de una línea flexible o rígida instalada permanentemente, sujeta a la superficie exterior del oleoducto, con boquillas distribuidas a lo largo de la línea, por ejemplo cada diez metros. La solución acuosa de microgeles de polisacáridos se bombea a la línea desde los tanques también distribuidos a lo largo del oleoducto. Cuando se produce un derrame accidental de petróleo o productos derivados del petróleo, aumenta la concentración de estos productos en la zona adyacente al accidente. Cuando se ha establecido un derrame accidental con sensores automáticos montados en la superficie de la tubería, mediante inspección visual o utilizando algún otro medio, la boquilla más cercana al accidente se activará en el panel de control. La solución acuosa concentrada de un microgel de polisacárido comenzará a fluir hacia el área contaminada, y cuando se alcanza la concentración requerida (0,1 g/L) comienza la encapsulación del petróleo o productos derivados del petróleo.

50 Cuando se lucha contra derrames de petróleo/productos derivados del petróleo en áreas de difícil acceso (debajo del hielo o en estructuras hechas por el hombre), el sistema utilizado para su contención incluirá un tanque, una bomba, una línea flexible o rígida para admitir la solución y una boquilla. Cuando se detecta un derrame, la línea flexible o rígida se baja a la zona de derrame, entonces se pone en marcha la bomba, y una solución acuosa concentrada de un microgel de polisacárido fluye al punto del accidente a través de la boquilla.

55

La tasa de encapsulación es la misma en agua del mar o en agua dulce. Por esta razón, este método puede utilizarse para la contención de derrames de petróleo o productos derivados del petróleo en el mar o en masas de agua dulce (lagos, ríos o pantanos). El petróleo o productos derivados del petróleo recogidos en forma de cápsulas no se propagan al emerger en la superficie del agua, no dañan el medio ambiente y no se incendian ni se evaporan. Se recogen fácilmente con redes de malla fina (1-2 mm), mientras que el petróleo o los productos derivados del petróleo recogidos pueden devolverse una vez que sus agregados han sido tratados con álcali. El microgel de polisacárido puede usarse otra vez. En consecuencia, este método no produce residuos que deban aprovecharse o quemarse.

El material descrito en esta solicitud se basa en microgeles de polisacáridos y se puede usar como coagulante para la eliminación de partículas suspendidas de petróleo o de productos derivados del petróleo en sistemas cerrados: instalaciones de tratamiento del agua, tanques de recogida, ciclos industriales cerrados.

Esta solicitud reivindica un método de coagulación de partículas suspendidas de petróleo y productos derivados del petróleo, que incluye el suministro de una solución acuosa de microgeles de polisacáridos de una masa molecular de 20.000-200.000 Da y un tamaño de partícula de 50-600 nm en agua contaminada con petróleo o productos derivados del petróleo. La concentración del microgel en la solución no debe ser inferior a 0,1 g/L. Después de este tratamiento, las gotitas de petróleo o productos derivados del petróleo se recubren con una fina película de polisacáridos. El cambio del pH de la solución provoca la formación de aglomerados, que consisten en gotitas encapsuladas de petróleo o productos derivados del petróleo y partículas de microgel coagulado. Estos aglomerados se hunden hasta el fondo debido a la gravedad. Se pueden eliminar fácilmente por medios mecánicos.

El pH de la solución se puede cambiar, bien sea espontáneamente diluyendo la solución concentrada original, o bien deliberadamente introduciendo ácidos (cuando se usa carboximetilcelulosa o pectina) o álcalis (cuando se usa quitosano). El método reivindicado se basa en la propiedad de los microgeles de polisacáridos de coagularse en soluciones acuosas diluidas. Las partículas coloidales del microgel, con su gran superficie específica, precipitan en superficies de interfase, interaccionan con gotitas de petróleo o partículas inorgánicas, y adsorben moléculas pequeñas e iones de metales. Pierden su estabilidad coloidal debido a esto e interactúan entre sí, formando aglomerados y precipitan (gradualmente). Dependiendo de los niveles de sustitución y polimerización del polisacárido original, es posible variar la velocidad de precipitación de las muestras. Aspectos característicos de los materiales reivindicados en esta solicitud son el hecho de ser biodegradables y su capacidad de ser recuperados y de retornar el producto vendible, así como su alta actividad con respecto a iones de metales. Esto es especialmente importante para la eliminación de petróleo y productos derivados del petróleo y la eliminación de metales pesados de las aguas residuales.

La coagulación de las partículas suspendidas de petróleo y de producto derivado del petróleo puede llevarse a cabo con uno de estos dos métodos: en un flujo de fluido o bien en tanques cerrados. Cuando se utiliza el primer método, la solución de microgel se introduce en una tubería con un flujo de agua contaminada de tal manera que la concentración final del microgel no sea menor que 0,1 g/L. La coagulación de partículas suspendidas de petróleo y de productos derivados del petróleo lleva 1-2 segundos, y esto asegura que el petróleo y los productos derivados del petróleo se eliminan continuamente del flujo. Lo más frecuente es usar hidrociclones para eliminar los aglomerados que consisten en gotitas encapsuladas de petróleo o productos derivados del petróleo. También se utilizan filtros de tela y malla, y centrífugas. Cuando se usa el segundo método, la coagulación se lleva a cabo en tanques cerrados, agitando ligeramente la mezcla durante 2-10 horas. La coagulación lenta promueve la formación de aglomerados más densos, que se hunden hasta el fondo debido a la gravedad, y se eliminan a través de la salida inferior. Estos dos métodos se complementan entre sí y pueden utilizarse para organizar ciclos de recirculación de agua en plantas de ingeniería mecánica y en exploración y refino de petróleo.

El material descrito en esta solicitud posee varias propiedades esenciales nuevas, de las que carece el prototipo de esta invención: contiene microgeles de polisacáridos en forma de soluciones acuosas.

El método para la separación de mezclas agua/petróleo se caracteriza por varias características esenciales nuevas en comparación con el prototipo: se utiliza una sola capa de material filtrante; el filtro se trata con una solución acuosa de microgeles de polisacáridos; se usa un nuevo principio de separación, basado en la formación de una película elástica de polímero sobre la superficie de las gotas de petróleo.

El método de contención de derrames de petróleo o productos derivados del petróleo se caracteriza por varios aspectos esenciales nuevos en comparación con el prototipo: utilizar nuevas técnicas de contención, basadas en la prevención de la diseminación de petróleo o productos derivados del petróleo sobre la superficie del agua o en la masa de agua, incluyendo bajo el hielo mediante la introducción de [frase incompleta en el documento original]].

El método de coagulación reivindicado se caracteriza por varias características esenciales nuevas: se utiliza un mecanismo especial de coagulación, basado en las propiedades de superficie de las partículas coloidales: microgeles.

Los polisacáridos y sus microgeles con un tamaño de partícula de 50-600 nm son ampliamente utilizados en varias aplicaciones científicas y técnicas. Sin embargo, estos polímeros tienen unas propiedades de actividad de superficie

deficientes y, hasta ahora, tenían un uso limitado como estabilizadores coloidales de emulsiones. El presente grupo de invenciones usa por primera vez la capacidad de los polisacáridos para resultar adsorbidos en una superficie de interfase en forma de microgeles.

5 Con respecto al material descrito, la presencia de microgeles de polisacáridos resuelve los siguientes problemas: mejora la limpieza ecológica del proceso de eliminación de petróleo y productos derivados del petróleo del agua, asegura que el petróleo y los productos derivados del petróleo puedan retornar después de haberse eliminado del agua, y brinda la opción de recuperar y reutilizar el propio material.

10 Con respecto al método de separación de mezclas de agua/petróleo o productos derivados del petróleo, el uso de microgeles de polisacáridos resuelve los siguientes problemas: protege la superficie de las fibras de la contaminación con petróleo y estabiliza las gotitas de aceite formando una película elástica en su superficie. En consecuencia, la introducción de una solución de microgel en la mezcla agua/petróleo provoca la adsorción de partículas de microgel por la superficie de las fibras y el llenado de los poros en el material con la solución, y también una interacción entre el microgel y las gotitas de aceite en el momento en que la mezcla de los dos fluidos se acerca al filtro. La película de microgel en la superficie de las gotas de petróleo estabiliza la capa de fluido adyacente al filtro y evita que las gotas de petróleo se deslicen a través de sus poros. Este principio de separación de mezclas de dos fluidos inmiscibles nunca se ha usado antes.

20 Con respecto al método de contención de derrames de petróleo/productos derivados del petróleo, el uso de microgeles de polisacáridos resuelve los siguientes problemas: aísla del agua las gotículas de petróleo y productos derivados formando una película elástica sobre su superficie, y evita la diseminación de petróleo/productos derivados del petróleo en la superficie del agua cuando el producto derramado flota, o debajo del hielo o las estructuras artificiales. Usando este método, el petróleo y los productos derivados del petróleo, normalmente fluidos caracterizados por una considerable fluidez, se convierten en un gel elástico de movilidad mucho menor. El petróleo o los productos encapsulados derivados del petróleo, no pudiendo extenderse en un área grande, quedan contenidos alrededor del área del derrame, lo que simplifica su eliminación por desnatado, y reduce el daño al medio ambiente. Este método de contener derrames submarinos de petróleo y productos derivados del petróleo es nuevo y logra los resultados reivindicados en esta solicitud.

25 Con respecto al método de coagulación reivindicado, el uso de microgeles de polisacáridos resuelve el problema de utilización y tratamiento de los lodos que quedan después de haber sido eliminados el petróleo y los productos derivados del petróleo. Además, este método no contamina el ambiente con los metales pesados que contienen los agentes inorgánicos de coagulación.

30 El grupo de invenciones reivindicado puede usarse con éxito para la eliminación de derrames de petróleo crudo y productos derivados del petróleo, en el tratamiento de lodos de petróleo, limpieza de aguas residuales industriales y aguas residuales domésticas procedentes de productos derivados del petróleo, gotitas de petróleo, partículas inorgánicas, moléculas pequeñas e iones de metales, lo que facilita el retorno del producto vendible. Este grupo de invenciones se puede poner en funcionamiento en la vida real con el uso de materiales y sustancias conocidos. El sorbente y los métodos de su uso han sido probados en unidades de ensayo de hasta 200 l de capacidad. Las pruebas han demostrado que este sorbente y los métodos de aplicarlo son altamente efectivos.

35 El material y los métodos para su aplicación forman parte de una única idea innovadora: usar soluciones acuosas de microgeles de polisacáridos con una masa molecular de 20.000-200.000 Da, un tamaño de partícula de 50-600 nm, una concentración de 0,1-20 g/l como modificador de superficie, un sorbente y un agente de coagulación para limpiar el agua de petróleo y productos derivados del petróleo. Esto produce un único resultado tecnológico: la oportunidad de retornar el producto vendible, capturado durante el proceso de purificación, así como de reutilizar la propia solución de microgel de polisacárido. Además, el uso de soluciones de microgel polisacárido simplifica la utilización del lodo. Esto sugiere la conclusión: las variantes reivindicadas en esta solicitud se adaptan al criterio de "unidad de la invención".

Ejemplos de la producción de microgeles de polisacáridos.

Ejemplo 1.

50 Se disolvió quitosano (1 g), desacetilado en un 95%, con una masa molecular de 200.000 Da, en 1 L de ácido clorhídrico 0,01 M. A esa solución se añadió una solución de hidróxido sódico 0,05 M hasta un pH = 6,8. El microgel de quitosano producido con un tamaño de partícula de 150-200 nm y una concentración de 1 g/L se usó directamente para contener derrames submarinos de hidrocarburos.

Ejemplo 2.

55 La celulosa microcristalina producida por hidrólisis ácida (duración: 15 minutos) en presencia de ácido clorhídrico (concentración del 25%) en un hidromódulo de 20 y una temperatura de 75-85 °C, tenía una masa molecular de 42.000 Da. La celulosa se disolvió a una concentración del 5% en un sistema consistente en hidróxido de sodio al 8%, urea al 5% y 87% de agua a -5°C-0 °C. El precipitado insoluble fue 0%. Se añadió a esto ácido cloroacético (25% de concentración), a una relación molar de unidad de cadena elemental de ácido cloroacético/celulosa de 1,5 :

1. La solución se mantuvo a 25 °C durante 24 horas. El nivel final de alquilación de la celulosa fue del 25%. El tamaño de partícula del microgel fue de 250-300 nm. La solución se diluyó con agua destilada o con agua corriente a una concentración de 0,1 g/L, y se usó para la coagulación de partículas de petróleo suspendidas. La solución tenía un pH = 10.

5 Ejemplo 3.

Se disolvió pectina (5 g), metoxilada en un 15%, con una masa molecular de 20.000 Da, en 1 L de una solución de hidróxido de sodio (2 g/L). Esa solución se valoró con HCl al 0,2% hasta que la solución se puso turbia (pH = 6,0-6,5). Esta suspensión de microgel de quitosano (tamaño de partícula 200-250 nm, 5 g/L de concentración) se usó para la contención de derrames de petróleo bajo el agua.

10 Ejemplo 4.

Se disolvió quitosano (5 g) a un nivel de desacetilación del 95% y una masa molecular de 110.000 Da, en 1 L de ácido clorhídrico 0,1 M. A esa solución se añadió una solución de hidróxido sódico 0,5 M hasta pH = 6,5 - 6,8. A continuación se añadió gota a gota una solución que consistía en 3 g de anhídrido glutárico disueltos en acetona nitrilo (25 mL). El tamaño de partícula de microgel fue 120-160 nm. La mezcla se agitó durante 1 h y después esa solución, a una concentración de 5 g/L, se usó para tratar materiales tejidos a usar en la separación de mezclas de agua/petróleo.

Ejemplo 5.

Se disolvieron 2,5 g de quitosano a 90% de desacetilación y con una masa molecular de 150.000 Da, en 1 L de una solución acuosa al 0,2% de hidróxido de sodio. Esta solución se valoró con una solución acuosa al 0,2% de hidróxido sódico hasta que la solución se puso turbia (pH = 6,0-6,5). Una cantidad calculada de una mezcla que consiste en hidroxisuccinimida, dicitclohexilcarbodiimida y ácido palmítico en 200 mL de diclorometano, se añadió a esa solución. La mezcla se agitó vigorosamente hasta que resultó una emulsión uniforme. El tamaño de partícula de microgel fue de 140-180 nm. Luego, el pH de la mezcla se llevó a 8,5 mediante la introducción de una base orgánica, trietilamina, y se mantuvo durante 1 h. Después se extrajo el clorometano bajo un calentamiento y un mezclado intensos. El depósito formado de dicitclohexilurea se eliminó mediante filtración, y la fase acuosa con una concentración de 2 g/L se usó para la contención de derrames de petróleo bajo el agua. Diluido 10 veces, hasta una concentración de 0,2 g/L, se usó ese material para la coagulación de partículas de petróleo suspendidas en agua.

Ejemplo 6.

Se disolvieron 2,5 g de quitosano, desacetilado en un 98%, masa molecular 80.000 Da, en 1 L de solución acuosa al 0,2% de ácido clorhídrico. Esta solución se valoró con solución de hidróxido de sodio al 0,2% hasta que la solución se puso turbia (pH = 6,0-6,5). A la solución original se añadió una cantidad calculada de una mezcla de isocianuro de ciclohexilo, formaldehído y ácido palmítico en 200 mL de cloroformo. La mezcla se agitó vigorosamente hasta que se formó una emulsión uniforme. El pH de esta mezcla se llevó a 8,5 añadiendo trietilamina, y se mantuvo durante 1 h. El tamaño de partícula de microgel fue 50-70 nm. El cloroformo se extrajo al calentar y agitar intensamente. La fase acuosa se filtró y su concentración se llevó a 20 g/L. La solución resultante se depositó sobre materiales tejidos utilizados para separar mezclas de agua/petróleo.

Ejemplo 7.

Una sal de sodio de carboximetilcelulosa (25 g) con hasta un 40% de sustitución con respecto a grupos carboximetilo aproximadamente y una masa molecular de 55.000 Da, fue disuelta en 1 L de agua. Primeramente se introdujeron 2,5 g de hexametildiamina, luego una solución concentrada de ácido clorhídrico en la solución original hasta que tuvo lugar una reacción a pH ácido = 1-3. La solución de carboximetilcelulosa resultante, de 500-600 nm de tamaño de partícula y 20 g/L de concentración, se depositó sobre materiales tejidos utilizados para separar mezclas de agua/petróleo.

Ejemplo 8.

Se disolvió pectina (5 g), metoxilada en un 6%, con una masa molecular de 65.000 Da, en 1 L de solución de hidróxido de sodio (2 g/L). A esta solución se añadieron 2 g de hidrocloreuro de bencilamina y 200 mg de diisocianopropil piperazina. Cuando estos dos agentes se disolvieron por completo, se introdujeron 3 mL de formalina y la solución se mantuvo durante 2 h, agitada vigorosamente todo el tiempo. Esta solución, con un tamaño de partícula de 300-400 nm y una concentración de 5 g/L, se usó para contener derrames de petróleo bajo el agua. Diluida 50 veces hasta una concentración de 0,1 g/L, esta solución puede usarse para la coagulación de partículas de productos derivados del petróleo suspendidas en agua.

Ejemplos de la aplicación de este método para la separación de mezclas agua/petróleo, usando microgeles de polisacáridos.

Ejemplo 9.

Se empapó una muestra de franela de algodón durante 30 minutos en una solución del microgel, producida como se describe para el Ejemplo 4. La franela de algodón impregnada con la solución de microgel se puso en una malla metálica de orificio grande. Una mezcla de petróleo crudo (1 L) y agua (9 L) era admitida continuamente en un flujo de gravedad al filtro, impregnado con la solución de microgel, de tal manera que el espesor de la capa de líquido sobre el filtro permaneció en el margen de 10-20 cm. El aceite separado de agua se drenó a un tanque separado.

Ejemplo 10.

La solución de microgel, la misma que en el Ejemplo 7, se depositó sobre un material filtrante. El material de algodón no tejido se remojó en la solución de microgel durante 30 minutos, luego se puso en un filtro cerámico con orificios de 1 mm de diámetro. Una mezcla de tolueno (2 L) y agua (8 L) fue admitida en un flujo continuo de gravedad al filtro impregnado con la solución de microgel, de tal manera que la capa de fluido sobre el filtro se mantuvo a 10-20 cm. Después de la separación, el tolueno fue drenado a un tanque separado.

Ejemplo 11.

La solución de microgel preparada como en 6, se usó para depositarla en un tejido de lino. Después de ser remojada en una solución de microgel durante 30 minutos, el tejido se estiró alrededor de un cilindro de metal. Una mezcla de benceno (2 L) y agua (8 L) se admitió en un flujo continuo de gravedad al filtro impregnado con la solución de microgel de tal manera que la capa de líquido sobre el filtro se mantuvo en el margen de 10-20 cm. El benceno separado se vertió en un tanque especial.

Ejemplos para la aplicación del método de contención de derrames de petróleo en agua, usando microgeles de polisacáridos.

Este método se probó en una instalación de laboratorio, consistente en un tubo de plástico de 1 cm de diámetro, que se extiende a través de la parte inferior de un tanque de 10 L de capacidad, lleno de agua. El tubo tenía defectos artificiales imitando discontinuidades en una tubería. Las pruebas se llevaron a cabo bombeando petróleo crudo a través del tubo bajo presión, de modo que algo de petróleo pasara por los defectos al agua. Utilizando una línea flexible en forma de un tubo de caucho reforzado de 1 cm de diámetro, se suministró solución acuosa de microgel de polisacáridos directamente al área del derrame hasta que su concentración en el agua alcanzó un nivel asignado, que fue verificado mediante sondas tomadas con un tomamuestras de líquidos. Los aglomerados de aceite encapsulado flotantes sobre la superficie fueron desnatados con una red de malla fina y se analizaron.

Ejemplo 12.

Una suspensión del microgel, producida como se describe en el Ejemplo 1, se introdujo en flujo continuo en la instalación de laboratorio, en dirección a las gotitas de petróleo flotantes. Cuando su concentración alcanzó 0,1 g/L, las gotitas se quedaron cubiertas con una película de gel. Cuando las gotitas individuales alcanzaron la superficie, se agruparon en grumos, que se separaron por desnatado con una red de malla fina. La cantidad total de suspensión utilizada por 1 L de petróleo crudo ascendió a 120 mL (600 mg recalculados para peso seco).

Ejemplo 13.

Una solución de microgel, producida como en el Ejemplo 5, a una concentración de 2 g/L, fue introducida en flujo continuo en la instalación de laboratorio, en dirección a las gotas flotantes de petróleo. Cuando su concentración alcanzó 0,1 g/L, las gotitas quedaron cubiertas con una película de gel. Cuando las gotas individuales alcanzaron la superficie, se juntaron en grumos densos, de 3-4 cm de diámetro, que se separaron por desnatado con una red de malla fina. La cantidad total de suspensión utilizada para 1 L de petróleo bruto ascendió a 80 mL (2,4 g recalculados para peso seco).

Ejemplo 14.

Una suspensión del microgel producido como se describe en el Ejemplo 3, se introdujo en flujo continuo en la instalación de laboratorio, en dirección a las gotitas flotantes de petróleo. Cuando su concentración alcanzó 0,1 g/L, las gotitas se cubrieron con una película de gel. Cuando las gotitas individuales alcanzaron la superficie, se agruparon en grumos, que se separaron por desnatado con una red de malla fina. Para obtener grumos de una densidad mayor, la superficie del petróleo encapsulado se trató con una solución de ácido clorhídrico al 1%. La cantidad total de suspensión utilizada para 1 L de petróleo crudo ascendió a 100 mL (500 mg recalculados para el peso seco).

Ejemplo 15.

Recuperación de un microgel unido químicamente basado en pectina. El petróleo encapsulado desnatado (Ejemplo 14) se puso en un vidrio de laboratorio separado, luego se introdujo una solución concentrada de hidróxido de sodio (30%) para establecer el pH 8. El gel se desintegró y el sistema se dividió en dos capas separadas: petróleo crudo en la parte superior y solución de microgel de polisacáridos en la parte inferior. Después de esa separación en dos

capas, la solución de microgel se acidificó con ácido clorhídrico al 10%, reduciendo su pH a 3, y se centrifugó para obtener una suspensión de una concentración más alta (5 g/L); esta suspensión se alcalinizó nuevamente con hidróxido sódico y se reutilizó para la contención de un derrame de petróleo. Los resultados producidos por el uso de esta solución fueron similares a los resultados presentados en el Ejemplo 3, en el que se utilizó la pectina original. El número de ciclos de recuperación fue 4-5.

5

Ejemplos para la puesta en funcionamiento del método de coagulación de partículas suspendidas de petróleo y productos derivados de petróleo, utilizando microgeles de polisacáridos.

Ejemplo 16.

El concentrado de microgel original, a una concentración de 50 g/L, producido como en el Ejemplo 2, se diluyó con agua destilada hasta una concentración de 2 g/L. Esta solución de microgel se introdujo en una emulsión de petróleo en agua. La tasa de uso de la solución de microgel fue de 50 mL por litro de emulsión, que corresponde a una concentración de microgel de 0,1 g/L. La cantidad de petróleo en el agua antes de la coagulación fue de 2.000 mg por litro. La cantidad de petróleo en el agua después de la coagulación fue de 29 mg por litro.

10

Ejemplo 17.

La solución de microgel según el Ejemplo 5, siendo su concentración original 2 g/L, se introdujo en una emulsión de petróleo en agua. La tasa de empleo de la solución diluida fue de 100 mL por litro de emulsión, que corresponde a una concentración de microgel de 0,2 g/L. La cantidad de sedimento precipitado inmediatamente fue 0%. La acidez de la solución se ajustó en pH = 8-9 añadiendo solución de NaOH al 5%. La cantidad de petróleo en agua antes de la coagulación fue de 2.000 mg por litro. La cantidad de petróleo en agua después de la coagulación fue de 18 mg por litro.

15

20

Ejemplo 18.

La solución de microgel según el Ejemplo 8, cuya concentración original era 5 g/L, se introdujo en una emulsión de petróleo en agua. La velocidad de uso de la solución diluida fue de 20 mL por litro de emulsión, que corresponde a una concentración final de microgel en la solución de 0,1 g/L. La cantidad del sedimento precipitado inmediatamente fue 0%. La acidez de la solución se ajustó en pH = 3-4 añadiendo solución de HCl al 5%. La cantidad de petróleo en el agua antes de la coagulación fue de 2.000 mg por litro. La cantidad de petróleo en el agua después de la coagulación fue 14 mg por litro.

25

Ejemplo 19.

Recuperación de microgel. Después de coagular 1 L de emulsión que contiene 2.000 mg de petróleo introduciendo una solución de carboximetilcelulosa como en el Ejemplo 16, el sedimento se aisló por filtración a través de un tejido de algodón. La masa del sedimento fue de 20 g. El sedimento se mezcló con 0,5 mL de hexano. Luego se introdujeron 80 mL de una solución consistente en un 9% de hidróxido sódico y un 91% de agua. La mezcla se agitó vigorosamente y se enfrió a -4°C en el curso de 1 hora. Luego la mezcla se calentó a temperatura ambiente y se centrifugó. El petróleo separado se vertió.

30

35

La Tabla 1 muestra una compilación de los datos de los Ejemplos con los microgeles de polisacáridos utilizados.

Tabla 1

Nº	Base	Masa molecular, miles de Da	Tamaño de partícula, nm	Concentración, g/L	Aplicación
1	Quitosano	200	150-200	1	Contención de derrames de petróleo
2	Celulosa microcristalina	42	250-300	0,1	Coagulación de partículas de petróleo en suspensión
3	Pectina	20	200-250	5	Contención de derrames de petróleo
4	Quitosano	110	120-160	5	Tratamiento de filtros
5	Quitosano	150	140-180	0,2	Coagulación de partículas de petróleo en suspensión
				2	Contención de derrames de petróleo
6	Quitosano	80	50-70	20	Tratamiento de filtros
7	Sal sódica de carboximetil-celulosa	55	500-600	20	Tratamiento de filtros
8	Pectina	65	300-400	0,1	Coagulación de partículas de petróleo en suspensión
				5	Contención de derrames de petróleo

REIVINDICACIONES

1. El uso para eliminar del agua partículas suspendidas de petróleo o productos derivados del petróleo, y opcionalmente de iones metálicos, de una solución acuosa de microgeles de polisacáridos que tiene una concentración de microgeles de 0,1 a 20 g/L, en donde se usa la capacidad de los polisacáridos para quedar adsorbidos sobre una superficie de interfase en forma de microgeles, caracterizado porque los microgeles tienen una masa molecular de 20.000-200.000 Da y un tamaño de partícula de 50-600 nm, en donde el pH de la solución se cambia para provocar la formación de aglomerados, consistentes en dichas partículas suspendidas de petróleo o productos derivados del petróleo recubiertas con una película delgada de polisacáridos.
2. El uso mencionado en la reivindicación 1, en donde el microgel de polisacáridos es un microgel basado en quitosano con una masa molecular de 200.000 Da y un tamaño de partícula de 150-200 nm.
3. El uso descrito en la reivindicación 1, en donde el microgel de polisacáridos es un microgel basado en pectina con una masa molecular de 20.000 Da y un tamaño de partícula de 200-250 nm.
4. El uso mencionado en la reivindicación 1, en donde el microgel de polisacáridos es un gel basado en celulosa microcristalina con una masa molecular de 42.000 Da y un tamaño de partícula de 250-300 nm.
5. El uso como se describe en la reivindicación 1, en el que el microgel de polisacáridos es una sal sódica de carboximetilcelulosa con una masa molecular de 55.000 Da y un tamaño de partícula de 500-600 nm.
6. Un método para la purificación de agua contaminada con partículas suspendidas de petróleo o productos derivados de petróleo, y opcionalmente iones metálicos, comprendiendo dicho método:
- introducir en dicha agua un agente de coagulación consistente en una solución acuosa de microgeles de polisacáridos con una masa molecular de 20.000-200.000 Da y un tamaño de partícula de 50-600 nm, teniendo dicha solución una concentración de microgeles no inferior a 0,1 g/L, de forma que después de este tratamiento dichas partículas suspendidas de petróleo o productos derivados del petróleo quedan recubiertas con una película delgada de polisacáridos;
 - cambiar el pH de la solución para provocar la formación de aglomerados, que consisten en dichas partículas en suspensión de petróleo o productos derivados del petróleo recubiertas con dicha película delgada de polisacáridos.
7. Un método según la reivindicación 6, en el que la coagulación se lleva a cabo en un flujo de líquido, cuando la solución de microgel del polisacárido es introducida en el tubo en el que está circulando el agua contaminada.
8. Un método según la reivindicación 6, en el que la coagulación se lleva a cabo en tanques cerrados durante 2-10 horas, usando constantemente una agitación suave.