

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 228**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/68 (2006.01)

C02F 101/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2013 PCT/IB2013/061359**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102736**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2013 E 13828878 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2938574**

54 Título: **Proceso para retirar compuestos hidrocarbonados de una masa de agua por medio de permeación selectiva, y aparato correspondiente**

30 Prioridad:

28.12.2012 IT MI20122254

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

14.02.2019

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**RUBERTELLI, FRANCESCA y
CONTE, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 700 228 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

Proceso para retirar compuestos hidrocarbonados de una masa de agua por medio de permeación selectiva, y aparato correspondiente

5 La presente invención se refiere a un proceso para la retirada de compuestos hidrocarbonados de una masa de agua por medio de permeación selectiva, y el aparato correspondiente.

Los crecientes episodios de contaminación, en particular de sistemas de agua, derivados del vertido de compuestos hidrocarbonados en el entorno, en particular de petróleo durante las operaciones de extracción, transporte y almacenamiento del mismo, han hecho que la necesidad controlar estas operaciones de forma más efectiva y desarrollar tecnologías para la recuperación del petróleo derramado, sea extremadamente urgente.

10 Los métodos de tipo mecánico usados más comúnmente adoptan sistemas de contención de petróleo en áreas restringidas (por ejemplo, las denominadas barreras de contención flotantes) y sistemas de succión asociados posiblemente con sistemas de absorción (por ejemplo, los denominados, colectores). También se usan sistemas de separación de petróleo/agua basados en la gravedad (véase, por ejemplo, la patente US 3,784,010), asociada con dispositivos de bombeo.

15 También se han ideado sistemas del tipo físico-químico, que están basados en el uso de agentes solidificantes, agentes gelificantes, agentes desmenuzantes, agentes dispersantes, agentes absorbentes, sistemas de filtración y similares. Los agentes solidificantes/gelificantes consisten por lo general en sustancias que reaccionan con el petróleo para formar una masa sólida que flota sobre el agua. Con el fin de obtener una buena recuperación, es necesario, sin embargo, usar grandes cantidades de agente solidificante/gelificante. Los agentes desmenuzantes son por lo
20 general tensioactivos del tipo hidrófilo que tienden a romper la emulsión con el fin de separar las dos fases de petróleo-agua. Los agentes dispersantes tienen aproximadamente la misma solubilidad en las dos fases y, por tanto, permiten al petróleo dispersarse en agua en forma de gotitas. Los agentes limpiadores son capaces de eliminar las sustancias oleosas de superficies sólidas gracias a sus propiedades detergentes.

25 En lo que se refiere al uso de materiales absorbentes, estos facilitan el paso de petróleo de la fase líquida a la fase sólida por medio de absorción, permitiendo una fácil recuperación del producto contaminado. Se han desarrollado diferentes materiales con propiedades absorbentes, caracterizados por una alta porosidad e hidrofobicidad, tales como aerogeles de SiO₂ hidrofobizados, zeolitas hidrofobizadas con procesos de eliminación de aluminio o con el uso de agentes de sillación, organo-arcillas, perlita expandida, grafito, polipropileno, poliuretano (véase, por ejemplo, el artículo de M.O. Adebajo *et al.*, *J. of Porous Materials*, 10 (2003) 159-170).

30 La patente US 5,725,805 describe un material absorbente compuesto de una organo-arcilla (arcilla modificada con compuestos orgánicos que tiene un grupo de unión de tipo amonio cuaternario) capaz de solidificar petróleo a temperaturas muy bajas, a diferencia de las organo-arcillas tradicionales que funcionan a temperaturas mayores de 20°C. Esta característica permite el uso del agente floculante en entornos fríos, por ejemplo, en climas árticos. Un tratamiento de superficie de arcilla con compuestos adecuados insolubles en agua también posibilita que se mejoren
35 sus propiedades de flotación.

La patente GB 1,096,420 describe la síntesis de un material absorbente que consiste en gránulos de perlita expandida revestida con una fina película de silicio. Con respecto a la perlita sin tratar, este material tratado muestra una absorción selectiva de petróleo y no muestra liberación en entorno acuoso, también durante largos períodos de tiempo.

40 La solicitud de patente WO 2008/045433 describe un método de síntesis de un material absorbente que consiste en una membrana porosa superhidrófoba compuesta de "nanoalambres" de tipo inorgánico, tales como óxido de manganeso, modificado en la superficie con una delgada película de compuesto hidrófobo, tal como polidimetilsiloxano. La película permite transformar la superficie del material de hidrófila a superhidrófoba, con un ángulo de contacto de hasta 170°. La película puede separarse con un tratamiento térmico de la membrana que vuelve a tener carácter hidrófilo. El material puede usarse, entre otras cosas, para la purificación de un fluido contaminado
45 por productos orgánicos, que se retiran por adsorción sobre parte del propio material.

En la solicitud de patente FR 2,552,133 se propone un sistema de filtración de agua con descarga, que comprende una barrera flotante capaz de filtrar agua contaminada por compuestos hidrocarbonados: un cartucho de filtro permite el paso de agua y retiene la fase orgánica por absorción.

50 También se conocen en la bibliografía sistemas de filtración de combustible, en particular de gasóleo, para la retirada de residuos acuosos de la mezcla dirigida al inyector. La separación de las dos fases tiene lugar por permeación del gasóleo a través de un filtro repelente al agua (véanse, por ejemplo, las patentes GB 2,138,693, US 2008/0105629, EP 0 821 989).

55 Con el fin de separar una fase acuosa de una fase hidrocarbonada, también pueden usarse filtros coalescentes, tanto para la retirada de residuos de agua de combustibles (véase, por ejemplo, la patente EP 0 257 265) como para la descontaminación de masas de agua (véase, por ejemplo, la patente GB 2,418,374). Los filtros coalescentes son particularmente efectivos cuando la separación debe efectuarse sobre emulsiones. Estos filtros están formados por

superficies de fibras/onduladas que capturan la fase emulsionada (agua o gasóleo) y la fuerzan a aglomerarse en gotas cuyas dimensiones aumentan a medida que pasan a través del filtro. Debido a la diferente densidad con respecto al fluido predominante, las dos fases pueden separarse por gravedad. En el caso de la purificación de combustible, el agua se separa en un depósito de recogida en la salida del filtro. En presencia de agua contaminada por sustancias orgánicas, tales como compuestos hidrocarbonados, la fase orgánica es llevada a la forma de gotas que no pasan a través del filtro, sino que son retenidas en contracorriente sobre la superficie de la masa de agua.

La solicitud de patente CA 2 227 520 A1 describe un material compuesto que consiste en partículas de polietileno (PE) y polipropileno (PP) sinterizadas con politetrafluoretileno (PTFE), que ejerce la función de modificador de la tensión interfacial. Este material puede usarse para la producción de filtros que van a usarse para la retirada de compuestos hidrocarbonados de agua. Estos filtros, de hecho, permitirían permear los compuestos hidrocarbonados de forma selectiva, permitiendo así separar los mismos de la fase acuosa. El uso de polvos de materiales poliméricos sinterizados, sin embargo, otorga a estos filtros una mala resistencia a la tensión mecánica y al ataque físico-químico en la parte de los componentes presente en el petróleo. Otros ejemplos de sistemas conocidos de la técnica anterior pueden encontrarse en las patentes JP10244254 y CA2227520.

El solicitante ha observado que, para la retirada de compuestos hidrocarbonados de una masa de agua, después de, por ejemplo, un derrame de petróleo en mares, ríos, lagos y similares, los métodos mecánicos estudiados hasta ahora son sustancialmente ineficaces y costosos, en particular en condiciones extremas, por ejemplo, malas condiciones meteorológicas, turbulencias, etc. Estos métodos, además, requieren en cualquier caso una subsiguiente etapa de tratamiento/purificación con el fin de descontaminar el agua y recuperar el petróleo derramado. Además, los sistemas de separación de petróleo/agua basados en la gravedad, es decir, en la diferencia de densidad de las dos fases, tienen la desventaja de requerir grandes volúmenes y/o largos tiempos de separación.

Colectores de nueva generación (desarrollados por ejemplo por Elastec/American Marine) asocian la succión con el uso de materiales hidrófobos (discos/tambores) que tienen una elevada rugosidad, capaces de absorber de forma selectiva la fase orgánica, obteniendo tasas de recuperación de hasta 10^6 l/h y eficiencias de recuperación mayores de 90%. Sin embargo, estos sistemas se usan generalmente en áreas fácilmente accesibles, requieren mantenimiento frecuente y control continuo por el operador, consumen energía para la rotación continua de los discos absorbentes y tienen una eficiencia reducida con compuestos hidrocarbonados de baja viscosidad (V. Broje *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* 40(24) (2006), 7914-7918).

Por otro lado, los métodos físico-químicos requieren el uso de elevadas cantidades de productos químicos y no permiten recuperar el petróleo como tal. Además, en lugar de una limpieza de la fase acuosa, estos métodos causan una dispersión de la fase hidrocarbonada en el agua.

Con respecto al uso de materiales que absorben la fase hidrocarbonada, el proceso de separación del petróleo derramado no puede efectuarse evidentemente de forma continua, y los materiales absorbentes usados deben tratarse entonces adecuadamente con el fin de recuperar el petróleo. Adicionalmente, la aplicación de estos materiales absorbentes está intrínsecamente limitada en su eficacia puesto que el material tiene una capacidad de absorción limitada.

El uso de sistemas de filtración selectivos, por el contrario, permite que el proceso se efectúe continuamente, en el que la separación de las fases tiene lugar en asociación con la recogida directa del permeado. La aplicación de los filtros coalescentes en la descontaminación de masas de agua es útil principalmente cuando dos fases forman una emulsión y el volumen a tratar es limitado (como, por ejemplo, en el caso del tratamiento de aguas residuales), mientras que este no es muy adecuado para la retirada y recuperación de productos del petróleo derramados en grandes cantidades sobre ingentes volúmenes de agua. Estos métodos, de hecho, se usan solo prácticamente en la industria del automóvil en el caso de mezclas en las que la fase acuosa es principalmente minoritaria con respecto a la fase hidrocarbonada. De igual modo, los sistemas de filtración de combustible basados en el uso de soportes porosos hidrófobos se usan para la retirada de residuos acuosos de la mezcla.

El solicitante ha encontrado ahora un proceso para la retirada de compuestos hidrocarbonados de una masa de agua en el que los compuestos hidrocarbonados se separan de la fase acuosa por medio de una permeación selectiva a través de un filtro poroso sinterizado sometido a tratamiento de superficie con al menos un producto hidrófobo, para así recoger los compuestos hidrocarbonados y retirar los mismos del agua sin usar otros productos químicos capaces de absorber compuestos hidrocarbonados. Esto permite rehabilitar la masa de agua, recuperando al mismo tiempo los compuestos hidrocarbonados derramados de un modo limpio y sustancialmente continuo.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere por tanto a un proceso para la retirada de compuestos hidrocarbonados de una masa de agua, tal como se especifica en la reivindicación 1.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un aparato para retirar compuestos hidrocarbonados de una masa de agua, tal como se especifica en la reivindicación 11.

En lo que respecta al filtro, este consiste en una aleación de metal sinterizado, en particular acero, acero inoxidable o aleaciones de níquel conocidas con la marca de Hastelloy™. Los filtros sinterizados realizados de aleación metálica son bien conocidos en la técnica y se usan en diversos campos industriales gracias a sus características de alta

resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, presión y temperaturas elevadas, y también a bruscas variaciones en las mismas. Estos se producen generalmente llenando un molde con un metal en forma de partículas que tienen dimensiones predeterminadas, seguido por sinterización a alta temperatura (generalmente ligeramente menor que el punto de fusión del metal) en una atmósfera controlada, para así obtener una estructura porosa que tiene excelentes propiedades mecánicas. La atmósfera controlada consiste generalmente en gases endotérmicos, por ejemplo, aquellos que se derivan de un proceso de combustión parcial, que consisten principalmente en hidrógeno, nitrógeno y CO. La presencia de hidrógeno y/o CO protege el producto final de la oxidación durante la fase de sinterización.

El diámetro promedio de poro del material sinterizado varía de 10 a 150 μm (μm = micrómetros).

Con el fin de hacer el filtro realizado en un material sinterizado permeable a compuestos hidrocarbonados y sustancialmente impermeable al agua, se trata la superficie con al menos un producto hidrófobo. El producto hidrófobo es generalmente un producto orgánico del tipo hidrocarbonado, posiblemente al menos parcialmente fluorado, o un producto de silicio. El producto hidrófobo está seleccionado preferiblemente de: compuestos hidrocarbonados de alto peso molecular, preferiblemente sustituidos con grupos funcionales capaces de interactuar con el material que forma el filtro (por ejemplo, ácidos grasos o tioles que tienen al menos 12 átomos de carbono), poliolefinas; poliestirenos; poli(acrilatos de alquilo); poli(metacrilatos de alquilo); silanos que tienen al menos un grupo alquilo o fluoroalquilo; polisiloxanos (por ejemplo, polidimetilsiloxano).

En una forma de realización particularmente preferida, el filtro está compuesto de una aleación de metal sinterizado, en particular acero, acero inoxidable o aleaciones de níquel conocidas con la marca Hastelloy™, con tratamiento de superficie con al menos un polisiloxano, en particular polidimetilsiloxano.

El producto hidrófobo es depositado preferiblemente sobre la superficie del filtro usando soluciones que contienen el agente hidrofobizante, por ejemplo, por medio de pulverización o inmersiones repetidas, o por deposición en fase vapor. Incluso más preferiblemente, se adopta una técnica de deposición en fase vapor, usando productos hidrófobos que tienen una temperatura de evaporación relativamente baja (generalmente no mayor de 300°C), que son calentados para que evaporen el producto, o alguno de sus componentes (J. Yuan *et al. Nature Nanotech.* 3 (2008) 332-336). El producto hidrófobo es depositado sobre la superficie del filtro en pequeñas cantidades, que en cualquier caso son suficientes para obtener el efecto hidrofobizante deseado, sin requerir un complejo tratamiento.

Es importante apreciar que el tratamiento de superficie del filtro con al menos un producto hidrófobo permite usar filtros sinterizados en una amplia gama de tamaño de poro, generalmente hasta 200 μm , para aumentar el flujo de petróleo retirado y, por consiguiente, la eficiencia del proceso de retirada. Sin tratamiento de superficie, sería prácticamente imposible usar filtros con porosidades suficientemente altas sin comprometer la selectividad de permeación de los compuestos hidrocarbonados con respecto al agua.

Entre la superficie exterior del filtro, en contacto con los compuestos hidrocarbonados a retirar, y la superficie interior del filtro, se aplica preferiblemente una diferencia de presión (Δp) menor de 10 kPa (100 mbar), preferiblemente menor de 2 kPa (20 mbar). En una forma de realización preferida, dicha diferencia de presión aplicada es sustancialmente nula. El solicitante ha encontrado de hecho que la aplicación de una diferencia de presión entre dichas superficies a través de las cuales tiene lugar la permeación selectiva de compuestos hidrocarbonados, con el fin de aumentar el flujo de los mismos a través del filtro y, por consiguiente, la eficiencia del proceso, puede causar una reducción consistente en la selectividad y, por tanto, el proceso no permite obtener una separación efectiva de los compuestos hidrocarbonados del agua, que tiende a permear junto con los mismos compuestos hidrocarbonados. Los valores de Δp máximos indicados antes son indicativos y dependen principalmente del tipo de filtro usado y del diámetro promedio de poro del mismo, el tipo y viscosidad del producto hidrocarbonado a retirar, la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso.

De acuerdo con la invención, el filtro realizado en material sinterizado tiene una estructura hueca, por ejemplo, una estructura cilíndrica hueca cerrada en un extremo, que define un espacio interno en el que los compuestos hidrocarbonados permeados a través del filtro son recogidos, y desde el cual los mismos son retirados. De forma alternativa, el filtro realizado en material sinterizado es insertado como una ventana filtrante en una estructura hueca que permite que los compuestos hidrocarbonados permeen en el interior de dicha estructura para ser recogidos.

La retirada de los compuestos hidrocarbonados es efectuada por medio de un dispositivo de succión, por ejemplo, una bomba, de forma discontinua o, preferiblemente, continua.

El solicitante ha encontrado que el flujo específico a través del filtro de acuerdo con la presente invención puede sufrir una cierta disminución con el tiempo, probablemente debido al bloqueo progresivo de los poros presentes en el material filtrante. Este efecto es particularmente significativo cuando la fase hidrocarbonada debe separarse de agua de mar. Con el fin de restablecer rápidamente el flujo inicial, el proceso de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente una fase de lavado del filtro después de un cierto tiempo de uso. Esta fase puede efectuarse por lavado a contracorriente con un disolvente orgánico adecuado para disolver los compuestos hidrocarbonados. El disolvente es introducido, por tanto, en el filtro y forzado a fluir a su través desde el interior al exterior. Para facilitar esta fase puede aplicarse generalmente una presión a contracorriente mayor de 100 kPa (1 bar), más preferiblemente mayor de 150 kPa (1,5 bar).

La presente invención se ilustra ahora con más detalle con referencia particular a las siguientes figuras, en las que:

Las Figuras 1 y 2 son microfotografías SEM de la superficie del filtro que tiene un tamaño promedio de poro igual a 15 μm (Ejemplo 4), antes (Figura 1) y después (Figura 2) de tratamiento con polidimetilsiloxano (PDMS);

5 La Figura 3 es una representación esquemática de un dispositivo usado para efectuar muchos de los ejemplos proporcionados a continuación, en el que se mide el caudal de petróleo retirado y luego se vuelve a introducir en el depósito en el que está presente la masa de agua;

La Figura 4 es una representación esquemática de un aparato para la retirada de compuestos hidrocarbonados de una masa de agua de acuerdo con la presente invención;

10 La Figura 5 indica los datos de flujo específico con el tiempo determinados de acuerdo con el Ejemplo 9, antes y después de un lavado en contracorriente.

Con referencia a la Figura 3, el dispositivo comprende un depósito (1) en el que hay un volumen de agua (2) y petróleo (3). Este último, que tiene una densidad menor que el agua, tiende a estratificarse encima del volumen de agua (2). En el depósito (1) hay sumergido un filtro (4) realizado en acero sinterizado, que tiene la forma de un cilindro hueco cerrado en la parte inferior. En el interior de dicho filtro (4) está insertada una primera tubería (5) conectada a una bomba (6), que permite succionar el petróleo que permea a través de las paredes del filtro (4). La bomba (6) está a su vez conectada por medio de una segunda tubería (7) al depósito (1), con el fin de permitir la reentrada del petróleo en el depósito (1). A lo largo de la tubería (5) está presente un caudalímetro (8) que mide el volumen de petróleo retirado por medio del proceso de permeación a través del filtro (4). La primera tubería (5) está equipada con una válvula (9) para regular el flujo de entrada del petróleo recuperado.

20 Con referencia a la Figura 4, esta representa esquemáticamente una posible forma de realización del aparato para retirar compuestos hidrocarbonados de acuerdo con la presente invención. Este aparato (20) comprende una pluralidad de dispositivos filtrantes (21), teniendo cada uno con un elemento filtrante (22) insertado en una estructura hueca (23) adecuada para recibir la fase hidrocarbonada que permea a través del elemento filtrante (22). Cada estructura hueca (23) puede estar equipada posiblemente con dispositivos flotantes (no representados en la Figura 4) que permiten que dicha estructura flote sobre la masa de agua (24) con una línea de flotación en correspondencia con el elemento filtrante (22), para permitir la permeación de los compuestos hidrocarbonados (25) presentes sobre la superficie de la masa de agua (24). Cada estructura hueca (23) está conectada por medio de conductos adecuados a una bomba (26), que descarga el permeado recogido en un depósito de recogida (27), desde el cual pueden recuperarse los compuestos hidrocarbonados.

30 Los siguientes ejemplos se proporcionan con fines meramente ilustrativos de la presente invención y no se considerarán como limitantes del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO 1

35 Se instaló un filtro sinterizado Swagelok, Número de pieza SS-4F-K4-60, con un diámetro externo = 1,25 cm, altura = 2 cm, realizado en acero AISI 316, diámetro promedio de poros = 60 μm , en un dispositivo de acuerdo con la Figura 3. El filtro se usó tal como se obtuvo del suministrador, sin tratamiento de limpieza posterior además del efectuado por el fabricante de acuerdo con el protocolo normalizado de limpieza y envasado SC-10 de Swagelok.

Antes de la instalación, el filtro se realizó un tratamiento de superficie con polidimetilsiloxano (PDMS) como sigue.

40 La base y el agente reticulante, que formaba el producto del kit de elastómero de silicona Sylgard® 184 (Dow Corning), se mezclaron en una proporción de 10:1 en volumen y se dejaron reaccionar a 70°C durante aproximadamente una hora, para obtener el PDMS como un sólido gomoso. Este se granuló entonces con una cuchilla con el fin de obtener partículas de forma irregular con una distribución de tamaño de partículas como se indica en la Tabla 1 siguiente:

TABLA 1

Diámetro de partículas (mm)	Cantidad de partículas (% en peso)
> 4	81
4 – 2,8	17
2,8 – 2,36	1
< 2,36	1

45 El tratamiento de hidrofobización se efectuó insertando el filtro en un horno tipo mufla en el que se colocó un recipiente, cerrado por una tapa con un orificio, se llenó con PDMS preparado como se ha descrito antes. La mufla se calentó a 250°C durante 30 minutos.

ES 2 700 228 T3

5 Se introdujo en el depósito del dispositivo de acuerdo con la Figura 3 agua desmineralizada (conductividad = 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C) y gasóleo (densidad = 0,84 g/ml a 20°C, viscosidad = 4,4 cP a 20°C). La superficie exterior del filtro sumergido está en contacto con gasóleo y agua en una proporción 50:50. El flujo específico de gasóleo succionado por la bomba (6) se midió con el tiempo, por medio del caudalímetro (8). Se determinó el contenido de agua (método de Karl Fischer) en muestras del gasóleo retirado, recogidas en tiempos diferentes. Los resultados se indican en la Tabla 2.

TABLA 2
(diámetro de poro 60 μm)

Tiempo (min)	Flujo específico (l/h·m ²)	Contenido de H ₂ O (% en peso)
6	280	n.d.
12	261	n.d.
22	245	< 0,5
63	297	n.d.
69	271	n.d.
75	320	< 0,5

n.d. = no determinado

10 De los datos anteriores, puede apreciarse que el tratamiento del filtro sinterizado permite una permeación selectiva del gasóleo a partir de una mezcla de agua/gasóleo, que es sustancialmente constante con el tiempo.

EJEMPLO 2

15 Se instaló en el mismo dispositivo de acuerdo con la Figura 3 un filtro sinterizado Swagelok, Número de pieza SS-4F-K4-90, con un diámetro externo = 1,25 cm, altura = 2 cm, realizado en acero AISI 316, diámetro promedio de poros = 90 μm . El filtro se sometió a tratamiento de hidrofobización con PDMS como se describe en el Ejemplo 1 (aumento de peso +84 $\mu\text{g}/\text{g}$, expresado como un aumento en peso del filtro frente al tratamiento de hidrofobización, en microgramos por gramo de filtro).

20 La prueba de permeación se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, salvo por el hecho de que en lugar de gasóleo, se usó petróleo del Sur de Louisiana (densidad = 0,86 g/ml a 20°C, viscosidad = 12,3 cP a 20°C), con una superficie exterior del filtro sumergido en contacto con petróleo y agua en una proporción de 54:46. Los resultados se indican en la Tabla 3.

TABLA 3
(diámetro de poro 90 μm)

Tiempo (min)	Flujo específico (l/h·m ²)	Contenido de H ₂ O (% en peso)
11	75	--
17	120	< 0,5
23	116	--
270	116	< 0,5

25 De los datos anteriores, puede apreciarse que el tratamiento del filtro sinterizado permite una permeación selectiva del petróleo de una mezcla de agua/petróleo, que es sustancialmente constante con el tiempo.

EJEMPLO 3

30 Se repitió el Ejemplo 2 con el mismo filtro con un diámetro promedio de poro = 90 μm , previamente tratado con PDMS, y el mismo petróleo del sur de Louisiana. En lugar de agua desmineralizada se usó agua de mar (conductividad = 49 mS/cm a 20°C). La superficie exterior del filtro sumergido se expuso al petróleo y agua en una proporción de 54:46.

El flujo específico del petróleo succionado por la bomba (6) se midió con el tiempo, por medio de un caudalímetro (8). Se determinó el contenido de agua (método de Karl Fischer) en muestras de petróleo retirado, recogidas en tiempos diferentes. Los resultados se indican en la Tabla 4.

TABLA 4
(diámetro de poro 90 μm)

Tiempo (min)	Flujo específico (l/h·m ²)	Contenido de H ₂ O (% en peso)
11	93	--
17	124	< 0,5
83	69	< 0,5

En este ejemplo, comparado con el Ejemplo 2, puede apreciarse que el uso de agua de mar, en sustitución de agua desmineralizada, no causó variaciones significativas en la permeabilidad y selectividad del material filtrante.

EJEMPLO 4

- 5 Se evaluó la influencia de la diferencia de presión (Δp) entre la pared exterior y la pared interior del filtro, usando el mismo dispositivo de medida que en los ejemplos anteriores. Para las medidas se usaron agua de pozo (conductividad = 90 mS/cm a 20°C) y petróleo del yacimiento de Tresauro (densidad 0,91 g/ml a 20°C, viscosidad 119 cP a 20°C).

10 El flujo específico del petróleo retirado se midió a valores crecientes de Δp , usando un sistema neumático para generar la diferencia de presión. Se usaron filtros del mismo tipo indicado en el Ejemplo 1, con dimensiones promedio de tamaño de poro iguales a 15 μm , 60 μm y 90 μm , previamente tratados con PDMS de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La superficie exterior del filtro sumergido se expuso a petróleo y agua en una proporción de 50:50 para los filtros de 60 y 90 μm , y en una proporción de 60:40 para el filtro de 15 μm .

15 Las Figuras 1 y 2 adjuntas con la presente invención muestran dos imágenes SEM relativas a la superficie del filtro que tiene un tamaño promedio de poro igual a 15 μm , tomadas antes del tratamiento con PDMS (Figura 1) y después del tratamiento (Figura 2). Al comparar estas imágenes, no se observa diferencia entre la superficie antes y después del tratamiento con PDMS. El espectro de fotoemisión (XPS) del filtro tratado con PDMS, sin embargo, muestra un aumento significativo de la señal relativa a silicio y oxígeno, elementos de los cuales está compuesto el PDMS, con respecto al filtro no tratado.

20 Los valores de flujo específico estaban indicados si el petróleo permeado tiene un contenido en agua menor de un 5% en peso (método de Karl-Fisher).

Los resultados se indican en la Tabla 5.

TABLA 5

Filtro 15 μm		Filtro 60 μm		Filtro 90 μm	
Δp , kPa (mbar)	Flujo específico (l/h·m ²)	Δp , kPa (mbar)	Flujo específico (l/h·m ²)	Δp , kPa (mbar)	Flujo específico (l/h·m ²)
0,3 (3)	< 1	0,2 (2)	33	0,2 (2)	131
0,6 (6)	< 1	0,4 (4)	73	0,5 (5)	436
1,5 (15)	1	0,6 (6)	85	0,6 (6)	--
2,0 (20)	2	0,9 (9)	121	0,9 (9)	--
2,5 (25)	5	1,2 (12)	109	--	--
3,0 (30)	2	1,5 (15)	97	--	--
--	--	1,8 (18)	121	--	--
--	--	2,1 (21)	--	--	--

EJEMPLO 5

- 25 Se instaló en el mismo dispositivo de acuerdo con la Figura 3 un filtro sinterizado GKN Sinter Metals, Código de artículo 9461, con un diámetro externo = 2,54 cm, altura = 5,6 cm, realizado en acero AISI 316, con un diámetro promedio de poro igual a 50 μm . El filtro se sometió a tratamiento de hidrofobización con PDMS como se describe en el Ejemplo 1, salvo por el hecho de que el tratamiento se prolongó durante 2 horas.

30 La prueba de permeación se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, usando el mismo tipo de agua y gasóleo, con una superficie exterior del filtro sumergido en contacto con gasóleo y agua en una proporción de 40:60. Se midió el flujo específico de gasóleo succionado por la bomba (6) con el tiempo, por medio del caudalímetro (8). Los resultados se indican en la Tabla 6.

TABLA 6

ES 2 700 228 T3

(diámetro de poro 50 μm)

Tiempo (horas)	Flujo específico (l/h·m ²)
0	301
3	327
6	298
24	282
31	265
47	258
55	250
78	274
101	269
191	213
217	213
246	216
263	199

5 No se observaron en ningún momento contenidos de agua en el gasóleo recuperado mayores de un 5% en peso. A partir de esta indicación, puede observarse la elevada estabilidad de los rendimientos del filtro sinterizado con el tiempo.

EJEMPLO 6

10 Se instaló en el mismo dispositivo de acuerdo con la Figura 3 un filtro sinterizado GKN Sinter Metals, Código de artículo 9461, con un diámetro externo = 2,54 cm, altura = 5,6 cm, realizado en acero AISI 316, con un diámetro promedio de poro igual a 100 μm . El filtro se sometió a tratamiento de hidrofobización con PDMS como se describe en el Ejemplo 1, salvo por el hecho de que el tratamiento se prolongó durante 2 horas.

La prueba de permeación se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, usando el mismo tipo de agua y gasóleo, con una superficie exterior del filtro sumergido en contacto con gasóleo y agua en una proporción de 40:60. Se midió el flujo específico de gasóleo succionado por la bomba (6) con el tiempo, por medio del caudalímetro (8). Los resultados se indican en la Tabla 7.

15

TABLA 7

(diámetro de poro 100 μm)

Tiempo (horas)	Flujo específico (l/h·m ²)
0	728
1	716
5	728
6	728
23	663
30	663
47	718
71	618
78	644
143	635
145	651
176	654
177	539

Tiempo (horas)	Flujo específico (l/h·m ²)
182	594
200	532
205	576
206	532
224	509
254	559

5 No se observaron en ningún momento contenidos de agua en el gasóleo recuperado mayores de un 5% en peso. A partir de esta indicación, con un diámetro promedio de poro mayor con respecto al Ejemplo 5, puede observarse la elevada estabilidad de los rendimientos del filtro sinterizado con el tiempo, con un aumento significativo en el flujo específico.

EJEMPLO 7 (no de acuerdo con la invención)

Se llevaron a cabo pruebas de permeación en filtros de vidrio, usando:

un filtro Gooch (fabricante Duran Group, porosidad 4, Código 25 852 24) realizado en vidrio sinterizado, con un diámetro de poro nominal máximo de 10-16 µm;

10 un filtro Gooch (fabricante Duran Group, porosidad 4, Código 25 852 21) realizado en vidrio sinterizado, con un diámetro de poro nominal máximo de 100-160 µm.

Los filtros se usaron tal como se recibieron del suministrador, sin lavado preliminar.

El tratamiento hidrofobizante con PDMS se efectuó como se describe en el Ejemplo 1.

15 Para la prueba de permeación, el filtro Gooch, con una forma de un vaso con las paredes acampanadas no filtrantes y una base filtrante, se inclinó 45° y la mezcla de compuesto hidrocarbonado/agua se vertió en la parte superior del filtro, de modo que se obtiene un contacto de la base filtrante con ambas fases. El permeado se recogió de la parte inferior del filtro y se sometió a análisis. Las pruebas se efectuaron con el mismo tipo de agua y gasóleo del Ejemplo 1.

20 A partir de estas pruebas puede observarse una elevada selectividad de los filtros de vidrio sinterizado tratados, como en ambos ejemplos, la permeación del gasóleo solo se apreció sin separación de fases del permeado. En esta configuración no fue posible medir el flujo específico, sin embargo, se observó un aumento en el flujo con un aumento en el diámetro promedio de poro.

EJEMPLO 8 (comparativo)

25 Se repitió el Ejemplo 7 bajo las mismas condiciones y con los mismos materiales, salvo por el hecho de que los filtros de vidrio sinterizado no se sometieron a tratamiento hidrofobizante. Se observó que estos filtros son selectivos con respecto a la permeación de agua, es decir, se observó permeación a través de los filtros de la fase acuosa sola, sin separación de fase alguna en el permeado. También en este caso, el flujo aumenta con un aumento en el diámetro promedio de poro.

EJEMPLO 9

30 Se instaló un filtro sinterizado GKN Sinter Metals, Código de artículo 9461, con un diámetro exterior = 2,54 cm, altura = 5,6 cm, realizado en acero AISI 316, con un tamaño promedio de poro igual a 100 µm, en el mismo dispositivo de acuerdo con la Figura 3. El filtro se sometió a tratamiento hidrofobizante con PDMS como se describe en el Ejemplo 1, salvo por el hecho de que el tratamiento se prolongó durante 2 horas.

35 Se introdujo agua de mar en el depósito del dispositivo (conductividad = 49 mS/cm a 20°C) y petróleo de Green Canyon (densidad = 0,88 g/ml a 20°C, viscosidad = 15 cP a 20°C). La superficie exterior del filtro sumergido se expone a petróleo y agua en una proporción de 41-59. Se midió el flujo específico del petróleo succionado por la bomba (6) con el tiempo, por medio del caudalímetro (8). El contenido en agua (método de Karl Fischer) se determinó en muestras de petróleo retirado, recogidas en diferentes tiempos. Los resultados están indicados en el gráfico de la Figura 5 (símbolos ▲). Se determinó en todas las muestras un contenido en agua menor que 0,5% en peso.

40 Después de esta primera prueba, el filtro se sometió a lavado en contracorriente con n-hexano a temperatura ambiente, con una presión de lavado en contracorriente de 160 kPa (1,6 bar) durante un tiempo de aproximadamente 45 minutos. Esto permitió volver a establecer la velocidad de permeación observada al comienzo de la primera prueba, como se ilustra por los datos indicados en la Figura 5 (símbolos ■).

A partir de esta prueba, puede apreciarse que, en el caso de una reducción en el flujo de permeación de petróleo con el tiempo, un lavado, preferiblemente un lavado a contracorriente, permite volver a establecer los rendimientos iniciales.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para retirar compuestos hidrocarbonados de una forma sustancialmente continua de una masa de agua, que comprende:
- 5 sumergir en dicha masa de agua al menos un filtro que tiene una estructura hueca o insertado como una ventana filtrante en una estructura hueca, estando realizado dicho filtro de aleación de metal poroso sinterizado con un diámetro promedio de poro que varía de 10 a 150 μm , y sometido a un tratamiento de superficie con al menos un producto hidrófobo;
- 10 mantener los compuestos hidrocarbonados en contacto con una superficie exterior de dicho al menos un filtro con el fin de permitir la permeación selectiva de los compuestos hidrocarbonados a través de dicho al menos un filtro desde dicha superficie exterior a una superficie interior del filtro; donde, entre la superficie exterior del filtro, en contacto con los compuestos hidrocarbonados a retirar, y la superficie interior del filtro, hay una diferencia de presión (Δp) menor de 10 kPa (100 mbar);
- retirar la fase hidrocarbonada permeada a través de dicho al menos un filtro por medio de un dispositivo de succión.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, donde dicha aleación de metal sinterizado es acero, acero inoxidable o aleaciones de níquel.
3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho al menos un producto hidrófobo es un producto orgánico del tipo hidrocarbonado, posiblemente al menos parcialmente fluorado, o un producto de silicio.
- 20 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho al menos un producto hidrófobo está seleccionado de: compuestos hidrocarbonados de alto peso molecular, preferiblemente sustituidos con grupos funcionales capaces de interactuar con el material que forma el filtro; poliolefinas; poliestirenos; poli(acrilatos de alquilo); poli(metacrilatos de alquilo); silanos que tienen al menos un grupo alquilo o fluoroalquilo; polisiloxanos.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde, entre la superficie exterior del filtro, en contacto con los compuestos hidrocarbonados a retirar, y la superficie interior del filtro, hay una diferencia de presión (Δp) menor de 2 kPa (20 mbar).
- 25 6. Proceso según la reivindicación 5, donde dicha diferencia de presión es sustancialmente nula.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho al menos un filtro realizado en material sinterizado tiene una estructura hueca, que define un espacio interno en el que son recogidos los compuestos hidrocarbonados permeados a través del filtro, y del que se retiran los mismos.
- 30 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 6, donde dicho al menos un filtro de material sinterizado está insertado como una ventana filtrante en una estructura hueca que permite recoger los compuestos hidrocarbonados permeados en el interior de dicha estructura.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente una fase de lavado del filtro después de un período de uso previamente establecido.
- 35 10. Proceso según la reivindicación 9, donde dicha fase de lavado se lleva a cabo como lavado a contracorriente con un disolvente orgánico adecuado para disolver los compuestos hidrocarbonados.
11. Un aparato para retirar compuestos hidrocarbonados de una forma sustancialmente continua de una masa de agua, que comprende:
- 40 - al menos un filtro que tiene una estructura hueca o insertado como una ventana filtrante en una estructura hueca, estando dicho filtro realizado en aleación de metal poroso sinterizado con un diámetro promedio de poro que varía de 10 a 150 μm , y sometido a un tratamiento de superficie con al menos un producto hidrófobo;
- al menos un dispositivo de succión con el fin de retirar la fase hidrocarbonada a través de dicho al menos un filtro.
12. Aparato según la reivindicación 11, donde dicha aleación de metal sinterizado es acero, acero inoxidable o aleaciones de níquel.
- 45 13. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 11-12, donde dicho al menos un producto hidrófobo es un producto orgánico del tipo hidrocarbonado, posiblemente al menos parcialmente fluorado, o un producto de silicio.
- 50 14. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, donde dicho al menos un producto hidrófobo está seleccionado de: compuestos hidrocarbonados de alto peso molecular, preferiblemente sustituidos con grupos funcionales capaces de interactuar con el material que forma el filtro; poliolefinas; poliestirenos; poli(acrilatos de alquilo); poli(metacrilatos de alquilo); silanos que tienen al menos un grupo alquilo o fluoroalquilo; polisiloxanos.

15. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, donde dicho al menos un filtro realizado en material sinterizado tiene una estructura hueca, que define un espacio interno en el que son recogidos los compuestos hidrocarbonados permeados a través del filtro, y del que se retiran los mismos.

5 16. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 11-15, donde dicho al menos un filtro de material sinterizado está insertado como una ventana filtrante en una estructura hueca que permite recoger los compuestos hidrocarbonados permeados en el interior de dicha estructura.

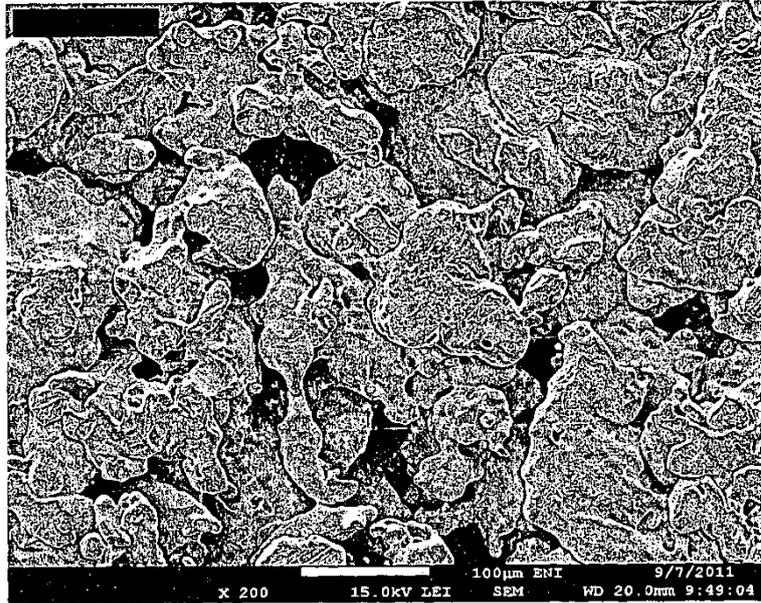


Fig. 1

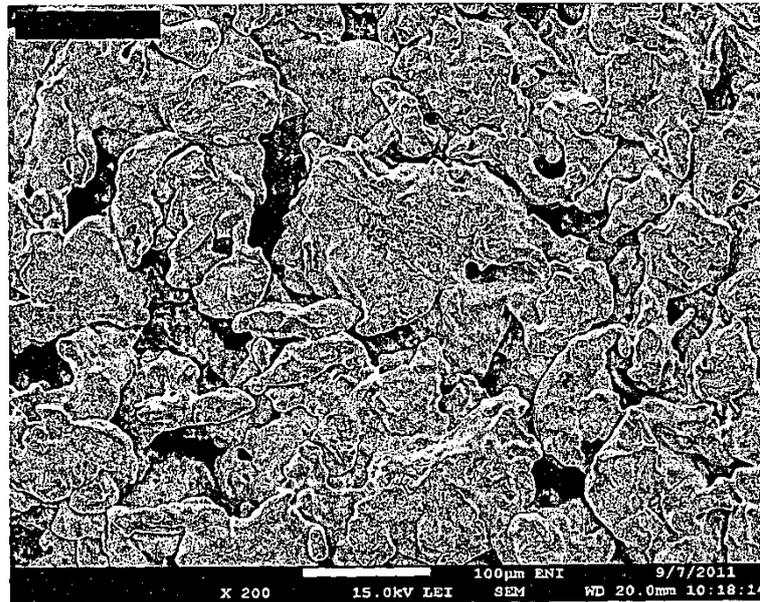


Fig. 2

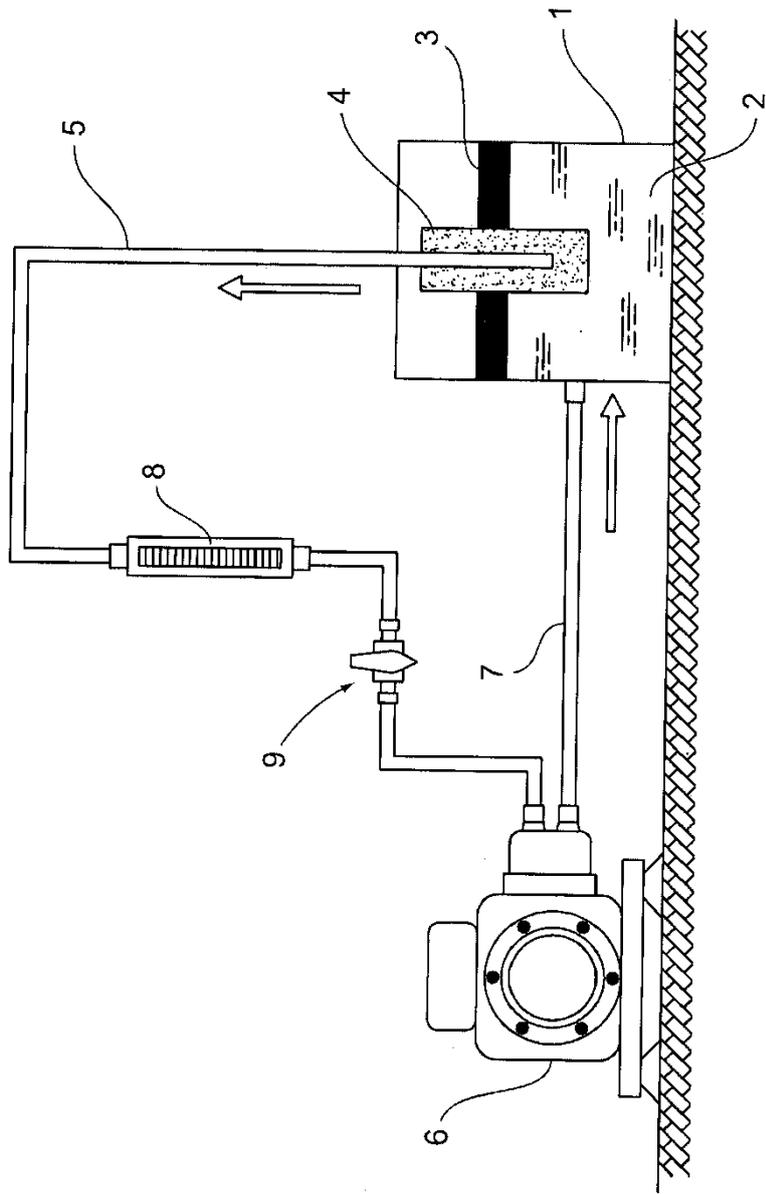


Fig. 3

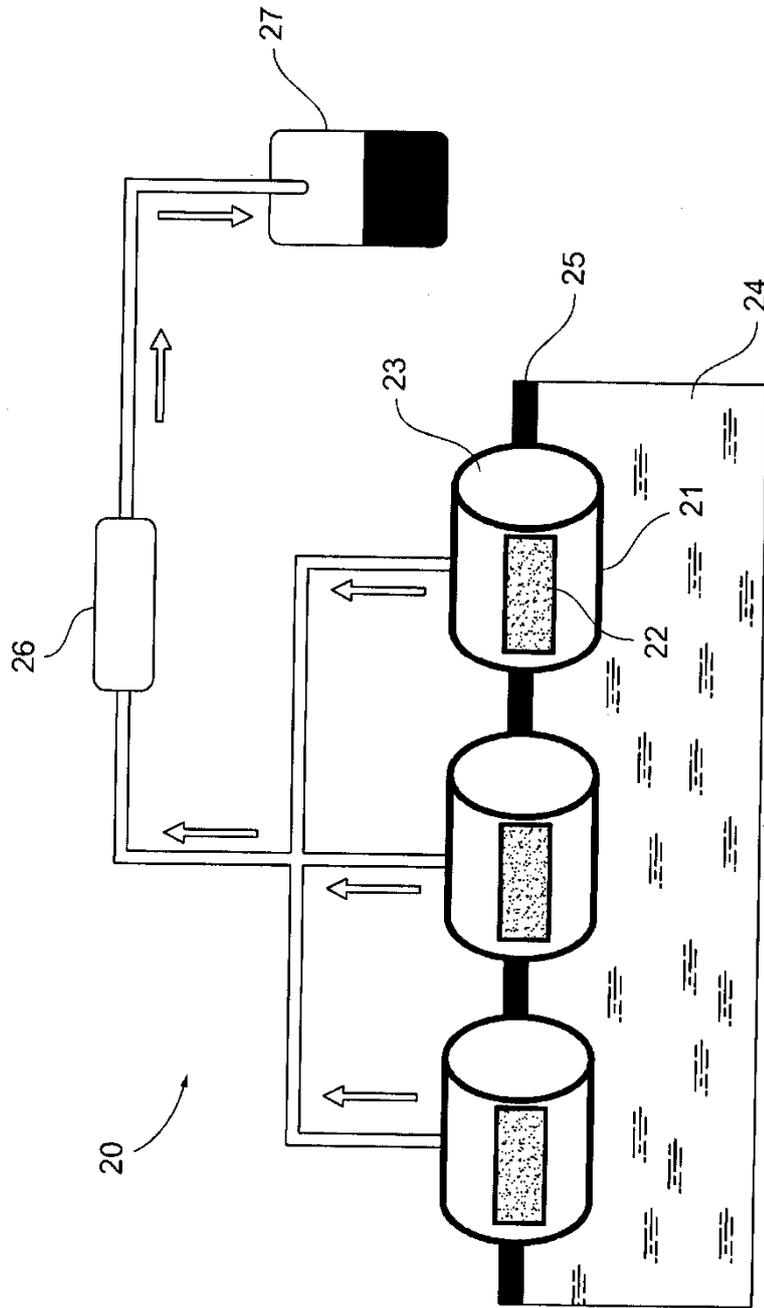


Fig. 4

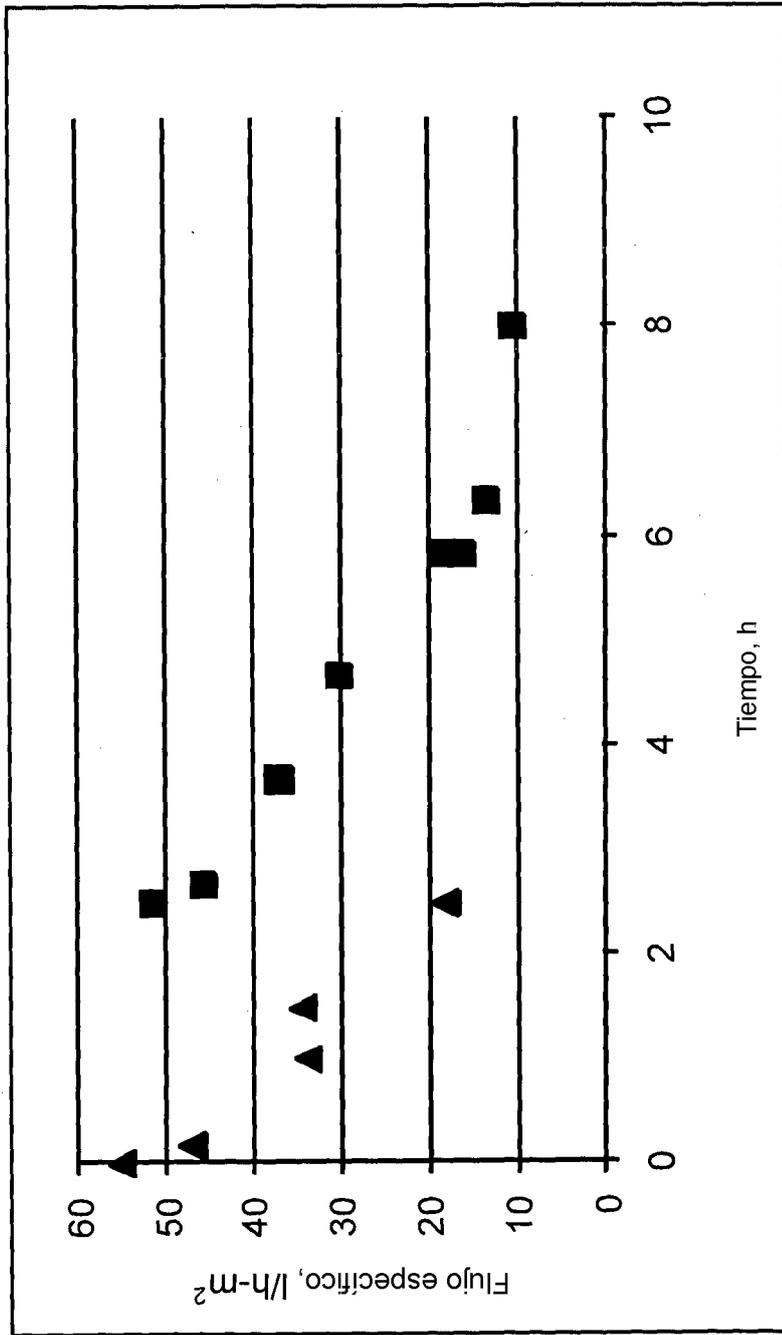


Fig. 5