

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 867 812**

51 Int. Cl.:

C02F 103/36 (2006.01)
C02F 103/10 (2006.01)
C02F 101/32 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
C10G 33/06 (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2015** **PCT/US2015/017788**
87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015** **WO15130951**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2015** **E 15708672 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021** **EP 3110533**

54 Título: **Procesos de purificación en emulsión fluida utilizando membranas microporosas que tienen propiedades de filtración y adsorción**

30 Prioridad:

28.02.2014 US 201414193902

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2021

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:

GUO, QUNHUI;
KNOX, CAROL, L.;
WILT, TRUMAN;
VOTRUBA-DRZAL, PETER, L.;
KAHLE, CHARLES, F. y
MCCOLLUM, GREGORY, J.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 867 812 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

Procesos de purificación en emulsión fluida utilizando membranas microporosas que tienen propiedades de filtración y adsorción

Campo de la invención

La presente invención se refiere a procesos de purificación en emulsión fluida utilizando materiales microporosos que tienen propiedades de filtración y adsorción.

Antecedentes de la invención

De acuerdo con el Departamento de energía, los pozos de petróleo y gas extraen cada año 80 mil millones de litros (21 mil millones de galones) de agua coproducida en los Estados Unidos. El "petróleo" natural de un pozo es en realidad un fluido multifásico de petróleo/agua/gas. Generalmente, los tres fluidos se encuentran en todos los pozos de hidrocarburos y efluentes de pozos.

Debido a su valor y debido a consideraciones medioambientales, el petróleo debe separarse de este efluente. Esto generalmente se hace mediante el asentamiento gravitacional en tanques grandes, lo que requiere capital y un espacio significativo que no siempre está disponible en el sitio. El gas se separa fácilmente en un separador mecánico o por reducción de presión dentro de los contenedores de almacenamiento. En el caso de petróleos pesados y muchos sistemas de fluidos emulsionados, los fluidos crudos se calientan para cambiar la densidad del petróleo y el agua calentando los extremos más ligeros y agitando esencialmente sus estructuras moleculares para que estos fluidos puedan separarse más fácilmente. El agua es entonces un subproducto.

Si bien el agua coproducida es frecuente, es un residuo peligroso que es muy oneroso para los operadores y debe eliminarse, a veces con dificultad. El agua que históricamente pudo haber sido arrojada por un arroyo o en un barril de madera ahora tiene que ser canalizada a contenedores de almacenamiento muy grandes. En alta mar, esos contenedores están sujetos a la parte superior o enganchados con mangueras a barcos de almacenamiento más antiguos y reacondicionados. Este agua residual se almacena durante días para separar el petróleo del agua. El producto acuoso resultante todavía contiene algo de petróleo y otros posibles contaminantes. Este procedimiento no solo es costoso, sino que requiere mucho tiempo, tiene riesgos y consume mucha energía. En un entorno submarino en alta mar, los contenedores de almacenamiento de agua no son factibles.

Los procesos actuales de separación de agua y petróleo en la superficie son lentos, nocivos para el medio ambiente y consumen una gran cantidad de energía durante el calentamiento. El agua residual final debe eliminarse y no se puede verter directamente en el océano. El agua almacenada frecuentemente debe tratarse con productos químicos para reducir las tensiones superficiales de las fases e inducir la separación, lo que crea un mayor riesgo de manipulación de productos químicos y posibles vertidos. Los volúmenes de agua producida en alta mar pueden ser de miles de barriles por día por pozo. Las instalaciones de procesamiento generalmente constituyen una gran parte de una huella permanente. El agua coproducida con frecuencia se vuelve a inyectar en el subsuelo porque el almacenamiento en la superficie no es un tema trivial. La eliminación suficiente de sustancias químicas controvertidas y petróleo residual antes de cualquier eliminación es un proceso que afecta a los reguladores, tales como la Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU. (EPA).

En las operaciones submarinas, como se ha indicado anteriormente, simplemente no existe una opción de almacenamiento de agua de gran volumen disponible para la industria. La separación es ineficaz: una cantidad significativa de agua en petróleo permanece en solución después de la separación submarina, lo que produce una separación ineficiente y, en última instancia, una menor recuperación de hidrocarburo. Más críticamente, las concentraciones de petróleo en agua son altas (en el intervalo del 5 por ciento) debido a la falta de un tiempo de residencia suficiente, lo que producirá la inyección de petróleo crudo en los pozos de eliminación junto con el agua producida. Por consiguiente, las zonas de eliminación eventualmente se tapan y se vuelven ineficaces para una eliminación adicional. Adicionalmente, el petróleo en agua que se bombea a las zonas de eliminación es producto e ingresos perdidos tanto para las empresas de explotación como para el gobierno federal por concepto de regalías.

El documento JP 2013 086062 A se refiere a un sistema de separación de petróleo/agua y un método de separación de petróleo/agua para separar petróleo y agua de petróleo que contiene petróleo/agua. El documento US 2011/089013 A1 se refiere a un aparato de tratamiento de agua producida para ser adoptado en un método de recuperación in situ para producir bitumen a partir de arena bituminosa, a un sistema y un método de uso del aparato, y a un método de reutilización del agua usando el mismo. El documento JP H11 138163 A se refiere a un método de separación de petróleo-agua para separar selectivamente sólo agua de una emulsión de petróleo en agua utilizada para trabajar metales y similares, y un aparato utilizado para el método de separación. El documento EP 0 188 119 A1 se refiere a un método para desalar petróleo crudo en el que se superan los problemas asociados con el tratamiento posterior de efluentes. El documento WO 2013/066488 A1 se refiere a materiales microporosos útiles en membranas de filtración y adsorción y su uso en procesos de purificación de fluidos. El documento GB 2 014 184 a divulga un método de separación de petróleo de un líquido que contiene petróleo. El documento WO 2007/001405 A2 describe membranas

adecuadas para filtros de microfiltración, ultrafiltración (UF) y nanofiltración (NF). Tales membranas pueden incluir un armazón nanofibroso, opcionalmente en combinación con un sustrato no tejido y/o un revestimiento de un polímero y un nanorrelleno funcionalizado. Las membranas adecuadas también pueden incluir un revestimiento de un polímero y un nanorrelleno funcionalizado sobre un sustrato, que puede incluir una membrana no tejida, un armazón nanofibroso o ambos.

Sería deseable proporcionar una técnica sencilla y económica que tenga una huella muy pequeña y liviana que pueda separar de manera más efectiva el petróleo de su agua de depósito en tiempo real sin usar tanques de sedimentación grandes. Esta técnica puede ahorrarle a la industria cientos de millones de dólares en costos de operación y mantenimiento y aumentar los ingresos además de ahorrar espacio. Adicionalmente, ese método puede solventar muchas consideraciones ambientales.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a métodos para separar una corriente de emulsión fluida que comprende un efluente de un pozo de petróleo crudo en una corriente de hidrocarburo y una corriente acuosa, que comprende poner en contacto la corriente de emulsión fluida con una membrana microporosa para producir una corriente de producto de hidrocarburo y una corriente de producto acuosa, en donde la membrana comprende un material microporoso, comprendiendo dicho material microporoso: (a) una matriz de poliolefina presente en una cantidad de al menos 2 por ciento en peso, (b) una carga de sílice en partículas, finamente dividida, sustancialmente insoluble en agua, distribuida por toda dicha matriz, constituyendo dicha carga desde aproximadamente el 10 por ciento hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso de dicho material microporoso en donde la relación en peso entre carga y poliolefina es superior a 0,3, y (c) al menos 35 por ciento en volumen de una red de poros interconectados que se comunican por todo el material microporoso; en donde dicho material microporoso se prepara mediante las siguientes etapas: (i) mezclar la matriz de poliolefina (a), sílice (b) y un plastificante de procesamiento hasta obtener una mezcla sustancialmente uniforme; (ii) introducir la mezcla, opcionalmente con plastificante de procesamiento adicional, en un cilindro calentado de una extrusora de tornillo y extrudir la mezcla a través de una matriz de laminación para formar una hoja continua; (iii) transportar la hoja continua formada por la matriz a un par de rodillos de calandra calentados que actúan cooperativamente para formar una hoja continua de menor espesor que la hoja continua que sale de la matriz; (iv) estirar opcionalmente la hoja continua en al menos una dirección de estirado por encima del límite elástico, en donde el estirado ocurre durante o inmediatamente después de la etapa (ii) y/o etapa (iii) pero antes de la etapa (v); (v) pasar la hoja a una primera zona de extracción donde el plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente mediante extracción con un líquido orgánico; (vi) pasar la hoja continua a una segunda zona de extracción donde el líquido de extracción orgánico residual se elimina sustancialmente mediante vapor y/o agua; (vii) pasar la hoja continua a través de un secador para eliminar sustancialmente el agua residual y el líquido de extracción orgánico residual restante; y (iv) estirar opcionalmente la hoja continua en al menos una dirección de estirado por encima del límite elástico, en donde el estirado ocurre durante o después de la etapa (v), etapa (vi) y/o etapa (vii) para formar un material microporoso. Por ejemplo, cuando la corriente de emulsión fluida tiene una fase acuosa continua, la membrana muestra una tasa de retención de hidrocarburos de al menos 90 %, y esta tasa de retención es independiente del caudal de la corriente de producto acuosa y del tamaño de poro de la membrana. Asimismo, cuando la corriente de emulsión fluida tiene una fase de hidrocarburo continua, la corriente de producto de hidrocarburo tiene un contenido de agua inferior al 20 por ciento en peso, frecuentemente inferior al 10 por ciento, y el contenido de agua es independiente del caudal de la corriente de producto acuosa y el tamaño de los poros de la membrana.

La corriente de producto de hidrocarburo resultante del proceso de separación está suficientemente concentrada para cumplir las especificaciones de venta, mientras que la corriente de producto acuosa está suficientemente purificada de petróleo libre y emulsionado.

Descripción detallada de la invención

A diferencia de cualesquiera otros ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan las cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otros que se usan en la memoria descriptiva y reivindicaciones están previstos como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique de otro modo, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtenerse mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

Asimismo, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en este documento tiene la intención de incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está destinado incluir todos

los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de nuevo de 1 y el valor máximo citado de nuevo de 10, esto es, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

5 Tal como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un", "uno/una", y "el", "la" incluyen referencias en plural, a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia.

Se entiende que las diversas realizaciones y ejemplos de la presente invención, tal y como se presentan en la presente memoria, son no limitantes con respecto al alcance de la invención.

10 Tal y como se usa en la siguiente descripción y las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a continuación:

Por "polímero" se entiende un polímero incluidos homopolímeros y copolímeros, y oligómeros. Por "material compuesto" se entiende una combinación de dos o más materiales diferentes.

15 Tal como se usa en el presente documento, "formado por" indica un lenguaje de reivindicación abierto, p. ej., "que comprende/n". Así pues, se pretende que una composición "formada por" una lista componentes citados sea una composición que comprende al menos estos componentes citados, y puede comprender además otros componentes no citados, durante la formación de la composición.

20 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "material inorgánico polimérico" significa un material polimérico que tiene una unidad de repetición de la cadena principal basada en un elemento o elementos distintos del carbono. Para más información véase James Mark *et al.*, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992) en la página 5. Además, como se usa en el presente documento, la expresión "materiales orgánicos poliméricos" significa materiales poliméricos sintéticos, materiales poliméricos semisintéticos y materiales poliméricos naturales, todos los cuales tienen una unidad de repetición de la cadena principal basada en carbono.

30 Un "material orgánico", como se usa en el presente documento, significa compuestos que contienen carbono en donde el carbono está normalmente unido a sí mismo y al hidrógeno, y frecuentemente también a otros elementos, y excluye compuestos binarios como los óxidos de carbono, los carburos, disulfuro de carbono, etc.; dichos compuestos ternarios como los cianuros metálicos, carbonilos metálicos, fosgeno, sulfuro de carbonilo, etc.; y compuestos iónicos que contienen carbono tales como carbonatos metálicos, por ejemplo carbonato de calcio y carbonato de sodio. Véase R. Lewis, Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, (12.^a Ed. 1993) en las páginas 761-762, y M. Silberberg, *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change* (1996) en la página 586.

35 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "material inorgánico" significa cualquier material que no sea un material orgánico.

40 Tal como se usa en el presente documento, un material "termoplástico" es un material que se ablanda cuando se expone al calor y vuelve a su estado original cuando se enfría a temperatura ambiente. Tal como se usa en el presente documento, un material "termoendurecible" es un material que solidifica o "fragua" irreversiblemente cuando se calienta o cura de otra manera.

45 Tal como se usa en el presente documento, "material microporoso" o "material laminar microporoso" significa un material que tiene una red de poros interconectados, en donde, sobre una base sin recubrimiento, sin tinta de impresión, sin impregnantes y pre-adherente, los poros tienen un diámetro promedio en volumen (es decir, el tamaño medio de los poros) que varía de 0,001 a 1,0 micrómetros, y constituye al menos el 5 por ciento en volumen del material como se describe a continuación en el presente documento.

50 Por "plastómero" se entiende un polímero que presenta propiedades tanto plásticas como elastoméricas.

55 Por el término "emulsión" se entiende una suspensión coloidal de dos fases líquidas en la cual las gotitas de un líquido están suspendidas dentro de otro líquido. En la mayoría de las realizaciones de la presente invención, un líquido es un líquido acuoso. Tales emulsiones pueden ser inestables u opcionalmente estabilizadas por tensioactivos u otros estabilizadores de emulsión que se conocen en la técnica.

60 Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a métodos para separar una corriente de emulsión fluida en una corriente de hidrocarburo y una corriente acuosa pasando la corriente de emulsión fluida a través de una membrana, frecuentemente una membrana de microfiltración. La membrana, por definición, está en forma de hoja. La membrana puede comprender una matriz polimérica sustancialmente hidrófoba. Por "sustancialmente hidrófobo" se entiende que los polímeros tienen propiedades no polares y tienen tendencia a interactuar con disolventes no polares tales como alcanos y petróleos de hidrocarburos. Sin embargo, los polímeros adecuados no se hinchan ni se disuelven apreciablemente en tales disolventes, ni pierden su integridad estructural. Los polímeros sustancialmente hidrófobos adecuados incluyen una o más de poliolefinas tales como polietileno y polipropileno.

65 La membrana puede comprender además una carga en partículas sustancialmente hidrófoba, finamente dividida, distribuida por toda la matriz. Las cargas orgánicas adecuadas incluyen polímeros hidrófilos, microesferas hidrófilas,

biopolímeros hidrófilos y similares. Los ejemplos de cargas inorgánicas incluyen cargas síliceas y cargas no síliceas, tales como partículas de óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de antimonio, zirconia, magnesia, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de zinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio e hidróxido de magnesio. Por "sustancialmente hidrófobo" se entiende que las cargas tienen propiedades polares y tienen tendencia a interactuar con, pero son insolubles en, agua y otras sustancias polares.

En la presente invención, la membrana comprende un material microporoso, comprendiendo dicho material microporoso:

- (a) una matriz de poliolefina presente en una cantidad de al menos 2 por ciento en peso,
- (b) una carga de sílice en partículas, finamente dividida, sustancialmente insoluble en agua, distribuida por toda dicha matriz, constituyendo dicha carga desde aproximadamente 10 por ciento a aproximadamente 90 por ciento en peso de dicho sustrato de material microporoso, en donde la relación de peso entre carga y poliolefina es superior a 0,3; y
- (c) al menos 35 por ciento en volumen de una red de poros que se interconectan y que se comunican a lo largo de todo el material microporoso; en donde dicho material microporoso se prepara mediante las siguientes etapas:
 - (i) mezclar la matriz de poliolefina (a), sílice (b) y un plastificante de procesamiento hasta obtener una mezcla sustancialmente uniforme;
 - (ii) introducir la mezcla, opcionalmente con plastificante de procesamiento adicional, en un cilindro calentado de una extrusora de tornillo y extrudir la mezcla a través de una matriz de laminación para formar una hoja continua;
 - (iii) transportar la hoja continua formada por la matriz a un par de rodillos de calandra calentados que actúan cooperativamente para formar una hoja continua de menor espesor que la hoja continua que sale de la matriz;
 - (iv) estirar opcionalmente la hoja continua en al menos una dirección de estirado por encima del límite elástico, en donde el estirado ocurre durante o inmediatamente después de la etapa (ii) y/o etapa (iii) pero antes de la etapa (v);
 - (v) pasar la hoja a una primera zona de extracción donde el plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente mediante extracción con un líquido orgánico;
 - (vi) pasar la hoja continua a una segunda zona de extracción donde el líquido de extracción orgánico residual se elimina sustancialmente mediante vapor y/o agua;
 - (vii) pasar la hoja continua a través de un secador para eliminar sustancialmente el agua residual y el líquido de extracción orgánico residual restante; y
 - (viii) estirar opcionalmente la hoja continua en al menos una dirección de estirado por encima del límite elástico, en donde el estirado ocurre durante o después de la etapa (v), etapa (vi) y/o etapa (vii) para formar un material microporoso.

Cabe señalar que aunque la matriz polimérica se puede calentar y fundir en una extrusora como se indicó anteriormente en la preparación de la hoja de membrana, no está sinterizada; es decir, por "sinterización" se entiende una etapa que hace que las partículas individuales de material, por ejemplo, polímero o resina, se adhieran juntas en una matriz porosa sólida sin la necesidad de un aglutinante introducido por separado, conservando su identidad individual como partículas discretas en gran medida por calentamiento. La sinterización se puede realizar en partículas poliméricas calentando en un horno a una temperatura tal como 150 °C durante un tiempo que permita la adhesión de las partículas entre sí, tal como al menos 1 hora. En cambio, la matriz polimérica utilizada en las membranas en el proceso de la presente invención sufre una fusión tal que la retención de la identidad de las partículas poliméricas individuales no se produce en la preparación de las membranas utilizadas en la presente invención.

Los materiales microporosos usados en las membranas comprenden una matriz de poliolefina (a). La matriz de poliolefina está presente en el material microporoso en una cantidad de al menos 2 por ciento en peso. Las poliolefinas son polímeros derivados de al menos un monómero etilénicamente insaturado. En determinadas realizaciones de la presente invención, la matriz comprende un plastómero. Por ejemplo, la matriz puede comprender un plastómero derivado de buteno, hexeno y/u octano. Los plastómeros adecuados están disponibles en ExxonMobil Chemical con el nombre comercial "EXACT".

En determinadas realizaciones de la presente invención, la matriz comprende un polímero diferente derivado de al menos un monómero etilénicamente insaturado, que puede usarse en lugar o en combinación con el plastómero. Los ejemplos incluyen polímeros derivados de etileno, propileno y/o buteno, tales como polietileno, polipropileno y polibuteno. También son adecuadas las poliolefinas de alta densidad y/o ultra alto peso molecular, tales como polietileno de alta densidad.

En una realización particular de la presente invención, la matriz de poliolefina comprende un copolímero de etileno y buteno.

Los ejemplos no limitantes de poliolefina de ultra alto peso molecular (UAPM) pueden incluir polietileno o polipropileno de UAMP esencialmente lineal. Dado que las poliolefinas de UAPM no son polímeros termoendurecibles que tienen un peso molecular infinito, se clasifican técnicamente como materiales termoplásticos.

El polipropileno de ultra alto peso molecular puede comprender esencialmente polipropileno isotáctico de ultra alto peso molecular esencialmente lineal. Frecuentemente, el grado de isotacticidad de dicho polímero es al menos el 95 por ciento, p. ej., al menos el 98 por ciento.

Si bien no existe una restricción particular sobre el límite superior de la viscosidad intrínseca del polietileno de UAPM, en un ejemplo no limitativo, la viscosidad intrínseca puede variar de 18 a 39 decilitros/gramo, p. ej., de 18 a 32 decilitros/gramo. Si bien no existe una restricción particular sobre el límite superior de la viscosidad intrínseca del polipropileno de UAPM, en un ejemplo no limitativo, la viscosidad intrínseca puede variar de 6 a 18 decilitros/gramo, p. ej., de 7 a 16 decilitros/gramo.

Para los fines de la presente invención, la viscosidad intrínseca se determina extrapolando a concentración cero las viscosidades reducidas o las viscosidades inherentes de varias soluciones diluidas de la poliolefina de UAPM donde el disolvente es decahidronaftaleno recién destilado al que se ha añadido 0,2 por ciento en peso de ácido 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocínámico, éster neopentanolotetraol [Registro CAS N.º CAS 6683-19-8]. Las viscosidades reducidas o las viscosidades inherentes de la poliolefina de UAPM se determinan a partir de las viscosidades relativas obtenidas a 135 °C usando un viscosímetro Ubbelohde N.º 1 de acuerdo con los procedimientos generales de la norma ASTM D 4020-81, excepto que se emplean varias soluciones diluidas de diferente concentración.

El peso molecular nominal del polietileno de UAPM se relaciona empíricamente con la viscosidad intrínseca del polímero de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$M=5,37 \times 10^4 [\eta]^{1,37}$$

donde M es el peso molecular nominal y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca del polietileno de UAPM expresada en decilitros/gramo. De forma análoga, el peso molecular nominal del polipropileno de UAPM se relaciona empíricamente con la viscosidad intrínseca del polímero de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$M=8,88 \times 10^4 [\eta]^{1,25}$$

en donde M es el peso molecular nominal y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno de UAPM expresada en decilitros/gramo.

Puede usarse una mezcla de polietileno de ultra alto peso molecular sustancialmente lineal y polietileno de bajo peso molecular. En determinadas realizaciones, el polietileno de UAPM tiene una viscosidad intrínseca de al menos 10 decilitros/gramo, y el polietileno de bajo peso molecular tiene un índice de fusión ASTM D 1238-86 Condición E de menos de 50 gramos/10 minutos, p. ej., menos de 25 gramos/10 minutos, tal como menos de 15 gramos/10 minutos, y un índice de fusión ASTM D 1238-86 Condición F de al menos 0,1 gramos/10 minutos, p. ej., al menos de 0,5 gramos/10 minutos, tal como de al menos 1,0 gramos/10 minutos. La cantidad de polietileno de UAPM usado (como porcentaje en peso) en esta realización se describe en la columna 1, línea 52, a la columna 2, línea 18 de la patente de Estados Unidos 5.196.262. Más particularmente, el porcentaje en peso del polietileno de UAPM usado se describe en relación con la Figura 6 de la patente de Estados Unidos 5.196.262; en concreto, con referencia a los polígonos ABCDEF, GHCI o JHCK de la Figura 6.

El peso molecular nominal del polietileno de bajo peso molecular (PEBPM) es menor que el del polietileno de UAPM. El PEBPM es un material termoplástico y se conocen muchos tipos diferentes. Un método de clasificación es por densidad, expresada en gramos/centímetro cúbico y redondeado a la milésima más cercana, de acuerdo con la norma ASTM D 1248-84 (Aprobada nuevamente en 1989). En la siguiente Tabla 1 se encuentran ejemplos no limitantes de las densidades del PEBPM.

TABLA 1

Tipo	Abreviatura	Densidad, g/cm ³
Polietileno de baja densidad	PEBD	0,910-0,925
Polietileno de densidad media	PEDM	0,926-0,940
Polietileno de alta densidad	PEAD	0,941-0,965

Cualquiera o todos los polietilenos enumerados en la Tabla 1 anterior pueden usarse como PEBPM en la matriz del material microporoso. El PEAD se puede usar porque puede ser más lineal que el PEDM o el PEBD. Los procesos para fabricar los distintos PEBPM son bien conocidos y están bien documentados. Incluyen el proceso de alta presión, el proceso de Phillips Petroleum Company, el proceso de Standard Oil Company (Indiana) y el proceso de Ziegler. El índice de fusión ASTM D 1238-86 Condición E (es decir, 190 °C y 2,16 kilogramos de carga) del PEBPM es inferior a aproximadamente 50 gramos/10 minutos. Frecuentemente, el índice de fusión de la Condición E es inferior a aproximadamente 25 gramos/10 minutos. El índice de fusión de la Condición E puede ser inferior a aproximadamente 15 gramos/10 minutos. El índice de fusión según ASTM D 1238-86 Condición F (es decir, 190 °C y 21,6 kilogramos de carga) del PEBPM es inferior a aproximadamente 0,1 gramos/10 minutos. En muchos casos, el índice de fusión de

la Condición F es de al menos 0,5 gramos/10 minutos, por ejemplo de al menos 1,0 gramos/10 minutos.

El PEUAPM y el PEBPM pueden constituir conjuntamente al menos 65 por ciento en peso, p. ej., al menos 85 por ciento en peso, del polímero de poliolefina del material microporoso. Asimismo, el PEUAPM y el PEBPM pueden constituir conjuntamente sustancialmente el 100 por cien en peso del polímero de poliolefina del material microporoso.

En una realización particular de la presente invención, el material microporoso puede comprender una poliolefina que comprende polietileno de ultra alto peso molecular, polipropileno de ultra alto peso molecular, polietileno de alta densidad, polipropileno de alta densidad, o mezclas del mismo.

Si se desea, también pueden estar presentes otros polímeros orgánicos termoplásticos en la matriz del material microporoso siempre que su presencia no afecte materialmente a las propiedades del sustrato del material microporoso de una manera adversa. La cantidad del otro polímero termoplástico que puede estar presente depende de la naturaleza de dicho polímero. En general, se puede usar una mayor cantidad de otro polímero orgánico termoplástico si la estructura molecular contiene poca ramificación, pocas cadenas laterales largas y pocos grupos laterales voluminosos, que cuando hay una gran cantidad de ramificación, muchas cadenas laterales largas o muchos grupos laterales voluminosos. Ejemplos no limitantes de polímeros orgánicos termoplásticos que opcionalmente pueden estar presentes en la matriz del material microporoso incluyen polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, poli(tetrafluoroetileno), polipropileno, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno y ácido acrílico, y copolímeros de etileno y ácido metacrílico. Si se desea, todos o una parte de los grupos carboxilo de los copolímeros que contienen carboxilo se pueden neutralizar con sodio, zinc o sodio. Generalmente, el material microporoso comprende al menos un 70 por ciento en peso de poliolefina de UAPM, basado en el peso de la matriz. En una realización no limitante, el otro polímero orgánico termoplástico descrito anteriormente está sustancialmente ausente de la matriz del material microporoso.

Los materiales microporosos usados en las membranas de la presente invención comprenden además, una carga de sílice en partículas, finamente dividida, sustancialmente insoluble en agua (b) distribuida por toda la matriz.

En realizaciones particulares de la presente invención, la carga en partículas comprende partículas de sílice precipitada. Es importante distinguir la sílice precipitada del gel de sílice, ya que estos diferentes materiales tienen propiedades diferentes. Se hace referencia a este respecto a R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, Nueva York (1979). Library of Congress Catalog No. QD 181.S6144. Se hace referencia especialmente a las páginas 15-29, 172-176, 218-233, 364-365, 462-465, 554-564, y 578-579. El gel de sílice normalmente se produce comercialmente a pH bajo acidificando una solución acuosa de un silicato metálico soluble, normalmente silicato de sodio, con ácido. El ácido empleado es generalmente un ácido mineral fuerte, tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, aunque a veces se utiliza dióxido de carbono. Dado que esencialmente no hay diferencia de densidad entre la fase de gel y la fase líquida circundante mientras la viscosidad es baja, la fase de gel no sedimenta, es decir, no precipita. El gel de sílice, a continuación, puede describirse como una red tridimensional no precipitada, coherente, rígida, de partículas contiguas de sílice amorfa coloidal. El estado de subdivisión varía desde masas sólidas grandes hasta partículas submicroscópicas, y el grado de hidratación desde sílice casi anhidra hasta masas gelatinosas blandas que contienen del orden de 100 partes de agua por parte de sílice en peso.

La sílice precipitada normalmente se produce comercialmente combinando una solución acuosa de un silicato metálico soluble, normalmente un silicato de metal alcalino tal como el silicato de sodio, y un ácido de modo que las partículas coloidales crezcan en una solución débilmente alcalina y sean coaguladas por los iones de metales alcalinos de la sal de metal alcalino soluble resultante. Se pueden usar diversos ácidos, incluyendo los ácidos minerales, pero el ácido preferido es dióxido de carbono. En ausencia de un coagulante, la sílice no precipita de la solución a ningún pH. El coagulante usado para efectuar la precipitación puede ser la sal soluble de metal alcalino producida durante la formación de las partículas de sílice coloidal, se puede añadir un electrolito tal como una sal inorgánica u orgánica soluble, o puede ser una combinación de ambas.

La sílice precipitada, a continuación, puede describirse como agregados precipitados de partículas finales de sílice amorfa coloidal que no han existido en ningún momento como gel macroscópico durante la preparación. Los tamaños de los agregados y el grado de hidratación pueden variar ampliamente.

Los polvos de sílice precipitada se diferencian de los geles de sílice que se han pulverizado en que normalmente tienen una estructura más abierta, esto es, un volumen de poro específico más alto. Sin embargo, el área de superficie específica de la sílice precipitada medida por el método de Brunauer, Emmet, Teller (BET) usando nitrógeno como adsorbato, es frecuentemente más baja que la del gel de sílice.

Se pueden emplear muchas sílices precipitadas diferentes en la presente invención, pero las sílices precipitadas preferidas son las obtenidas por precipitación de una solución acuosa de silicato de sodio usando un ácido adecuado tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o dióxido de carbono. Dichas sílices precipitadas son en sí mismas conocidas y los procesos para producirlas se describen en detalle en la patente de Estados Unidos n.º 2.940.830 y en la Publicación para información de solicitud de patente alemana (Offenlegungsschrift) N.º 35 45 615 incluyendo especialmente los procesos para hacer sílices precipitadas y las propiedades de los productos.

Las sílices precipitadas utilizadas en la presente invención se pueden producir mediante un proceso que implica las siguientes etapas sucesivas:

- 5 (a) se prepara una solución madre inicial de silicato de metal alcalino acuoso que tiene la alcalinidad deseada y se añade a (o se prepara en) un reactor equipado con medios para calentar el contenido del reactor,
- (b) la solución madre inicial dentro del reactor se calienta a la temperatura de reacción deseada,
- (c) el agente acidificante y una solución de silicato de metal alcalino adicional se añaden simultáneamente con agitación al reactor manteniendo el valor de alcalinidad y la temperatura del contenido del reactor a los valores
- 10 deseados,
- (d) se detiene la adición de silicato de metal alcalino al reactor, y se agrega un agente acidificante adicional para ajustar el pH de la suspensión resultante de sílice precipitada al índice de acidez deseado,
- (e) la sílice precipitada en el reactor se separa de la mezcla de reacción, se lava para eliminar las sales de los subproductos, y
- 15 (f) se seca para formar la sílice precipitada.

Los sólidos de sílice lavados se secan a continuación usando técnicas de secado convencionales. Los ejemplos no limitantes de tales técnicas incluyen secado en horno, secado en horno de vacío, secadores rotatorios, secado por pulverización o secado por centrifugación instantánea. Ejemplos no limitantes de secadores por pulverización incluyen

20 atomizadores rotatorios y secadores por atomización con boquilla. El secado por pulverización se puede llevar a cabo utilizando cualquier tipo de atomizador adecuado, en particular un atomizador con turbina, boquilla, de presión líquida o de doble fluido.

Los sólidos de sílice lavados pueden no estar en condiciones adecuadas para el secado por pulverización. Por ejemplo,

25 los sólidos de sílice lavados pueden ser demasiado espesos para secarse por pulverización. En un aspecto del proceso descrito anteriormente, los sólidos de sílice lavados, p. ej., la torta de filtro lavada, se mezclan con agua para formar una suspensión líquida y el pH de la suspensión se ajusta, si se requiere, con ácido diluido o álcali diluido, p. ej., hidróxido de sodio, de 6 a 7, p. ej., 6,5, y a continuación se alimenta a la boquilla de entrada del secador por pulverización.

La temperatura a la que se seca la sílice puede variar ampliamente, pero estará por debajo de la temperatura de fusión de la sílice. Normalmente, la temperatura de secado variará desde más de 50 °C hasta menos de 700 °C, p. ej., desde más de 100 °C, p. ej., 200 °C, hasta 500 °C. En un aspecto del proceso anteriormente descrito, los sólidos de sílice se secan en un secador por pulverización que tiene una temperatura de entrada de aproximadamente 400 °C y una

35 temperatura de salida de aproximadamente 105 °C. El contenido de agua libre de la sílice seca puede variar, pero habitualmente está en el intervalo desde aproximadamente 1 a 10 % en peso, p. ej., del 4 al 7 % en peso. Tal como se usa en el presente documento, el término agua libre significa agua que se puede eliminar de la sílice calentándola durante 24 horas entre 100 °C y 200 °C, p. ej., 105 °C.

En un aspecto del proceso descrito en el presente documento, la sílice seca se envía directamente a un granulador donde se compacta y granula para obtener un producto granular. La sílice seca también puede someterse a técnicas convencionales de reducción de tamaño, p. ej., como se ilustra mediante trituración y pulverización. También se puede utilizar la molienda con energía de un fluido utilizando aire o vapor sobrecalentado como fluido de trabajo. La sílice precipitada obtenida suele estar en forma de polvo.

Con mucha frecuencia, la sílice precipitada se seca por rotación o por pulverización. Se ha observado que las partículas de sílice secadas por rotación demuestran una mayor integridad estructural que las partículas de sílice secadas por pulverización. Es menos probable que se rompan en partículas más pequeñas durante la extrusión y otros procesos posteriores durante la producción del material microporoso que las partículas secadas por pulverización. La distribución del tamaño de partícula de las partículas secadas por rotación no cambia tan significativamente como la de las partículas secadas por pulverización durante el procesamiento. Las partículas de sílice secadas por pulverización son más friables que las secadas por rotación, y frecuentemente proporcionan partículas más pequeñas durante el procesamiento. Es posible utilizar una sílice secada por pulverización de un tamaño de partícula particular de modo que la distribución final del tamaño de partícula en la membrana no tenga un efecto perjudicial sobre el flujo de agua. En determinadas realizaciones, la sílice está reforzada; es decir, tiene una integridad estructural tal que la porosidad se conserva después de la extrusión. Es más preferida una sílice precipitada en la cual el número inicial de partículas de sílice y la distribución del tamaño de partículas de sílice inicial no cambian en su mayor parte por las tensiones aplicadas durante la fabricación de la membrana. La más preferida es una sílice reforzada de manera que esté presente una amplia distribución de tamaño de partícula en la membrana acabada.

60 Pueden usarse mezclas de diferentes tipos de sílice seca y diferentes tamaños de sílice para proporcionar propiedades únicas a la membrana. Por ejemplo, una mezcla de sílices con una distribución bimodal de tamaños de partículas puede ser particularmente adecuada para ciertos procesos de separación. Se espera que las fuerzas externas aplicadas a la sílice de cualquier tipo se puedan utilizar para influir y adaptar la distribución del tamaño de partícula, proporcionando propiedades únicas a la membrana final.

La superficie de la partícula se puede modificar de cualquier manera bien conocida en la técnica, incluyendo, pero sin

limitación, cambiar química o físicamente sus características superficiales usando técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la sílice puede tratarse en la superficie con un resto antiincrustante tal como polietilenglicol, carboxibetaina, sulfobetaina y polímeros de los mismos, moléculas de valencia mixta, oligómeros y polímeros de los mismos y mezclas de los mismos. Otra realización puede ser una mezcla de sílices en donde una sílice se ha tratado con un resto cargado positivamente y la otra sílice se ha tratado con un resto cargado negativamente. La sílice también puede modificarse en la superficie con grupos funcionales tales como cationes o aniones que permiten la eliminación dirigida de contaminantes específicos en una corriente de fluido a purificar usando la membrana de microfiltración de la presente invención. También se pueden usar partículas no tratadas. Las partículas de sílice recubiertas con recubrimientos hidrófilos reducen el ensuciamiento y pueden eliminar el proceso de prehumedecimiento. Las partículas de sílice recubiertas con recubrimientos hidrófobos también reducen el ensuciamiento y pueden ayudar a desgasificar y ventilar un sistema.

La sílice precipitada normalmente tiene un tamaño de partícula final promedio de 1 a 100 nanómetros.

El área de superficie de las partículas de sílice, tanto externas como internas debido a los poros, puede tener un impacto en el rendimiento. Las cargas con un área de superficie elevada son materiales de tamaño de partícula muy pequeño, teniendo los materiales un alto grado de porosidad o materiales que presentan ambas características. Por lo general, el área de la superficie de la carga en sí está en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 700 metros cuadrados por gramo (m^2/g) determinada mediante el método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) de acuerdo con el método ASTM C 819-77 usando nitrógeno como adsorbato pero modificado desgasificando el sistema y la muestra durante una hora a 130 °C. Frecuentemente, el área de superficie BET está en el intervalo de aproximadamente 190 a 350 m^2/g , con mayor frecuencia, la sílice presenta un área de superficie BET de 351 a 700 m^2/g .

El cociente BET/CTAB es la relación entre el área de superficie de sílice precipitada global incluyendo el área de superficie contenida en los poros solo accesibles para las moléculas más pequeñas, tales como nitrógeno (BET), y el área de superficie externa (CTAB). Esta relación normalmente hace referencia a una medida de la microporosidad. Un valor de microporosidad alto, es decir, un número de cociente BET/CTAB alto, es una proporción elevada entre superficie interna, accesible a la molécula pequeña de nitrógeno (área de superficie BET) pero no a las moléculas más grandes, y la superficie externa (CTAB).

Se ha sugerido que la estructura, es decir, los poros, formada con la sílice precipitada durante su preparación puede tener un impacto en el rendimiento. Dos medidas de esta estructura son la relación de área de superficie BET/CTAB de la sílice precipitada indicada anteriormente, y la amplitud relativa (γ) de la distribución del tamaño de poro de la sílice precipitada. La amplitud relativa (γ) de la distribución del tamaño de los poros es una indicación de cuán ampliamente se distribuyen los tamaños de los poros dentro de la partícula de sílice precipitada. Cuanto menor sea el valor γ , más estrecha es la distribución del tamaño de los poros dentro de la partícula de sílice precipitada.

Los valores CTAB de sílice se pueden determinar usando una solución de CTAB y el método descrito en lo sucesivo en el presente documento. El análisis se realiza usando un titulador automático Metrohm 751 Titrimo, equipado con una bureta intercambiable "Snap-In" de Metrohm de 50 mililitros y un colorímetro de sonda Brinkmann Modelo PC 910 equipado con un filtro de 550 nm. Además, se usa un Mettler Toledo HB43 o equivalente para determinar la pérdida de humedad de 105 °C de la sílice y se puede usar una centrifuga Fisher Scientific Centrifric™ modelo 225 para separar la sílice y la solución de CTAB residual. El exceso de CTAB se puede determinar mediante auto titulación con una solución de Aerosol OT® hasta que se alcance la turbidez máxima, que se puede detectar con el colorímetro de sonda. El punto de turbidez máxima se toma como correspondiente a una lectura de milivoltios de 150. Conociendo la cantidad de CTAB adsorbida para un peso dado de sílice y el espacio ocupado por la molécula de CTAB, el área de superficie específica externa de la sílice se calcula y se expresa como metros cuadrados por gramo en peso seco.

Las soluciones necesarias para la prueba y la preparación incluyen un tampón de pH 9,6, bromuro de cetil [hexadecil] trimetil amonio (CTAB), sulfosuccinato de dioctil sodio (Aerosol OT) e hidróxido de sodio 1N. La solución tampón de pH 9,6 se puede preparar disolviendo 3,101 g de ácido ortobórico (99 %; Fisher Scientific, Inc., calidad técnica, cristalino) en un matraz aforado de un litro, que contiene 500 mililitros de agua desionizada y 3,708 gramos de sólidos de cloruro de potasio (Fisher Scientific, Inc., calidad técnica, cristalino). Usando una bureta, se añadieron 36,85 mililitros de la solución de hidróxido de sodio 1N. La solución se mezcla y se enrasa.

La solución de CTAB se prepara usando 11,0 g \pm 0,005 g de CTAB en polvo (bromuro de cetil trimetil amonio, también conocido como bromuro de hexadecil trimetil amonio, Fisher Scientific Inc., calidad técnica) en un plato de pesaje. El polvo de CTAB se transfiere a un vaso de precipitados de 2 litros y el plato de pesaje se enjuaga con agua desionizada. Se añaden aproximadamente 700 mililitros de la solución tampón de pH 9,6 y 1000 mililitros de agua destilada o desionizada al vaso de precipitados de 2 litros y se agita con una barra de agitación magnética. El vaso de precipitados se puede tapar y agitar a temperatura ambiente hasta que el polvo de CTAB se disuelva por completo. La solución se transfiere a un matraz aforado de 2 litros, enjugando el vaso de precipitados y la barra de agitación con agua desionizada. Se deja que las burbujas se disipen y la solución se enrasa con agua desionizada. Se puede agregar una barra de agitación grande y la solución se mezcla en un agitador magnético durante aproximadamente 10 horas. La solución CTAB se puede utilizar después de 24 horas y solo durante 15 días. La solución de Aerosol OT® (dioctil

sulfosuccinato sódico, Fisher Scientific Inc., 100 % sólido) se puede preparar usando $3,46 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$, que se coloca en un plato de pesaje. El aerosol OT en el plato de pesaje se enjuaga en un vaso de precipitados de 2 litros, que contiene aproximadamente 1500 mililitros de agua desionizada y una barra de agitación grande. La solución de Aerosol OT se disuelve y se enjuaga en un matraz aforado de 2 litros. La solución se diluye hasta la marca de volumen de 2 litros en el matraz aforado. La solución Aerosol OT® se deja envejecer durante un mínimo de 12 días antes de su uso. La vida útil de la solución Aerosol OT es de 2 meses a partir de la fecha de preparación.

Antes de la preparación de la muestra del área de superficie, el pH de la solución de CTAB debe verificarse y ajustarse según sea necesario a un pH de $9,6 \pm 0,1$ utilizando una solución de hidróxido de sodio 1N. Para los cálculos de prueba, se debe preparar y analizar una muestra en blanco. Se pipetea 5 mililitros de la solución de CTAB y se añaden 55 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados de 150 mililitros y se analizan en un valorador automático Metrohm 751 Titrino. El titulador automático está programado para la determinación del blanco y las muestras con los siguientes parámetros: Densidad del punto de medición = 2, Deriva de la señal = 20, Tiempo de equilibrio = 20 segundos, Volumen inicial = 0 ml, Volumen de parada = 35 ml y punto final fijo = 150 mV. La punta de la bureta y la sonda del colorímetro se colocan justo debajo de la superficie de la solución, colocada de manera que la punta y la longitud de la trayectoria de la sonda fotográfica estén completamente sumergidas. Tanto la punta como la sonda fotográfica deben estar esencialmente equidistantes del fondo del vaso de precipitados y no deben tocarse entre sí. Con agitación mínima (ajuste de 1 en el agitador Metrohm 728), el colorímetro se ajusta al 100 % de T antes de cada blanco y se inicia la determinación y titulación de la muestra con la solución Aerosol OT. El punto final se puede registrar como el volumen (ml) de titulante a 150 mV.

Para la preparación de la muestra de prueba, se pesaron aproximadamente 0,30 gramos de sílice en polvo en un recipiente de 50 mililitros que contenía una barra de agitación. Las muestras de sílice granuladas se agitaron (antes de molerlas y pesarlas) para obtener una submuestra representativa. Se utilizó un molinillo del tipo de molinillo de café para moler materiales granulados. A continuación, se pipetearon 30 mililitros de la solución de CTAB con pH ajustado en el recipiente de muestra que contenía los 0,30 gramos de sílice en polvo. La solución de sílice y CTAB se mezcló a continuación en un agitador durante 35 minutos. Cuando se completó la mezcla, la sílice y la solución de CTAB se centrifugaron durante 20 minutos para separar la sílice y el exceso de solución de CTAB. Cuando se completó el centrifugado, se pipeteó la solución de CTAB en un recipiente limpio menos los sólidos separados, y que se denominó "centrifugado". Para el análisis de la muestra, se colocaron 50 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados de 150 mililitros que contenía una barra de agitación. A continuación se pipetearon 10 mililitros de la muestra centrifugada para su análisis en el mismo vaso de precipitados. La muestra se analizó utilizando la misma técnica y procedimiento programado que se utilizó para la solución en blanco.

Para la determinación del contenido de humedad, se pesaron aproximadamente 0,2 gramos de sílice en el Mettler Toledo HB43 mientras se determinaba el valor de CTAB. El analizador de humedad se programó a 105°C con el criterio de secado de apagado 5. La pérdida de humedad se registró hasta el siguiente $+0,1\%$.

El área de superficie externa se calcula usando la siguiente ecuación,

$$\text{Área de superficie CTAB (base seca) [m}^2/\text{g]} = \frac{(2V_o - V) \times (4774)}{(V_o W) \times (100 - \text{Vol})}$$

en donde,

V_o = Volumen en ml de Aerosol OT® usado en la valoración del blanco.
 V = Volumen en ml de Aerosol OT® usado en la valoración de la muestra.
 W = peso de la muestra en gramos.
 Vol = % de pérdida de humedad (Vol representa "volátiles").

Normalmente, el área de superficie CTAB de las partículas de sílice usadas en la presente invención varía de 120 a $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Frecuentemente, la sílice presenta un área de superficie CTAB de $170\text{-}280 \text{ m}^2/\text{g}$. Más frecuentemente, la sílice presenta un área de superficie CTAB de $281\text{-}500 \text{ m}^2/\text{g}$.

En determinadas realizaciones de la presente invención, el valor BET de la sílice precipitada será un valor tal que el cociente entre el área de superficie BET en metros cuadrados por gramo y el área de superficie CTAB en metros cuadrados por gramo es igual o mayor de 1,0. Frecuentemente, la relación entre BET y CTAB es 1,0-1,5. Más frecuentemente, la relación entre BET y CTAB es 1,5-2,0.

Los valores de área de superficie BET dados en los ejemplos de esta solicitud se determinaron de acuerdo con el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) de acuerdo con la norma ASTM D1993-03. El área de superficie BET puede determinarse ajustando cinco puntos de presión relativa a partir de una medición isotérmica de adsorción de nitrógeno realizada con un instrumento Tristar 3000™. Una estación FlowPrep-060™ proporciona calor y un flujo de gas continuo para preparar muestras para su análisis. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras de sílice se secan calentándolas a una temperatura de 160°C en nitrógeno en flujo (grado P5) durante al menos una (1) hora.

Las partículas de carga constituyen del 10 al 90 por ciento en peso del material microporoso. Por ejemplo, dichas partículas de carga pueden constituir del 25 al 90 por ciento en peso del material microporoso, tal como del 30 por ciento al 90 por ciento en peso del material microporoso, o del 40 al 90 por ciento en peso del material microporoso, o del 50 al 90 por ciento en peso del material microporoso e incluso del 60 por ciento al 90 por ciento en peso del material microporoso. La carga está normalmente presente en el material microporoso de la presente invención en una cantidad del 25 por ciento a aproximadamente el 85 por ciento en peso del material microporoso. La relación en peso entre carga y poliolefina en el material microporoso es superior a 0,3, frecuentemente de 1,4 a 3,5:1. Como alternativa, la relación en peso entre carga y poliolefina en el material microporoso puede ser superior a 4:1, por ejemplo de hasta 9:1.

El material microporoso usado en la membrana empleada en el proceso de la presente invención comprende además una red de poros interconectados (c) que se comunican por todo el material microporoso.

Sobre una base sin impregnantes, tales poros pueden comprender al menos el 15 por ciento en volumen, por ejemplo de al menos 20 a 95 por ciento en volumen, o de al menos 25 a 95 por ciento en volumen, o del 35 al 70 por ciento en volumen del material microporoso. Los poros comprenden al menos el 35 por ciento en volumen, o incluso al menos el 45 por ciento en volumen del material microporoso. Esta alta porosidad proporciona una mayor área de superficie en todo el material microporoso, lo que a su vez facilita la eliminación de contaminantes de una corriente de fluido y velocidades de flujo más altas de una corriente de fluido a través de la membrana.

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la porosidad (también conocida como volumen vacío) del material microporoso, expresada como porcentaje en volumen, se determina de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad} = 100[1 - d_1/d_2]$$

en donde d_1 es la densidad de la muestra, que se determina a partir del peso de la muestra y el volumen de la muestra, según se determina a partir de las mediciones de las dimensiones de la muestra, y d_2 es la densidad de la porción sólida de la muestra, que se determina a partir del peso de la muestra y el volumen de la porción sólida de la muestra. El volumen de la porción sólida de la misma se determina usando un estereopinómetro Quantachrome (Quantachrome Corp.) de acuerdo con el manual de operación adjunto.

El diámetro promedio en volumen, o el tamaño medio de poro, de los poros del material microporoso se puede determinar mediante porosimetría de mercurio utilizando un porosímetro Autopore III (Micromeritics, Inc.) de acuerdo con el manual de funcionamiento adjunto. El porosímetro determina automáticamente el radio de poro promedio en volumen para una sola exploración. Al operar el porosímetro, se realiza una exploración en el intervalo de alta presión (desde 138 kilopascales absolutos hasta 227 megapascalas absolutos). Si aproximadamente el 2 por ciento o menos del volumen total intruido ocurre en el extremo inferior (de 138 a 250 kilopascales absolutos) del intervalo de alta presión, el diámetro de poro promedio en volumen se toma como el doble del radio de poro promedio en volumen determinado por el porosímetro. Por otra parte, se realizó una exploración adicional en el intervalo de baja presión (de 7 a 165 kilopascales absolutos) y el diámetro de poro promedio en volumen se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$d = 2 \left[\frac{v_1 r_1 / w_1 + v_2 r_2 / w_2}{v_1 / w_1 + v_2 / w_2} \right]$$

en donde d es el diámetro de poro promedio en volumen, v_1 es el volumen total de mercurio intruido en el intervalo de alta presión, v_2 es el volumen total de mercurio intruido en el intervalo de baja presión, r_1 es el radio de poro promedio en volumen determinado en la exploración a alta presión, r_2 es el radio de poro promedio en volumen determinado en la exploración a baja presión, w_1 es el peso de la muestra sometida a la exploración de alta presión, y w_2 es el peso de la muestra sometida a la exploración a baja presión. El diámetro de los poros promedio en volumen es normalmente menos de 1,0 micrómetros (micras), y puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,001 a 0,70 micrómetros, tal como de 0,02 a 0,7 micrómetros, o de 0,30 a 0,70 micrómetros.

En el curso de la determinación del diámetro de poro promedio en volumen del procedimiento anterior, a veces se indica el radio máximo del poro. Esto se toma de la exploración en el intervalo de baja presión, si se analiza; de lo contrario, se toma de la exploración en el intervalo de alta presión. El diámetro de poro máximo es el doble del radio de poro máximo. Dado que algunas etapas de producción o tratamiento, p. ej., los procesos de recubrimiento, los procesos de impresión, los procesos de impregnación y/o procesos de unión, pueden dar como resultado el llenado de al menos algunos de los poros del material microporoso, y dado que algunos de estos procesos comprimen irreversiblemente el material microporoso, los parámetros respecto a la porosidad, el diámetro promedio en volumen de los poros y el diámetro máximo de los poros se determinan para el material microporoso antes de la aplicación de una o más de tales etapas de producción o tratamiento.

En determinadas realizaciones de la presente invención, para preparar los materiales microporosos, se mezclan la carga, el polvo de polímero (polímero de poliolefina), el plastificante de procesamiento y cantidades menores de lubricante y antioxidante hasta que se obtiene una mezcla sustancialmente uniforme. La relación en peso entre carga y polvo de polímero empleada para formar la mezcla es esencialmente la misma que la del sustrato de material

microporoso que se va a producir. La mezcla, junto con el plastificante de procesamiento adicional, se introduce en el cilindro calentado de una extrusora de tornillo. Unida a la extrusora hay una matriz, tal como una matriz de laminado, para formar la forma final deseada.

En un ejemplo del proceso de fabricación, el material se forma en una hoja o película, y una hoja continua o película formada por la matriz se transporta a un par de rodillos de calandra calentados que actúan cooperativamente para formar una hoja continua de menor espesor que la hoja continua que sale de la matriz. El espesor final puede depender de la aplicación de uso final deseado. El material microporoso puede tener un espesor que varía de 0,7 a 18 mil (milésimas de pulgada) (17,8 a 457,2 micrómetros) y muestra un punto de burbuja de 0,7 a 5,5 bar (10 a 80 psi) basado en etanol.

En determinadas realizaciones, la hoja que sale de los rodillos de calandra se estira a continuación en al menos una dirección de estirado por encima del límite elástico. El estirado puede tener lugar como alternativa durante o después de salir de la matriz de laminación o durante el calandrado, pero normalmente se hace después de la extracción. El sustrato de material microporoso estirado se puede producir estirando el producto intermedio o final en al menos una dirección de estirado por encima del límite elástico. Normalmente, la relación de estirado es de al menos aproximadamente 1,5. En muchos casos, la relación de estirado es de al menos aproximadamente 1,7. Preferentemente es al menos aproximadamente 2. Frecuentemente la relación de estirado está en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 15. Frecuentemente la relación de estirado está en el intervalo de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 10. Preferentemente la relación de estirado está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

Las temperaturas a las que se logra el estirado pueden variar ampliamente. El estirado se puede lograr aproximadamente a temperatura ambiente, pero normalmente se emplean temperaturas elevadas. El producto intermedio se puede calentar mediante cualquiera de una amplia variedad de técnicas antes, durante y/o después del estirado. Ejemplos de estas técnicas incluyen el calentamiento radiativo, tal como el proporcionado por calentadores infrarrojos calentados eléctricamente o por gas, calentamiento por convección, tal como el proporcionado por la recirculación de aire caliente, y calentamiento por conducción, tal como el proporcionado por el contacto con rodillos calentados. Las temperaturas que se miden con fines de control de la temperatura pueden variar según el aparato utilizado y las preferencias personales. Por ejemplo, se pueden colocar dispositivos de medición de la temperatura para determinar las temperaturas de las superficies de los calentadores infrarrojos, los interiores de los calentadores infrarrojos, las temperaturas del aire de los puntos entre los calentadores infrarrojos y el producto intermedio, las temperaturas del aire caliente circulante en puntos del interior del aparato, la temperatura del aire caliente que entra o sale del aparato, las temperaturas de las superficies de los rodillos usados en el proceso de estirado, la temperatura del fluido de transferencia térmica que entra o sale de dichos rodillos, o las temperaturas de la superficie de la película. En general, la temperatura o las temperaturas se controlan de manera que el producto intermedio se estire uniformemente de modo que las variaciones, en caso de que las haya, en el espesor de la película del material microporoso estirado estén dentro de límites aceptables y de modo que la cantidad de material microporoso estirado fuera de los límites sea aceptablemente bajo. Será evidente que las temperaturas utilizadas con fines de control pueden o no ser cercanas a las del producto intermedio en sí, ya que dependen de la naturaleza del aparato utilizado, las localizaciones de los dispositivos de medición de temperatura y las identidades de las sustancias u objetos cuyas temperaturas se están midiendo.

En vista de las localizaciones de los dispositivos de calentamiento y las velocidades de línea empleadas habitualmente durante el estirado, pueden estar presentes o no gradientes de temperaturas variables a través del espesor del producto intermedio. También debido a tales velocidades de línea, es impracticable medir estos gradientes de temperatura. La presencia de gradientes de temperaturas variables, cuando se producen, hace que no sea razonable referirse a una temperatura de película única. En consecuencia, las temperaturas de la superficie de la película, que se puede medir, se utilizan mejor para caracterizar las condiciones térmicas del producto intermedio.

Estas son normalmente aproximadamente iguales a lo ancho del producto intermedio durante el estirado, aunque pueden variarse intencionadamente, como, por ejemplo, para compensar el producto intermedio que tiene una sección transversal en forma de cuña a través de la hoja. Las temperaturas de la superficie de la película a lo largo de la hoja pueden ser aproximadamente las mismas o pueden ser diferentes durante el estirado.

Las temperaturas de la superficie de la película a la cual se realiza el estirado pueden variar ampliamente, pero en general son tales que el producto intermedio se estira uniformemente, como se ha explicado anteriormente. En la mayoría de los casos, las temperaturas de la superficie de la película durante el estirado están en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 220 °C. Frecuentemente dichas temperaturas están en el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 200 °C. Se prefiere de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 180 °C.

El estirado se puede lograr en una sola etapa o en una pluralidad de etapas según se desee. Por ejemplo, cuando el producto intermedio se va a estirar en una sola dirección (estirado uniaxial), el estirado puede lograrse mediante una etapa de estirado o una secuencia de etapas de estirado hasta que se logre la relación de estirado final deseada. De forma análoga, cuando el producto intermedio se va a estirar en dos direcciones (estirado biaxial), el estirado se puede

realizar mediante una sola etapa de estirado biaxial o una secuencia de etapas de estirado biaxial hasta que se alcancen las relaciones de estirado final deseadas. El estirado biaxial también se puede lograr mediante una secuencia de una o más etapas de estirado uniaxial en una dirección y una o más etapas de estirado uniaxial en otra dirección. Las etapas de estirado biaxial en donde el producto intermedio se estira simultáneamente en dos direcciones y las etapas de estirado uniaxial se pueden realizar en secuencia en cualquier orden. El estirado en más de dos direcciones está dentro de la consideración. Puede verse que las diversas permutaciones de etapas son bastante numerosas. Otras etapas, tales como enfriamiento, calentamiento, sinterización, recocido, devanado, desenrollado y similares, pueden incluirse opcionalmente en el proceso general según se desee.

Se conocen bien varios tipos de aparatos de estirado y se pueden usar para lograr el estirado del producto intermedio. El estirado uniaxial se logra normalmente estirándolo entre dos rodillos en donde el segundo rodillo o el de corriente abajo gira a una velocidad periférica mayor que el primer rodillo o el de corriente arriba. El estirado uniaxial también se puede lograr en una máquina tensora convencional. El estirado biaxial se puede lograr estirando simultáneamente en dos direcciones diferentes en una máquina tensora. Más habitualmente, sin embargo, el estirado biaxial se logra estirando primero uniaxialmente entre dos rodillos que giran diferencialmente como se ha descrito anteriormente, seguido por estirado uniaxialmente en una dirección diferente usando una máquina tensora o estirando biaxialmente usando una máquina tensora. El tipo más común de estirado biaxial es donde las dos direcciones de estirado están aproximadamente en ángulo recto entre sí. En la mayoría de los casos en donde se estira una hoja continua, una dirección de estirado es al menos aproximadamente paralela al eje largo de la hoja (dirección de la máquina) y la otra dirección de estirado es al menos aproximadamente perpendicular a la dirección de la máquina y está en el plano de la hoja (dirección transversal).

Estirar las hojas antes o después de la extracción del plastificante de procesamiento permite tamaños de poro más grandes que en los materiales microporosos procesados convencionalmente, haciendo así que el material microporoso sea particularmente adecuado para su uso en las membranas de microfiltración de la presente invención. También se cree que el estirado de las hojas antes de la extracción del plastificante de procesamiento minimiza la contracción térmica después del procesamiento.

El producto pasa a una primera zona de extracción donde el plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente mediante extracción con un líquido orgánico que es un buen disolvente para el plastificante de procesamiento, un mal disolvente para el polímero orgánico y más volátil que el plastificante de procesamiento. Normalmente, pero no necesariamente, tanto el plastificante de procesamiento como el líquido de extracción orgánico son sustancialmente inmiscibles con agua. El producto pasa a continuación a una segunda zona de extracción donde el líquido de extracción orgánico residual se elimina sustancialmente mediante vapor y/o agua. El producto se pasa a continuación a través de un secador de aire forzado para eliminar sustancialmente el agua residual y el líquido de extracción orgánico residual restante. Desde el secador, el material microporoso puede pasar a un rodillo de recogida, cuando está en forma de hoja.

El plastificante de procesamiento tiene poco efecto de solvatación sobre el polímero orgánico termoplástico a 60 °C, solo un efecto de solvatación moderado a temperaturas elevadas del orden de aproximadamente 100 °C y un efecto de solvatación significativo a temperaturas elevadas del orden de aproximadamente 200 °C. Es un líquido a temperatura ambiente y generalmente se trata de petróleo de procesamiento tal como petróleo parafínico, petróleo nafténico, o petróleo aromático. Los petróleos de procesamiento adecuados incluyen aquellos que cumplen con los requisitos de la norma ASTM D 2226-82, Tipos 103 y 104. Aquellos petróleos que tienen un punto de fluidez de menos de 22 °C, o menos de 10 °C, de acuerdo con la norma ASTM D 97-66 (aprobada nuevamente en 1978) se utilizan con mayor frecuencia. Los ejemplos de petróleos adecuados incluyen el petróleo Shellflex® 412 y Shellflex® 371 (Shell Oil Co.) que son petróleos refinados con disolvente e hidrotratados derivados del crudo nafténico. Se espera que otros materiales, incluidos los plastificantes de éster de ftalato, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de diisodecilo, ftalato de dicitlohexilo, ftalato de butilbencilo y ftalato de ditridecilo, funcionarán satisfactoriamente como plastificantes de procesamiento.

Existen muchos líquidos de extracción orgánicos que se pueden usar. Ejemplos de líquidos de extracción orgánicos adecuados incluyen 1,1,2-tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, alcohol isopropílico, éter dietílico y acetona.

En el proceso descrito anteriormente para producir sustrato de material microporoso, la extrusión y el calandrado se facilitan cuando la carga lleva gran parte del plastificante de procesamiento. La capacidad de las partículas de carga para absorber y retener el plastificante de procesamiento es una función del área de la superficie de la carga. Por lo tanto, la carga tiene normalmente un área de superficie alta como se ha descrito anteriormente. Dado que es deseable retener esencialmente la carga en el sustrato de material microporoso, la carga debe ser sustancialmente insoluble en el plastificante de procesamiento y sustancialmente insoluble en el líquido de extracción orgánico cuando se produce el sustrato de material microporoso mediante el proceso anterior.

El contenido de plastificante de procesamiento residual es normalmente inferior al 15 por ciento en peso del material microporoso resultante y esto puede reducirse incluso más a niveles tales como menos del 5 por ciento en peso, mediante extracciones adicionales utilizando el mismo líquido de extracción orgánico o uno diferente.

Los materiales microporosos resultantes pueden procesarse adicionalmente dependiendo de la aplicación deseada. Por ejemplo, se puede aplicar un recubrimiento hidrófilo o hidrófobo a la superficie del material microporoso para ajustar la energía superficial del material. Asimismo, el material microporoso se puede adherir a una capa de soporte tal como una capa de fibra de vidrio para proporcionar una integridad estructural adicional, dependiendo del uso final particular. También se puede realizar un estirado opcional adicional de la hoja continua en al menos una dirección de estirado durante o inmediatamente después de cualquiera de las etapas tras la extrusión en la etapa (ii). En la producción de una membrana de microfiltración, normalmente la etapa de estirado ocurre después de la extracción del plastificante.

Los materiales microporosos preparados como se ha descrito anteriormente son adecuados para su uso como membranas en los procesos de la presente invención y son capaces de eliminar partículas de una corriente de fluido que varía en tamaño de 0,05 a 1,5 micrómetros. Las membranas también sirven para eliminar contaminantes moleculares de una corriente fluida por adsorción y/o por rechazo físico debido al tamaño molecular, lo que permite la separación de una corriente de emulsión fluida en una corriente de hidrocarburo y una corriente acuosa.

Las membranas se pueden alojar en un conjunto de filtro. Puede usarse cualquier conjunto de filtro adecuado conocido en la técnica, usándose la membrana descrita anteriormente como medio de separación. La membrana alojada dentro del conjunto de filtro puede tener cualquier configuración práctica; normalmente está configurada para maximizar el contacto del área de superficie con el fluido que se está tratando, tal como mediante plegado. Los ejemplos no limitativos de conjuntos de filtros adecuados incluyen filtros de flujo cruzado en espiral como se describe en la patente de Estados Unidos número 8.454.829; Figuras 1-8 y columna 4, línea 46, a la columna 8, línea 47.

El método de la presente invención comprende poner en contacto la emulsión fluida con la membrana, normalmente haciendo pasar la corriente a través de la membrana, para producir una corriente de producto de hidrocarburo que frecuentemente contiene menos del 10 por ciento en peso, más frecuentemente menos del 8 por ciento en peso de agua y una corriente de producto acuosa que frecuentemente contiene menos del 5 por ciento en peso, más frecuentemente menos del 3 por ciento en peso de hidrocarburo. La emulsión fluida puede pasar a través de varias de tales membranas en serie; sin embargo, una sola pasada es suficiente para producir las purezas indicadas anteriormente, haciendo que el proceso de la presente invención sea superior a los procesos de separación convencionales que utilizan filtros y membranas convencionales.

Las emulsiones fluidas que se van a tratar mediante el proceso de la presente invención contienen tanto fases hidrocarbonadas como acuosas. La corriente de emulsión fluida comprende efluentes de un pozo de petróleo crudo (efluentes de producción de petróleo tanto en el interior como en alta mar) tales como efluentes de fracturación hidráulica y efluentes de perforación petrolera convencionales. Otros efluentes de pozos de petróleo crudo, tales como corrientes de aguas residuales de la producción de petróleo, incluidos lodos de perforación de petróleo y gas, aditivos de perforación, polímeros de poliacrilamida, otros aditivos de pozos a base de hidrocarburos y salmueras de producción de petróleo, también son emulsiones fluidas adecuadas. Estas emulsiones fluidas pueden comprender del 10 al 90 por ciento en peso de hidrocarburo y del 10 al 90 por ciento en peso de agua. La fase de hidrocarburo o la fase acuosa puede ser la fase continua de la emulsión.

Para los fines de la presente invención, los caudales se pueden expresar en litro / (cm² x bar x día) (galones/(pie² x psi x día) (GFD/psi)). La corriente de emulsión fluida generalmente pasa a través de la membrana a un caudal de 0,003 a 1,18 litro / (cm² x bar x día) (0,05 a 20 GFD/psi). De nuevo, la emulsión fluida puede pasar a través de varias membranas en serie, pero debido a la alta eficacia de las membranas de microfiltración utilizadas en el proceso de la presente invención, una sola pasada es suficiente para lograr purezas en la corriente de producto que cumplen con los estándares de la industria, descritas cuantitativamente anteriormente. Además, en determinadas realizaciones, la corriente de emulsión fluida no se somete a ningún proceso de separación, tal como la sedimentación en uno o más tanques en serie, la destilación o la centrifugación antes de pasar a través de la membrana de microfiltración. Los procesos de separación preliminares no son necesarios.

En el proceso de la presente invención, la corriente de emulsión fluida a tratar se pone en contacto con la membrana de microfiltración descrita anteriormente. La fase acuosa pasa a través de la membrana formando un filtrado, para producir una corriente de producto acuosa. La fase de hidrocarburo no atraviesa la membrana y forma una corriente de producto de hidrocarburo. En determinadas realizaciones de la presente invención, la corriente de producto de hidrocarburo se puede hacer circular de nuevo a través de la membrana de microfiltración al menos una vez, ya sea por sí misma para una purificación adicional o al mezclarla con una alimentación adicional de emulsión fluida sin tratar.

Se puede usar una pluralidad de membranas configuradas en conjuntos de filtros paralelos en el proceso de la presente invención para lograr un caudal deseado, tal como un caudal de al menos 473 l/min (125 gal/min). Se ha observado que se produce un ensuciamiento mínimo de la membrana durante la operación cuando se usa para tratar efluentes de pozos de petróleo, a diferencia de las tecnologías de separación convencionales utilizadas para los efluentes de pozos de petróleo. Las membranas utilizadas en el proceso de la presente invención son significativamente más resistentes al ensuciamiento que los sistemas de separación convencionales. Por lo tanto, en determinadas realizaciones de la presente invención, el caudal de la corriente de emulsión fluida durante el proceso

es de al menos 473 l/min (125 gal/min) durante al menos 168 horas de tiempo de servicio de la membrana de microfiltración.

Es particularmente digno de mención que la membrana presente una tasa de retención de hidrocarburos, y las corrientes de producto producidas por el proceso de la presente invención tienen una pureza, que son independientes del caudal de la corriente de producto acuosa y el tamaño de poro de la membrana. Esta propiedad se demuestra en los ejemplos siguientes. Aunque sin pretender quedar ligados a teoría alguna, se cree que las interacciones superficiales entre las diversas fases de la corriente de emulsión fluida y los respectivos componentes hidrófilos e hidrófobos de la membrana contribuyen a la tasa de retención de hidrocarburos de la membrana y a la pureza de las corrientes de producto. Se cree además que incluso cuando el tamaño de partícula de la fase dispersa en la corriente de emulsión fluida es menor que el diámetro de los poros promedio en volumen de los poros de la membrana, la corriente de producto acuosa producida por el proceso de la presente invención contendrá menos de 5 por ciento en peso de hidrocarburo, demostrando una pureza sustancialmente independiente del tamaño de poro de la membrana.

Ejemplos

Aunque se han descrito anteriormente realizaciones particulares de la presente invención para fines ilustrativos, resultará evidente para los expertos en la materia que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Parte IA - Preparación de los materiales microporosos de la hoja estirada

Los ejemplos 1 y 2 usan materiales microporosos de hojas estiradas preparadas como sigue. El resto de ejemplos y ejemplos comparativos utilizaron materiales microporosos sin manipulación ni estirado adicionales. El estirado fue realizado por Parkinson Technologies, Inc. utilizando el Sistema de Procesamiento de Plásticos de Orientación Biaxial Marshall y Williams. El estirado orientado en la dirección de la máquina (MDO) de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 se logró calentando el material comercial TESLIN® especificado y estirándolo en la dirección de la máquina sobre una serie de rodillos mantenidos a las temperaturas enumeradas en la Tabla 1. Los materiales microporosos TESLIN® utilizados en los siguientes ejemplos son fabricados y vendidos por PPG Industries, Inc.

El estirado con orientación en dirección transversal (TDO) se realizó después del estirado MDO calentando las hojas resultantes de acuerdo con las condiciones de temperatura enumeradas en la Tabla 1, y estirándolas en la dirección transversa (o transversal) en un marco tensor, que consiste en dos cadenas horizontales, sobre las cuales los conjuntos de clip y cadena mantienen el material en su sitio. La combinación de condiciones MDO y TDO proporcionó un estirado biaxial del material.

Tabla 1: Condiciones de estiramiento de la hoja microporosa:

Ejemplo		1A	2A
Material de hoja microporoso		TESLIN Digital 10	TESLIN SP700
PVMDO	Rodillo de estirado (°C)	132	132
	Rodillo de recocido (°C)	141	141
	Enfriamiento (°C)	25	25
	Velocidad de extracción lenta, FPM	10,4	10,4
	Velocidad de rodillo rápida, FPM	35	30
TDO	Relación de estirado	2	4
	Precalentamiento (°C)	132	141
	Calentamiento (°C)	132	141
	Recocido (°C)	132	141

Parte I - Membranas y Propiedades:

Las propiedades físicas de los materiales de membrana a los que se hace referencia en los ejemplos se enumeran en la Tabla 2. Todos los materiales TESLIN son fabricados y adquiridos en PPG Industries, Inc. y experimentan la optimización de la porosidad a través de la línea de fabricación.

Los volúmenes de poros totales y la distribución medidos con el método de intrusión de mercurio se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 2: Propiedades físicas del material de membrana

Ejemplo	Material microporoso	Espesor ^(a) (μm)	Porosidad de Gurley ^(b) (seg)	Punto de burbuja ^(c) (bar)	Tamaño de poro medio ^(c) (μm)	Corte de peso molecular
1	Ejemplo 1A	135	40	206	0,230	-
2	Ejemplo 2A	76	20	1,6	0,390	-
3	TESLIN SP400	107	811	10,9	0,051	-
4	TESLIN SP600	150	415	4,5	0,130	-
5	TESLIN SP400	97	89	2,8	0,200	-
CE-1	HFM® 180 ^(e)	210	416	n/f ^(d)	n/f ^(d)	100K
CE-2	ULTRAFILIC® ^(f)	198	854	n/f ^(d)	n/f ^(d)	100K
CE-3	JX-Membrane ^(g)	220	66	1,5	0,392	-

^(a) El espesor se determinó utilizando un medidor de espesor EG-225 de Ono Sokki. El espesor dado es el promedio de 9 medidas.

^(b) La porosidad se midió con un densómetro Gurley, modelo 4340, fabricado por GPI Gurley Precision Instruments de Troy, Nueva York, de acuerdo con las instrucciones de funcionamiento.

^(c) Se siguió la norma ASTM F316-03, utilizando un Porómetro 3G fabricado por Quantachrome Instruments. Se utilizó el fluido humectante POROFIL®, disponible en Quantachrome Instruments, para humedecer la membrana antes de la prueba.

^(d) n/f - la medición con el equipo especificado no es factible

^(e) Una membrana de ultrafiltración de difluoruro de polivinilideno fabricada por Koch Membrane Systems, disponible en Sterlitech.

^(f) Una membrana de ultrafiltración fabricada por GE Osmonics, Inc., disponible en Sterlitech Corporation.

^(g) Una membrana de microfiltración de difluoruro de polivinilideno fabricada por GE Osmonics, Inc., disponible en Sterlitech.

Igualmente, el diámetro promedio de poro en volumen total del material microporoso se determinó mediante porosimetría de mercurio utilizando un porosímetro Autopore III (Micromeritics, Inc.) de acuerdo con el manual de funcionamiento adjunto. El porosímetro determina automáticamente el radio de poro promedio en volumen para una sola exploración. Al operar el porosímetro, se realiza una exploración en el intervalo de alta presión (desde 138 kilopascales absolutos hasta 227 megapascales absolutos). Si aproximadamente el 2 por ciento o menos del volumen total intruido ocurre en el extremo inferior (de 138 a 250 kilopascales absolutos) del intervalo de alta presión, el diámetro de poro promedio en volumen se toma como el doble del radio de poro promedio en volumen determinado por el porosímetro. Por otra parte, se realizó una exploración adicional en el intervalo de baja presión (de 7 a 165 kilopascales absolutos) y el diámetro de poro promedio en volumen se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$d = 2 \left[\frac{v_1 r_1 / w_1 + v_2 r_2 / w_2}{v_1 / w_1 + v_2 / w_2} \right]$$

en donde d es el diámetro de poro promedio en volumen, v1 es el volumen total de mercurio intruido en el intervalo de alta presión, v2 es el volumen total de mercurio intruido en el intervalo de baja presión, r1 es el radio de poro promedio en volumen determinado en la exploración a alta presión, r2 es el radio de poro promedio en volumen determinado en la exploración a baja presión, w1 es el peso de la muestra sometida a la exploración de alta presión, y w2 es el peso de la muestra sometida a la exploración a baja presión. El porcentaje se calculó a partir de la relación entre el volumen de poros total en un intervalo definido y la suma del volumen de poros total inferior a 10000A. El porcentaje de volumen de poro dentro del intervalo de tamaño de poro definido con respecto al volumen total inferior a 10000A se enumera en la Tabla 3.

Tabla 3: Distribución del tamaño de poro por Mercury Intrusion

% Volumen de poro	Ej. 1	Ej. 2	Ex.4	Ex.5	CE-1	CE-2
500-1000	14	19	43	37	4	3
1000-2500	25	25	24	30	14	13
2500-10000	61	56	33	33	82	84

Parte II - Prueba de flujo cruzado con separación de petróleo/agua a través de membrana

La prueba del flujo de agua se llevó a cabo usando un aparato de celda de prueba de flujo cruzado, Modelo CF-042 disponible en Sterlitech Corp. como se describe en los Ejemplos siguientes. Las pruebas se realizaron en emulsiones de petróleo crudo/agua con un contenido de petróleo crudo de 2, 5 y 10 %. Los resultados de la prueba de flujo cruzado de emulsión de petróleo crudo/agua para cada concentración de emulsión se enumeran en las siguientes Tablas 4, 5 y 6, respectivamente. Los resultados de las pruebas de agua de campo se enumeran en la Tabla 8.

Preparación de la emulsión de petróleo: Para cada emulsión, se cargaron 2,11 litros (8 galones) de agua desionizada en un tanque de alimentación y se agitó con una paleta de 12,7 cm (5 pulgadas) impulsada por una presión de aire de compresión de 2 bar (30 psi). Se añadieron lentamente 604,8 g, 1512 g o 3024 g, respectivamente, de petróleo crudo Pennsylvania ("Pennsylvania Crude Oil Scalp Treatment", obtenido de Baar Products, Inc., Downingtown, PA) al tanque de alimentación seguido de 3 g de dodecilsulfato de sodio para lograr el 2 % en peso, 5 % en peso o 10 % en peso respectivamente de una emulsión de petróleo crudo/agua. La emulsión se mantuvo mediante agitación continua con un motor impulsado por aire durante la prueba que se describe a continuación.

Prueba de separación de flujo cruzado de petróleo/agua: La prueba del flujo de agua sobre las membranas microporosas se llevó a cabo con las tres concentraciones de emulsión de petróleo crudo/agua preparadas anteriormente. También se llevaron a cabo pruebas de flujo de agua en agua de campo obtenida de un pozo en el suroeste de los Estados Unidos. Para cada prueba, el área efectiva de la membrana fue 42 cm². El aparato se rellenó con 4 celdas en líneas de prueba paralelas. Cada celda estaba equipada con una válvula para encender/apagar el flujo de alimentación y regular el caudal, que se estableció en 19 l/min (5 GPM (galones por minuto)) en todas las pruebas. Los manómetros se ubicaron en la entrada y salida del aparato. Las presiones dadas son el promedio de las dos mediciones. El aparato de prueba estaba equipado con un controlador de temperatura para mantener la temperatura a 25 ± 2 °C y los resultados se expresaron como litro / (cm² x bar x día) (galones/(pie² x psi x día), es decir, 24 horas (GFD/psi)).

La muestra de permeado se recogió después de 30 minutos de prueba. El contenido de petróleo en el permeado se midió siguiendo el método EPA 413.2. La tasa de retención de petróleo (R) se determinó utilizando la siguiente fórmula: $R = 100 \cdot (C_{\text{alimentación}} - C_{\text{permeado}}) / C_{\text{permeado}}$ en donde $C_{\text{alimentación}}$ es la concentración de petróleo en la emulsión de alimentación y C_{permeado} es la concentración de petróleo en el permeado.

Tabla 4: Separación de flujo cruzado con emulsión de petróleo/agua al 2 %:

Ejemplo	6	7	8	9	10	CE-4	CE-5	CE-6
Material microporoso	Ej. 1	Ej. 2	Ex.3	Ex.4	Ej. 5	CE-1	CE-2	CE-3
Litro de flujo de permeado / (cm ² x bar x día) (GFD/psi) ^(a)	0,21 (3,52)	0,43 (7,24)	0,48 (0,48)	0,05 (0,92)	0,20 (3,40)	0,05 (0,76)	0,08 (1,40)	0,13 (2,20)
Tasa de retención de petróleo	99,9	99,4	100	99,9	99,9	78,2	90,5	73,5

^(a) Todas las separaciones se realizaron a 1,72 bar (25 psi).

Tabla 5: Separación de flujo cruzado con emulsión de petróleo/agua al 5 %:

Ejemplo	11	12	13	14	CE-7	CE-8	CE-9
Material microporoso	Ej. 1	Ej. 2	Ex.3	Ex.5	CE-1	CE-2	CE-3
Litro de flujo de permeado / (cm ² x bar x día) (GFD/psi)	0,18 (3,00)	0,24 (4,00)	0,005 (0,08)	0,05 (0,88)	0,03 (0,56)	0,009 (0,16)	0,05 (0,76)
Tasa de retención de petróleo	99,7	94,9	100	99,9	79,6	89,6	75,7

^(a) Todas las separaciones se realizaron a 1,72 bar (25 psi).

Tabla 6: Separación de flujo cruzado con emulsión de petróleo/agua al 10 %:

Ejemplo	15	16	17	CE-10	CE-11	CE-12
Material microporoso	Ex.1	Ej. 2	Ex.4	CE-1	CE-2	CE-3
Litro de flujo de permeado / (cm ² x bar x día) (GFD/psi)	0,18 (3,0)	0,23 (3,80)	0,05 (0,80)	n/a ^(b)	n/a ^(b)	0,03 (0,56)
Tasa de retención de petróleo	97,3	90,5	99,1	n/a ^(c)	n/a ^(c)	63,6

^(a) Todas las separaciones se realizaron a 1,72 bar (25 psi).

^(b) se recogieron menos de 5 ml de permeado durante 1 hora

^(c) la cantidad recogida fue insuficiente para la prueba

Muestra de agua de campo: Se realizaron pruebas adicionales en una muestra de agua de campo obtenida de un pozo en el suroeste de los Estados Unidos, como se describe a continuación. Se evaluaron 2,11 litros (8 galones) de agua de campo así obtenida usando la prueba de separación con membrana de flujo cruzado como se ha descrito anteriormente. El análisis de la composición del agua de campo antes de la prueba se enumera en la Tabla 7. El agua de campo se usó tal como se recibió sin ningún prefiltrado. Los resultados del análisis de la composición se enumeran en la Tabla 8.

Tabla 7: Composición de iones y propiedades de la muestra de agua de campo recibida

	Valor
Fe ^(a) (ppm)	230
Ca ^(a) (ppm)	1730
Mg ^(a) (ppm)	90
S ^(a) (ppm)	370
Cr ^(a) (ppm)	4
Zn ^(a) (ppm)	2
Petróleo total (%)	8,5
Sólidos totales ^(b) (%)	7
Turbidez ^(c) (NTU)	6686

^(a) El ion metálico se ensayó con plasma de acoplamiento inductivo - espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES).

^(b) Los sólidos totales se ensayan a 110 °C durante 4 horas.

^(c) Turbidez medida usando un turbidímetro de laboratorio modelo 2100AN adquirido de Hach Company.

Tabla 8: Separación de flujo cruzado de agua de muestra de campo:

Ejemplo	18	19	20	21	CE-13	CE-14
Material microporoso	Ej. 1	Ej. 2	Ex.4	Ex.5	CE-2	CE-3
Litro de flujo de permeado / (cm ² x bar x día)	0,05	0,06	0,01	0,02	0,009	0,03
(GFD/psi)	(0,84)	(1,05)	(0,23)	(0,35)	(0,15)	(0,50)
Tasa de retención de petróleo	99,8	99,8	99,8	99,7	89,2	71,3

^(a) Todas las separaciones se realizaron a 1,72 bar (25 psi).

5 **Parte III - Deshidratación de hidrocarburos en agua de campo:**

Para ilustrar la singularidad del método para proporcionar también una corriente de producto de hidrocarburo con bajo contenido de agua, se recogió la fracción de hidrocarburo de la muestra de campo descrita anteriormente usando un aparato de filtración sin salida.

- 10 La prueba de deshidratación de agua de campo se realizó con un área activa de membrana de 142 cm² a una presión de 3,45 bar (50 psi) con celda de flujo sin salida a temperatura ambiente. Se utilizaron 250 ml de agua de campo para la prueba. La muestra de agua de campo se colocó en el aparato y permaneció inalterada hasta que cesó el flujo de agua. Se registró el tiempo hasta que no se observó flujo de agua durante 3 min. Durante la prueba, la muestra pasó
- 15 de tener una fase acuosa continua a una que tenía una fase de hidrocarburo continua. La muestra de hidrocarburo que queda dentro de la celda de flujo se analizó para determinar el porcentaje de contenido de agua mediante titulación de Karl Fisher y los resultados se enumeran en la Tabla 9.

Tabla 9: Deshidratación de hidrocarburos en agua de campo mediante flujo sin salida

Ejemplo	22	23	24	25	CE-15	CE-16
Material microporoso	Ex.1	Ex.2	Ex.4	Ex.5	CE-2	CE-1
Tiempo hasta el final del flujo (min)	6,1	2,9	35,8	15,2	18,9	20,5
Contenido de agua (%)	4,44	7,88	0,8	4,06	24,6	>50

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar una corriente de emulsión fluida que comprende un efluente de un pozo de petróleo crudo en una corriente de hidrocarburo y una corriente acuosa, que comprende poner en contacto la corriente de emulsión fluida con una membrana microporosa para producir una corriente de producto de hidrocarburo y una corriente de producto acuosa, en donde la membrana comprende un material microporoso, comprendiendo dicho material microporoso:
 - (a) una matriz de poliolefina presente en una cantidad de al menos el 2 por ciento en peso,
 - (b) una carga de sílice en partículas, finamente dividida, sustancialmente insoluble en agua, distribuida por toda dicha matriz, constituyendo dicha carga desde aproximadamente el 10 por ciento hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso de dicho material microporoso, en donde la relación en peso entre carga y poliolefina es superior a 0,3, y
 - (c) al menos el 35 por ciento en volumen de una red de poros que se interconectan y que se comunican a lo largo de todo el material microporoso; en donde dicho material microporoso se prepara mediante las siguientes etapas:
 - (i) mezclar la matriz de poliolefina (a), sílice (b) y un plastificante de procesamiento hasta obtener una mezcla sustancialmente uniforme;
 - (ii) introducir la mezcla, opcionalmente con plastificante de procesamiento adicional, en un cilindro calentado de una extrusora de tornillo y extrudir la mezcla a través de una matriz de laminación para formar una hoja continua;
 - (iii) transportar la hoja continua formada por la matriz a un par de rodillos de calandra calentados que actúan cooperando para formar una hoja continua de menor espesor que la hoja continua que sale de la matriz;
 - (iv) estirar opcionalmente la hoja continua en al menos una dirección de estirado por encima del límite elástico, en donde el estirado ocurre durante o inmediatamente después de la etapa (ii) y/o de la etapa (iii) pero antes de la etapa (v);
 - (v) pasar la hoja a una primera zona de extracción donde el plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente mediante extracción con un líquido orgánico;
 - (vi) pasar la hoja continua a una segunda zona de extracción donde el líquido de extracción orgánico residual se elimina sustancialmente mediante vapor y/o agua;
 - (vii) pasar la hoja continua a través de un secador para eliminar sustancialmente el agua residual y el líquido de extracción orgánico residual restante; y
 - (viii) estirar opcionalmente la hoja continua en al menos una dirección de estirado por encima del límite elástico, en donde el estirado ocurre durante o después de la etapa (v), la etapa (vi) y/o la etapa (vii) para formar un material microporoso.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de emulsión fluida
 - se pasa a través de la membrana de microfiltración a un caudal de 0,003 a 1,18 litro/cm²*bar*día (de 0,05 a 20 galones/(pie² x psi x día)); o
 - no se somete a ningún proceso de separación antes de poner en contacto con la membrana de microfiltración.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de producto de hidrocarburo contiene menos del 10 por ciento en peso de agua o la corriente de producto acuosa contiene menos del 5 por ciento en peso de hidrocarburo.
4. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de producto de hidrocarburo se hace circular de nuevo a través de la membrana de microfiltración al menos una vez.
5. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de emulsión fluida pasa a través de una pluralidad de membranas de microfiltración orientadas en paralelo para proporcionar un caudal total de al menos 473 litros/min (125 gal/min).
6. El método de la reivindicación 1, en donde la matriz polimérica tiene poros con un diámetro promedio en volumen que varía de 0,02 a 1,0 micrómetros.
7. El método de la reivindicación 1, en donde el material microporoso está en forma de hoja y tiene un espesor que varía de 12,7 a 457,2 micrómetros (0,5 a 18 mil).
8. El método de la reivindicación 1, en donde la sílice (b) ha sido modificada en la superficie con grupos funcionales que reaccionan con o adsorben uno o más materiales en la corriente fluida.