

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 020 337**

51 Int. Cl.:

<b>C10L 1/32</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/182</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/188</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/189</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/222</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/236</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/2387</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/24</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2021 PCT/GB2021/053177**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2022 WO22118044**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2021 E 21827541 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2025 EP 4256009**

54 Título: **Emulsiones de aceite en agua**

30 Prioridad:

**03.12.2020 GB 202019106**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.05.2025**

73 Titular/es:

**QUADRISE INTERNATIONAL LTD (50.00%)  
Eastcastle House 27-28 Eastcastle Street  
London W1W 8DH, GB y  
NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.  
(50.00%)**

72 Inventor/es:

**MILES, JASON VICTOR;  
BRUNELLE, PATRICK y  
SELSE, DENNIS**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 3 020 337 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**

Emulsiones de aceite en agua

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a emulsiones de aceite en agua (agua continua) que pueden utilizarse como combustibles, en particular emulsiones de aceite en agua que comprenden glicerol. La invención también se refiere a un proceso para su preparación y a composiciones combustibles que contienen dichas emulsiones.

Antecedentes

10 Los fueloils pesados convencionales se producen normalmente mezclando residuos viscosos de refinería con combustibles destilados de mayor valor para obtener las características de menor viscosidad necesarias para un manejo y rendimiento de combustión aceptables. El uso directo de residuos de refinería de alta viscosidad requiere almacenamiento y manejo a alta temperatura, lo que limita y complica su potencial uso y, en consecuencia, reduce su valor. Como alternativa a la mezcla de residuos de refinería para la producción de fueloils, se puede aplicar un procesamiento posterior (por ejemplo, coquización, hidrocrqueo, etc.) del residuo en la refinería para obtener combustibles destilados  
15 adicionales. Esta estrategia requiere grandes inversiones de capital por parte de la refinería, produce algunos productos de menor valor, genera subproductos difíciles de comercializar y da como resultado un aumento de las emisiones (incluidos gases de efecto invernadero y ácidos), todo lo cual puede limitar la ventaja económica de este enfoque. Además, la quema de fueloils convencionales está enlazada a importantes problemas ambientales, que incluyen la emisión de hollín negro, NOx y SOx.

20 El documento WO2017077302A2 divulga una emulsión de aceite en agua que comprende una fase oleosa, una fase acuosa y un tensioactivo primario. El documento WO2018206963A1 divulga una emulsión de aceite en agua que comprende un estabilizador polimérico seleccionado entre polímeros catiónicos. El documento WO2015175876A discute una emulsión de glicerol/agua en aceite que comprende biodiésel.

25 Resumen de la invención

La presente invención está dirigida a una emulsión de aceite en agua, particularmente un combustible tal como un combustible marino o un fueloil para uso en aplicaciones de generación de calefacción y energía.

En consecuencia, se proporciona una emulsión de aceite en agua que comprende una fase oleosa dispersa en una fase acuosa, comprendiendo la emulsión de aceite en agua:

30 de 0.05 a 0.6 % en peso de un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en alquilaminas grasas, alquilaminas grasas etoxiladas, alquilmonoaminas grasas etoxiladas, alquilmonoaminas grasas metiladas, alquilaminas grasas metiladas y alquilaminas grasas cuaternarias, o una combinación de las mismas; y

de 0.5 a 70 % en peso de glicerol;

en donde la emulsión de aceite en agua tiene las siguientes características:

35 - un tamaño promedio de gotita (D[4,3]) de 3 a 15 µm;

- menos del 3 % en peso de las gotitas tienen un tamaño de partícula superior a 125 µm; y

- una viscosidad dinámica de hasta 500 mPas a 50 °C y 100 s<sup>-1</sup>, en donde la viscosidad se mide en un instrumento Malvern Kinexus™.

40 Un aspecto adicional proporciona una composición de combustible que comprende o consiste en la emulsión de aceite en agua, como se define en el primer aspecto.

Un aspecto adicional proporciona un proceso para preparar el combustible de emulsión de aceite en agua, como se define en el primer aspecto, comprendiendo el proceso los siguientes pasos:

- calentar un aceite que contiene hidrocarburos y, opcionalmente, glicerol para formar la fase oleosa;

- mezclar agua, el tensioactivo y, opcionalmente, glicerol para formar una solución acuosa; y

45 - mezclar la fase oleosa y la solución acuosa en condiciones suficientes para formar una emulsión de aceite en agua;

en donde el glicerol está presente en la fase oleosa, en la fase acuosa, o en ambas.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describirá a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La Figura 1 muestra un esquema de un proceso para producir una emulsión de aceite en agua en donde el glicerol está presente en la fase acuosa, como se describe en este documento.

5 La Figura 2 muestra un esquema de un proceso para producir una emulsión de aceite en agua en donde el glicerol está presente en la fase oleosa, como se describe en este documento.

La Figura 3 muestra un esquema de un proceso para producir una emulsión de aceite en agua en donde el glicerol está presente tanto en la fase acuosa como en la fase oleosa, como se describe en este documento.

La Figura 4 muestra un ejemplo de distribución del tamaño de gotita de combustible de una emulsión de aceite en agua.

10 La Figura 5 muestra un diagrama de un sistema de emulsificación en molino coloidal a escala de laboratorio, para la producción de muestras de formulación de prueba.

#### Descripción detallada

15 Las emulsiones de aceite en agua de la presente invención son adecuadas para uso como combustible marino y como fueloil para aplicaciones de servicios generales de calefacción y energía. El uso de emulsiones de aceite en agua de acuerdo con la invención puede reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), material en partículas (especialmente hollín negro) y cenizas, emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), y puede proporcionar ventajas económicas, ambientales y de manejo con respecto a los combustibles conocidos.

20 Como primera realización, se proporciona una emulsión de aceite en agua que comprende una fase oleosa dispersa en una fase acuosa, comprendiendo la emulsión de aceite en agua:

de 0.05 a 0.6 % en peso de un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en alquilaminas grasas, alquilaminas grasas etoxiladas, alquilmonoaminas grasas etoxiladas, alquilmonoaminas grasas metiladas, alquilaminas grasas metiladas y alquilaminas grasas cuaternarias, o una combinación de las mismas; y

25 de 0.5 a 70 % en peso de glicerol;

en donde la emulsión de aceite en agua tiene las siguientes características:

- un tamaño promedio de gotita (D[4,3]) de 3 a 15 μm;

- menos del 3 % en peso de las gotitas tienen un tamaño de partícula superior a 125 μm; y

30 - una viscosidad dinámica de hasta 500 mPas a 50 °C y 100 s<sup>-1</sup>, en donde la viscosidad se mide en un instrumento Malvern Kinexus™.

35 Como segunda realización, se proporciona una emulsión de aceite en agua según el primer aspecto, en donde el aceite de la fase oleosa comprende un residuo de hidrocarburo derivado de uno o más de; aceite crudo pesado procesado o betún natural; destilación atmosférica de refinería; destilación al vacío de refinería; viscorreducción de refinería, craqueo térmico o craqueo a vapor; craqueo catalítico de refinería; hidroprocesamiento e hidrocrqueo en refinerías; y procesos de desasfaltado; y/o el hidrocarburo es un residuo de hidrocarburo seleccionado de aquellos que tienen los números de registro del Chemical Abstracts Service (CAS) 8052-42-4, 64741-45-3, 64741-56-6, 64741-67-9, 64741-75-9, 64741-80-6, 64742-07-0, 64742-78-5, 64742-85-4, 68748-13-7, 68783-13-1, 70913-85-8, 91995-23-2 o 92062-05-0 o combinaciones de los mismos.

40 Como tercera realización, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier aspecto previo, que comprende hasta un 70 % en peso de residuo de hidrocarburo, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

45 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua, según cualquier aspecto previo, que comprende entre aproximadamente 40 % y aproximadamente 60 % en peso de residuos de hidrocarburos, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso. Por ejemplo, la emulsión de aceite en agua puede comprender entre aproximadamente 40 %, aproximadamente 50 % o aproximadamente 60 % en peso de residuos de hidrocarburos, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

50 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua, según cualquier aspecto previo, que comprende hasta 50 % en peso de residuos de hidrocarburos, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

## ES 3 020 337 T3

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua, según cualquier aspecto previo, que comprende de 20 a 30 % en peso de residuos de hidrocarburos, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

5 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua, según cualquier aspecto previo, en donde el glicerol se deriva de una fuente de carbono renovable.

10 "Fuente de carbono renovable" o "Biomasa", como se usa en este documento, se refiere a una fuente de carbono de material orgánico que se origina en plantas, árboles y cultivos. El término puede incluir tanto fuentes de carbono de cultivos energéticos dedicados como residuos generados en el procesamiento de cultivos para alimentos u otros productos. El glicerol derivado de una fuente de carbono renovable puede producirse a partir de cultivos vegetales renovables, tales como colza, canola, soja o palma.

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier aspecto previo anterior, en donde el glicerol está presente en la fase oleosa.

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el glicerol está presente en la fase acuosa.

15 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el glicerol está presente tanto en la fase oleosa como en la acuosa.

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la emulsión de aceite en agua comprende de 20 a 70 % en peso de glicerol, y la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

20 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la emulsión de aceite en agua comprende de 30 a 70 % en peso de glicerol, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

25 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión comprende de 40 a 70 % en peso de glicerol, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

30 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión comprende de 10 a 60 % en peso de glicerol, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso. Por ejemplo, la emulsión de aceite en agua puede comprender aproximadamente 40, aproximadamente 50 o aproximadamente 60 % en peso de glicerol, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión de aceite en agua comprende de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 70 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

35 Por ejemplo, la emulsión de aceite en agua puede comprender de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 % en peso, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso o de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

40 En algunas realizaciones, la emulsión de aceite en agua puede comprender de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de los componentes en la emulsión no excede el 100 % en peso.

45 En algunas realizaciones, el alcohol se selecciona de la lista que consiste en metanol, etanol y butanol (por ejemplo, 1-butanol, isobutanol, sec-butanol o terc-butanol). Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la contribución del glicerol al contenido de cenizas del combustible es inferior al 0.5 % en peso.

El contenido de cenizas del combustible se mide según el método descrito en la norma ASTM D 482-19 (Método de Prueba Estándar para Cenizas de Productos Petrolíferos).

50 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión comprende uno o más ácidos orgánicos.

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión comprende uno o más ácidos orgánicos seleccionados entre ácido

## ES 3 020 337 T3

metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido p-toluenosulfónico y combinaciones de los mismos.

5 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión comprende uno o más ácidos orgánicos seleccionados entre ácido metanosulfónico y ácido fórmico.

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión y/o la fase acuosa tienen un pH de 2 a 6.

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión y/o la fase acuosa tienen un pH de 2 a 4.5; o de 3 a 4.5.

10 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión de aceite en agua comprende además un estabilizador polimérico.

15 Como una realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión de aceite en agua comprende además un estabilizador polimérico seleccionado de polímeros catiónicos que comprenden al menos un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo tales como sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de metilsulfato de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo de acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de metilsulfato de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil acrilamida, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil acrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil acrilamida, sal de clorhidrato de dimetilaminopropil acrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropil metacrilamida, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, cloruro de dialildimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio, y combinaciones de los mismos.

30 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión de aceite en agua comprende además uno o más estabilizadores poliméricos, al menos uno de los cuales se selecciona del grupo que consiste en éteres de alquilhidroxialquilcelulosa, goma guar, almidón y derivados de almidón, hidroxietilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa, y combinaciones de los mismos.

35 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, en donde la emulsión de aceite en agua comprende además de 0.03 a 0.08 % en peso de estabilizadores poliméricos, en donde la suma de los componentes en la emulsión no excede el 100 % en peso.

Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, que comprende de 20 a 30 % en peso de residuo de hidrocarburo; y de 40 a 70 % en peso de glicerol, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

40 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior, que comprende de 40 a 60 % en peso de residuo de hidrocarburo; y de 20 a 60 % en peso de glicerol, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.

45 Como realización adicional, se proporciona una emulsión de aceite en agua, según cualquiera de las realizaciones anteriores, que comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 % en peso de residuo de hidrocarburo; de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 % en peso de glicerol; y de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso. Como realización adicional, se proporciona una composición de combustible que comprende o consiste en la emulsión de aceite en agua de cualquiera de las realizaciones anteriores.

50 La composición de combustible puede ser un combustible diésel.

La composición de combustible puede ser un combustible marino.

La composición de combustible puede ser un fueloil para aplicaciones de servicios generales de calefacción y energía.

Como realización adicional, se proporciona un proceso para preparar el combustible de emulsión de aceite en

agua, como se define en cualquier realización anterior. El proceso comprende los siguientes pasos:

- calentar un aceite que contiene hidrocarburos y, opcionalmente, glicerol para formar la fase oleosa;
- mezclar agua, el tensioactivo y, opcionalmente, glicerol para formar una solución acuosa; y
- combinar la fase oleosa y la solución acuosa en condiciones suficientes para formar una emulsión de aceite en agua;

en donde el glicerol está presente en la fase oleosa, o en la fase acuosa, o en la fase oleosa y la fase acuosa.

El uso de glicerol en las emulsiones de aceite en agua de la presente invención puede tener beneficios ambientales y económicos. Entre las ventajas de la presente invención se incluyen una mayor cantidad de residuos de hidrocarburos derivados de una fuente de carbono renovable; mayor densidad de la fase acuosa; mejor lubricidad; mejor viscosidad; menor CO<sub>2</sub> de fuentes no renovables para el mismo contenido energético; emisiones reducidas de azufre; y contenido reducido de agua.

En el presente documento, el término "glicerol" se refiere al compuesto propano-1,2,3-triol, también conocido como glicerina o propanotriol. El glicerol puede derivar de fuentes renovables o sintéticas. Las fuentes renovables incluyen colza, canola, soja y palma. El glicerol también puede producirse mediante el proceso de saponificación (producción de jabón). El glicerol crudo puede tener una pureza del 60 % - 80 %. Convenientemente, el glicerol utilizado en las emulsiones definidas en el presente documento tiene una pureza del 60 % o superior; más preferiblemente, del 70 % o superior. Más preferiblemente, una pureza del 80 % o superior; más preferiblemente, una pureza del 90 % o superior. Más preferiblemente, el glicerol utilizado en las emulsiones definidas en este documento es sustancialmente puro o contiene solo impurezas menores.

#### Medición de parámetros

La distribución promedio del tamaño de gotita de la fase oleosa se mide mediante técnicas de dispersión de luz con aparatos comerciales y fácilmente disponibles, tales como el instrumento Malvern Mastersizer™. El tamaño promedio de gotita se expresa como la Media del Momento Volumétrico, representada como la media D[4,3]. El tamaño promedio de gotita se encuentra convenientemente en el rango de 3 a 15 μm, aunque preferiblemente en el rango de 5 a 10 μm.

Se pueden utilizar técnicas y aparatos de dispersión de luz similares para determinar la distribución del tamaño de gotita y, por lo tanto, el porcentaje en peso de gotitas con un tamaño superior a 125 μm, con base en el diámetro esférico equivalente en volumen. Convenientemente, el porcentaje de partículas que tienen un tamaño superior a 125 μm es inferior al 3 % en peso. Preferiblemente, es inferior al 2 % en peso, y más preferiblemente inferior al 1 % en peso. En algunas realizaciones, se puede lograr una viscosidad inferior al 0.5 % en peso.

La viscosidad dinámica se mide utilizando técnicas estándar y equipos tales como el Malvern Kinexus™, que mide la viscosidad a temperatura y velocidades de cizallamiento controladas. El valor se expresa en mPas (cP) y se determina a una tasa de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> y a 50 °C. Convenientemente, el valor es de hasta 500 mPas en dichas condiciones, preferiblemente de hasta 300 mPas, más preferiblemente de 50 a 300 mPas; más preferiblemente de 100 a 300 mPas. La viscosidad dinámica puede medirse después de la fabricación de las emulsiones de aceite en agua o después del almacenamiento. Las emulsiones de aceite en agua proporcionadas en este documento presentan una estabilidad dinámica de hasta 500 mPas en las condiciones anteriores en al menos un punto de prueba, por ejemplo, después de la fabricación o después de un almacenamiento durante 3 semanas a 50 °C, y preferiblemente tanto después de la fabricación como después de un almacenamiento durante 3 semanas a 50 °C. Preferiblemente, las emulsiones de aceite en agua presentan una estabilidad dinámica de hasta 500 mPas a 50 °C y 100 s<sup>-1</sup> después de la fabricación o después de un almacenamiento de 3 semanas a 50 °C.

La estabilidad estática se mide mediante el método definido en la norma ASTM D6930-19 (Método de Prueba Estándar para la Sedimentación y la Estabilidad de Almacenamiento de Asfaltos Emulsionados).

La densidad de la fase que contiene glicerol se mide mediante cualquier método o aparato adecuado, por ejemplo, utilizando un densímetro portátil Anton Paar DMA 35. Por ejemplo, se utiliza el método definido en la norma ISO 15212-1. Como alternativa, la densidad de la fase que contiene glicerol puede calcularse con base en los componentes en la fase que contiene glicerol (por ejemplo, utilizando la densidad de los componentes y la contracción volumétrica de la mezcla).

#### Fase oleosa

La fase oleosa de las emulsiones comprende hidrocarburos. Típicamente, el aceite es una fuente de hidrocarburos pesados, el cual puede tener una densidad ligeramente inferior a significativamente superior a la del agua (por ejemplo, de 0.95 a 1.15 kg/m<sup>3</sup> o de 0.95 a 1.25 kg/m<sup>3</sup> a 15 °C). El hidrocarburo pesado puede

## ES 3 020 337 T3

tener una viscosidad extremadamente alta. Por ejemplo, la viscosidad puede ser de hasta 300 000 cSt a 100 °C. Se pueden emplear residuos o fuentes de hidrocarburos las cuales tienen viscosidades de 7 cSt o más a 25 °C, o de 10 cSt o más a 100 °C. También se pueden utilizar fuentes de hidrocarburos que tienen viscosidades de 180 cSt o más a 25 °C, y preferiblemente de 250 cSt o más a 25 °C. Los hidrocarburos en fase oleosa pueden obtenerse mediante diversos procesos establecidos, que incluyen:

- 5
- aceite crudo pesado natural procesado o betún natural (típicamente tras el desarenado, la desalinización y la deshidratación)
  - destilación atmosférica en refinerías
  - destilación al vacío en refinerías
- 10
- viscorreducción, craqueo térmico o craqueo a vapor en refinerías
  - craqueo catalítico en refinerías (térmico y catalítico)
  - hidroprocesamiento e hidro craqueo en refinerías
  - proceso de desasfaltado.

15 En una realización, la emulsión de aceite en agua comprende una fase oleosa que es un residuo de hidrocarburo, por ejemplo, procedente de residuos de refinería con viscosidades cinemáticas de hasta 300 000 cSt a 100 °C, y preferiblemente superiores a 200 cSt a 100 °C, y más preferiblemente superiores a 1 000 cSt a 100 °C. En la Tabla 1 se presentan ejemplos de residuos de hidrocarburos adecuados que pueden utilizarse en la emulsión de aceite en agua de la presente invención.

Tabla 1: Ejemplos de residuos de hidrocarburos

Tipo de Residuo	CAS RN	Descripción
Asfalto	8052-42-4	Combinación de compuestos derivados del aceite de alto peso molecular con alta proporción de números de carbono >C25.
Residuo (petróleo), atm. Torre	64741-45-3	Un residuo producido de la destilación atmosférica de aceite crudo. Combinación de compuestos derivados del aceite de alto peso molecular con una alta proporción de carbonos números >C20, y una ebullición >350 °C (662 °F).
Residuo (petróleo), vacío	64741-56-6	Un residuo producido por la destilación al vacío de residuos procedentes de la destilación atmosférica de aceite crudo. Combinación de compuestos derivados del aceite de alto peso molecular con una alta proporción de números de carbono >C34 y una ebullición >495 °C (923 °F).
Residuo (petróleo), fraccionador reformador catalítico	64741-67-9	Un residuo producido de la destilación de un producto derivado de un proceso de reformado catalítico. Combinación de compuestos derivados del aceite de alto peso molecular con una alta proporción de números de carbono C10-C25 y un rango de ebullición de 160-400 °C (320-725 °F).
Residuo (petróleo), hidro craqueador	64741-75-9	Un residuo producido de la destilación de un producto derivado de un proceso de hidro craqueo. Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con una alta proporción de números de carbono >C20 y una ebullición >350 °C (662 °F).

## ES 3 020 337 T3

Residuo (petróleo), craqueado térmicamente	64741-80-6	Un residuo producido de la destilación de un producto derivado de un proceso de craqueo térmico. Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con una alta proporción de números de carbono >C20 y ebullición >350 °C (662 °F).
Refinados (petróleo), descarbonatación de aceite residual	64742-07-0	Combinación de hidrocarburos obtenida como fracción insoluble en disolvente de la descarbonización con disolventes C5-C7 de un residuo con alta proporción de números de carbono >C34 y ebullición >495 °C (923 °F).
Residuo (petróleo), atmosférico hidrodesulfurado	64742-78-5	Un residuo producido al tratar un residuo de torre atmosférica con hidrógeno (en presencia de un catalizador), principalmente para eliminar el azufre. Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con una alta proporción de números de carbono >C20 y ebullición >350 °C (662 °F).
Residuo (petróleo), atmosférico hidrodesulfurado	64742-85-4	Un residuo producido al tratar un residuo de una torre de vacío con hidrógeno (en presencia de un catalizador), principalmente para eliminar el azufre. Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con una alta proporción de números de carbono >C34 y ebullición >495 °C (923 °F).
Residuo (petróleo), fraccionador de reformador catalítico, destilación residual	68748-13-7	Un residuo producido por la destilación de residuos del proceso de reformado catalítico. Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con ebullición > 399 °C (750 °F).
Residuo (petróleo), anillo condensado de depurador de coquización que contiene aromáticos	68783-13-1	Combinación de hidrocarburos obtenidos como fracción residual de la destilación de residuos de vacío y de los productos de un proceso de craqueo térmico, con alta proporción de números de carbono >C20 y ebullición >350 °C (662 °F).
Residuo (petróleo), residuo atmosférico destilado al vacío extraído con disolvente	70913-85-8	Un residuo producido por la extracción con disolvente de un destilado al vacío de un residuo de la destilación atmosférica de aceite crudo.
Asfaltenos (petróleo),	91995-23-2	Combinación de hidrocarburos obtenida como un producto sólido negro complejo mediante la separación de residuos de petróleo mediante un tratamiento especial de una fracción ligera de hidrocarburos. La relación carbono/hidrógeno es especialmente alta.
Residuo (petróleo), craqueado térmicamente al vacío	92062-05-0	Combinación de hidrocarburos obtenidos por destilación al vacío de los productos de un proceso de craqueo térmico, con alta proporción de números de carbonos >C34, y ebullición >495 °C (923 °F).

Un ejemplo de residuo de hidrocarburo que se puede utilizar se da en la Tabla 2.

Tabla 2: Ejemplo de residuo de hidrocarburo

Propiedad	Residuos típicos de VDU, viscorreductor o viscorreductor evaporado al vacío.
Viscosidad, cSt	máx. 150,000 a 100 °C
Densidad g/ml	máx. 1.08 a 15 °C

## ES 3 020 337 T3

Azufre, % en peso	máx. 3.5
Contenido de Al/Si, ppm	máx. 10
Valor de P (si aplica)	mín. 1.05
Sólidos filtrables	Ninguno

5 En algunas realizaciones, las emulsiones de aceite en agua según la invención pueden contener típicamente un 20 % en peso o más de la fase "oleosa", por ejemplo, el residuo de hidrocarburo. En algunas realizaciones, la emulsión puede comprender hasta un 70 % en peso de la fase oleosa. En algunas realizaciones, la emulsión puede comprender entre un 20 % y un 30 % en peso de la fase oleosa.

### Fase Acuosa

El agua en la fase acuosa puede provenir de diversas fuentes. Un ejemplo de una especificación de agua que puede utilizarse se da en la Tabla 3.

Tabla 3: Ejemplo de especificación de agua para la producción de emulsiones de aceite en agua

Parámetro	Valor
Sólidos suspendidos	Menos de 10 mg/l y filtrado a 35µm
Cloruros, mg/l	Menos de 50
Metales alcalinos, mg/l	Menos de 20
Metales alcalinotérreos, mg/l	Menos de 30
Silicio como SiO <sub>2</sub> , mg/l	Menos de 40
pH	6.5 a 8
Dureza total	Máx. 6°dH

10

Opcionalmente, el agua puede pretratarse, por ejemplo, mediante filtración y/o desionización. En algunas realizaciones, el contenido de agua de las emulsiones de aceite en agua de la presente invención puede variar desde trazas hasta el 40 % en peso, típicamente en el rango del 5 al 30 % en peso. Preferiblemente, el contenido de agua está en el rango del 5 al 15 % en peso.

### 15 Aditivos químicos

La emulsión de aceite en agua de la presente invención comprende un tensioactivo y glicerol. En algunas realizaciones, la emulsión de aceite en agua puede comprender adicionalmente uno o más ácidos orgánicos. En algunas realizaciones, la emulsión de aceite en agua puede comprender adicionalmente un estabilizador polimérico. En algunas realizaciones, la emulsión de aceite en agua puede comprender adicionalmente un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihídricos de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>.

20

Los aditivos químicos se añaden típicamente a la fase acuosa antes de mezclarla con la fase oleosa al preparar la emulsión de aceite en agua. El glicerol puede añadirse a la fase oleosa, o a la fase acuosa o a ambas. El alcohol mono o dihídrico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> puede añadirse a la fase oleosa, o a la fase acuosa o a ambas.

25 Los aditivos químicos pueden proporcionarse por separado o pueden proporcionarse dos o más aditivos en un paquete de aditivos químicos prepreparado.

### Tensioactivos

La emulsión de aceite en agua de la invención comprende al menos un tensioactivo, que normalmente se añade a la fase acuosa antes de mezclarse con la fase oleosa cuando se prepara la emulsión de aceite en agua. En algunas realizaciones, si el glicerol está presente en la fase oleosa, el tensioactivo también se puede añadir a la fase oleosa.

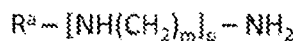
30

## ES 3 020 337 T3

El tensioactivo está presente en una cantidad que varía entre el 0.05 al 0.6 % en peso de la emulsión de aceite en agua. El objetivo del tensioactivo es actuar como emulsionante para estabilizar las gotitas de la fase oleosa en la fase acuosa. Se puede utilizar un rango de entre 0.05 y 0.5 % en peso de surfactante, por ejemplo, 0.08 al 0.4 % en peso.

- 5 Se pueden emplear varios tensioactivos. Puede haber un solo tensioactivo o una combinación de varios. Al menos un tensioactivo, opcionalmente todos los tensioactivos, puede seleccionarse entre uno o más de los siguientes:

- alquilaminas grasas según la fórmula;



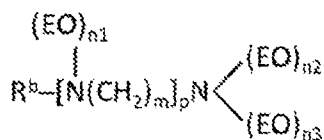
- 10 donde:

R<sup>a</sup> es un grupo alifático que tiene 12 a 24 átomos de carbono (preferiblemente 12-14, 14-16, 16-18, 18-20, 20-22 o 22-24 átomos de carbono)

m es un número de 2 o 3

p es un número de 0 a 3

- 15 - alquilaminas grasas etoxiladas según la fórmula;



donde:

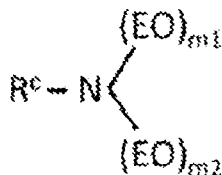
R<sup>b</sup> es un grupo alifático que tiene 12 a 24 átomos de carbono (preferiblemente 12-14, 14-16, 16-18, 18-20, 20-22 o 22-24 átomos de carbono).

- 20 m es un número de 2 o 3.

p es un número de 1 a 3.

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> y n<sub>3</sub> son cada uno independientemente un número dentro del rango mayor que 0 a 70, por ejemplo de 2 a 70, o de 3 a 70. En una realización, n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub> + n<sub>3</sub> es un número mayor que 0 y hasta 210. Cada uno de n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> y n<sub>3</sub> puede ser o no un número entero.

- 25 - alquilmonoaminas grasas etoxiladas según la fórmula;

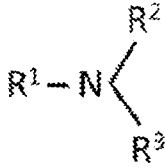


donde:

R<sup>c</sup> es un grupo alifático que tiene entre 12 a 24 átomos de carbono (preferiblemente 12-14, 14-16, 16-18, 18-20, 20-22 o 22-24 átomos de carbono).

- 30 m<sub>1</sub> y m<sub>2</sub> son cada uno un número dentro del rango mayor que 0 y hasta 70, por ejemplo de 2 a 70, o de 3 a 70. En una realización, m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> es un número mayor que 0 y hasta 140. Cada uno de m<sub>1</sub> y m<sub>2</sub> puede ser o no un número entero.

- alquilmonoaminas grasas metiladas según la fórmula;

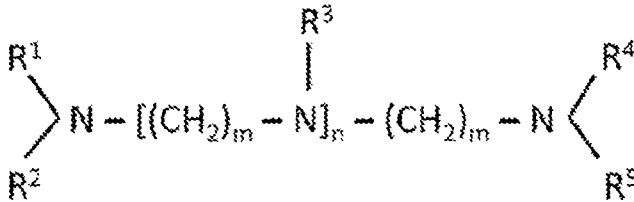


donde;

5 uno o dos de los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente entre grupos alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono (preferiblemente de 8-10, 10-12, 12-14, 14-16, 16-18, 18-20 o 20-22 átomos de carbono)

los grupos restantes de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son metilo;

- alquilaminas grasas metiladas según la fórmula;



donde;

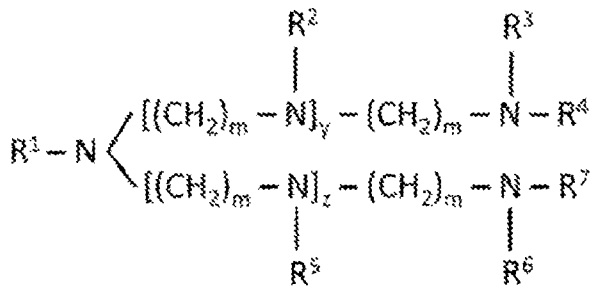
10 uno o dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> se seleccionan independientemente entre grupos alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono (preferiblemente 8-10, 10-12, 12-14, 14-16, 16-18, 18-20 o 20-22 átomos de carbono).

los grupos restantes de R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> son metilo.

n es un número entero de 1 a 5.

m es 2 o 3,

15 o según la fórmula;



donde:

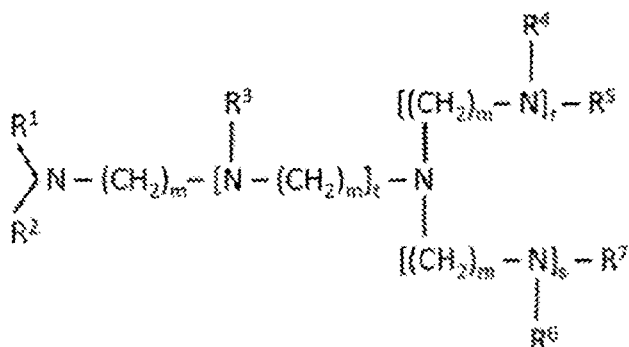
uno o dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> se seleccionan cada uno de entre grupos alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono (preferiblemente de 8-10, 10-12, 12-14, 14-16, 16-18, 18-20 o 20-22 átomos de carbono).

20 los grupos restantes de R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> son metilo.

m es 2 o 3.

y y z son números enteros de 0 a 4, y (y + z) es de 0 a 4.

o según la fórmula;



donde:

uno o dos de los grupos  $R^1$  a  $R^7$  son un grupo alifático que contiene de 8 a 22 átomos de carbono (preferiblemente 8-10, 10-12, 12-14, 14-16, 16-18, 18-20 o 20-22 átomos de carbono).

5 los grupos restantes de  $R^1$  a  $R^7$  son metilo.

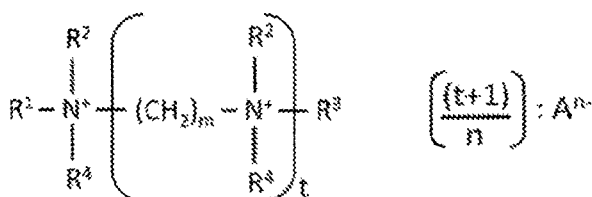
$m$  es 2 o 3.

$t$  está entre 0 y 3.

$r$  y  $s$  están entre 1 a 4, y  $(t + r + s)$  está entre 2 a 5.

y;

10 - alquilaminas grasas cuaternarias según la fórmula;



donde:

15  $R^1$  es un grupo alifático que tiene 12 a 24 átomos de carbono (preferiblemente 12-14, 14-16, 16-18, 18-20, 20-22, o 22-24 átomos de carbono), por ejemplo,  $-(CH_2)_y-CH_3$ , que opcionalmente comprende un grupo carbonilo adyacente al átomo de nitrógeno, es decir,  $-C(O)-(CH_2)_{(y-1)}-CH_3$ , donde  $y$  es de 10 a 22 (preferiblemente, y es de 10-12, 12-14, 14-16, 16-18, 18-20 o 20-22)

$R^2$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente, en cada caso, de entre H o un grupo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, y más preferiblemente 1 átomo de carbono;

$R^4$  se selecciona de H o un grupo alifático  $C_{1-4}$ ;

20  $m$  es 2 o 3;

$t$  es de 0 a 4.

$A$  es un anión;

$n$  es la valencia del anión.

25 Los grupos alifáticos mencionados en las fórmulas anteriores, incluidos los que contienen un grupo carbonilo, pueden estar opcionalmente sustituidos, típicamente con uno o más, por ejemplo, de 1 a 3, sustituyentes que se seleccionan independientemente entre hidroxilo,  $C_{1-3}$  alquilo,  $C_{1-3}$  alcoxi o  $C_{1-3}$  hidroxialquilo. Preferiblemente, los grupos alifáticos no contienen sustituyentes. Cada grupo alifático puede estar saturado o puede comprender enlaces carbono-carbono dobles o triples, por ejemplo, hasta 6 dobles enlaces, por ejemplo, hasta 3 dobles enlaces.

30 Preferiblemente,  $R^1$  tiene la fórmula  $C_{14-20}H_{24-41}$  o  $C(O)C_{13-19}H_{22-39}$ . Más preferiblemente, tiene la fórmula  $C_{14}$ .

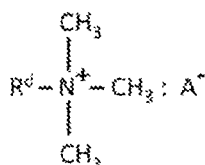
${}_{20}\text{H}_{24-41}$ .

Preferiblemente, cada  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se selecciona independientemente entre  $\text{CH}_3$ , H y  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Preferiblemente, cada  $\text{R}^4$  se selecciona independientemente entre  $\text{CH}_3$  y H.

Ejemplos de alquilaminas grasas incluyen:

- 5 - alquilmonoaminas grasas cuaternarias según la fórmula;



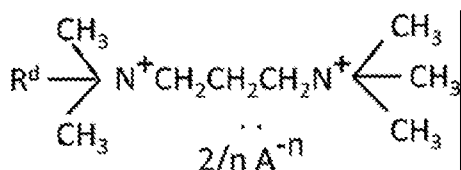
donde:

$\text{R}^d$  es un grupo alifático que tiene 12 a 24 átomos de carbono (preferiblemente 12-14, 14-16, 16-18, 18-20, 20-22, o 22-24 átomos de carbono).

- 10 A es un anión;

y

- alquildiaminas grasas cuaternarias según la fórmula;



- 15 donde:

$\text{R}^d$  es un grupo alifático que tiene 12 a 24 átomos de carbono (preferiblemente 12-14, 14-16, 16-18, 18-20, 20-22, o 22-24 átomos de carbono).

A es un anión.

n es la valencia del anión.

- 20 En lo anterior, el anión A se selecciona preferiblemente entre aquellos aniones que se unen a la amina cuaternaria con mayor fuerza que el carbonato. Ejemplos incluyen haluro, particularmente  $\text{Cl}^-$ , y aniones orgánicos como formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) y metanosulfonato ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ).

En lo anterior, el grupo "EO" es un grupo etoxilado ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ). El grupo etoxilado (o grupo poliéter para más de un grupo etoxilado enlazado) es típicamente terminando por H, es decir,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

- 25 En realizaciones, el tensioactivo se selecciona entre una o más alquil di-, tri- y tetra-triaminas grasas, alquil mono-, di- y tri-aminas grasas etoxiladas, y alquilaminas grasas cuaternarias.

En realizaciones adicionales, el tensioactivo se selecciona entre una o más alquildiaminas grasas, alquiltetraaminas grasas, alquildiaminas grasas etoxiladas y alquilaminas grasas cuaternarias. Ejemplos incluyen alquiltripropilentetraminas grasas, tal como tripropilentetramina de sebo, alquilpropilendiaminas grasas y etoxilato de oleildiamina.

- 30

El término "alquilo graso" incluye no solo grupos saturados (es decir, grupos  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{24}$  alquilo, preferiblemente  $\text{C}_{12-14}$ ,  $\text{C}_{14-16}$ ,  $\text{C}_{16-18}$ ,  $\text{C}_{18-20}$ ,  $\text{C}_{20-22}$  o  $\text{C}_{22-24}$ ), sino también grupos  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{24}$  parcialmente insaturados (es decir, grupos  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{24}$  alqueno, preferiblemente  $\text{C}_{12-14}$ ,  $\text{C}_{14-16}$ ,  $\text{C}_{16-18}$ ,  $\text{C}_{18-20}$ ,  $\text{C}_{20-22}$  o  $\text{C}_{22-24}$ ), por ejemplo, que tienen hasta seis dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$ . Los grupos alquilo grasos preferidos tienen no más de tres dobles enlaces. Ejemplos de grupos alquilo grasos incluyen oleilo ( $\text{C}_{18}$ , 1 doble enlace) y otros grupos asociados con el sebo, por ejemplo, palmitilo ( $\text{C}_{16}$ , 0 dobles enlaces), estearilo ( $\text{C}_{18}$ , sin dobles enlaces), miristilo ( $\text{C}_{14}$ , sin dobles enlaces), palmitoleílo ( $\text{C}_{16}$ , 1 doble enlace), linoleílo ( $\text{C}_{18}$ , 2 dobles enlaces) y linolenilo ( $\text{C}_{18}$ , 3 dobles

- 35

enlaces). El término "alquilo graso" incluye grupos alquilo tanto naturales como sintéticos; por ejemplo, los grupos alquilo sintéticos pueden comprender C<sub>15</sub> o C<sub>17</sub>. Ejemplos de grupos alquilo grasos adecuados incluyen grupos C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub> y C<sub>18</sub>, cada uno de los cuales puede estar completamente saturado o contener uno o más dobles enlaces.

5 El tensioactivo puede seleccionarse con base en la composición de la fase acuosa, la fase oleosa o la emulsión de aceite en agua en su conjunto. Por ejemplo, el tensioactivo puede seleccionarse para garantizar que los componentes de la fase acuosa o la fase oleosa sean solubles entre sí. Por ejemplo, el tensioactivo puede seleccionarse para asegurar que los componentes de la fase que contiene el alcohol mono o dihidrico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> sean solubles entre sí.

10 Alcohol

En algunas realizaciones, se puede incluir en la emulsión de aceite en agua un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. Por ejemplo, el alcohol puede estar comprendido en la fase oleosa y/o en la fase acuosa. Por ejemplo, el alcohol puede estar comprendido en la fase acuosa. Por ejemplo, el alcohol puede estar comprendido en la fase oleosa. Por ejemplo, el alcohol puede estar comprendido en la fase oleosa y la fase acuosa. Preferiblemente, el alcohol está comprendido en la fase acuosa.

15

En algunas realizaciones, el alcohol está presente en la fase que contiene glicerol (es decir, la fase que contiene glicerol contiene el alcohol). La fase que contiene glicerol es la fase (por ejemplo, la fase oleosa o la fase acuosa) que contiene el glicerol.

20 Se ha encontrado que cuando un alcohol seleccionado de la lista de alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> está comprendido en la emulsión de aceite en agua (por ejemplo, en la fase que contiene glicerol), es posible obtener una fase que contiene glicerol que tiene una densidad particularmente favorable. Por ejemplo, es posible obtener una fase que contiene glicerol que tiene una densidad que es aproximadamente +/- 0.05 g/ml (por ejemplo, +/- 0.05 g/ml) de un residuo de hidrocarburo. Se ha encontrado que dicha fase que contiene glicerol da como resultado una mayor estabilidad de la emulsión de aceite en agua (por ejemplo, a la formación de crema o la sedimentación).

25

Cuando se utiliza el término +/- 0.05 g/ml, significa que la densidad de la fase que contiene glicerol tiene un valor de +/- 0.05 g/ml respecto a la densidad del residuo de hidrocarburo o de +/- 0.05 g/ml respecto a la del residuo de hidrocarburo. Esto no significa que la fase que contiene glicerol tenga un valor dentro de +/- 0.05 g/mL del residuo de hidrocarburo.

30

En una realización preferida, la emulsión de aceite en agua comprende un residuo de hidrocarburo y la fase que contiene glicerol tiene una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.5 g/mL o desde -0.05 g/mL a aproximadamente -0.5 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.46 g/mL o desde -0.05 g/mL a aproximadamente -0.46 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.3 g/mL o desde -0.05 g/mL a aproximadamente -0.3 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.2 g/mL o desde -0.05 g/mL a aproximadamente -0.2 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.1 g/mL o desde -0.05 g/mL a aproximadamente -0.1 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.08 g/mL o desde -0.05 g/mL a aproximadamente -0.08 g/mL del residuo de hidrocarburos. En estas realizaciones, la densidad se mide a temperatura de almacenamiento.

35

40

En una realización preferida, la emulsión de aceite en agua comprende un residuo de hidrocarburo y la fase que contiene glicerol tiene una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.5 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.46 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.3 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.2 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.1 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde + 0.05 g/mL a aproximadamente + 0.08 g/mL del residuo de hidrocarburos. En estas realizaciones, la densidad se mide a temperatura de almacenamiento.

45

50

En una realización preferida, la emulsión de aceite en agua comprende un residuo de hidrocarburo y la fase que contiene glicerol tiene una densidad desde - 0.05 g/mL a aproximadamente - 0.5 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde - 0.05 g/mL a aproximadamente - 0.46 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede

55

tener una densidad desde - 0.05 g/mL a aproximadamente - 0.3 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde - 0.05 g/mL a aproximadamente - 0.2 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde - 0.05 g/mL a aproximadamente - 0.1 g/mL del residuo de hidrocarburos. Por ejemplo, la fase que contiene glicerol puede tener una densidad desde - 0.05 g/mL a aproximadamente - 0.08 g/mL del residuo de hidrocarburos. En estas realizaciones, la densidad se mide a temperatura de almacenamiento.

La temperatura de almacenamiento está entre 20 y 40 °C. Preferiblemente, la temperatura de almacenamiento es de 30 °C.

La emulsión de aceite en agua según cualquier realización anterior puede comprender desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 70 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de componentes en la emulsión no excede el 100 % en peso. Por ejemplo, la emulsión de aceite en agua puede comprender desde aproximadamente 1 a aproximadamente 60 % en peso, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso, o desde aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de componentes en la emulsión no excede el 100 % en peso. En algunas realizaciones, la emulsión de aceite en agua puede comprender desde aproximadamente 2 a aproximadamente 25 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de componentes en la emulsión no excede el 100 % en peso.

Por ejemplo, la emulsión de aceite en agua puede comprender aproximadamente 2, aproximadamente 10, aproximadamente 15, aproximadamente 20 o aproximadamente 25 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de los componentes en la emulsión no excede el 100 % en peso.

En algunas realizaciones, el alcohol mono o dihidrico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> es un alcohol mono o dihidrico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> lineal o ramificado. En algunas realizaciones, el alcohol se selecciona de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. En algunas realizaciones, el alcohol mono o dihidrico de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> es un alcohol mono o dihidrico de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o ramificado. En algunas realizaciones, el alcohol se selecciona de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. En algunas realizaciones, el alcohol mono o dihidrico de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> es un alcohol mono o dihidrico de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado.

En algunas realizaciones, el alcohol se selecciona de la lista que consiste en alcoholes monohidricos de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alcoholes monohidricos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o alcoholes monohidricos de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. El alcohol monohidrico de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> puede ser metanol, etanol, propanol o butanol. Por ejemplo, el alcohol dihidrico puede ser etilenglicol. Por ejemplo, el alcohol puede seleccionarse entre metanol, etanol o butanol (por ejemplo, 1-butanol, isobutanol, sec-butanol o terc-butanol).

En algunas realizaciones, el alcohol mono o dihidrico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> puede referirse a dos o más (por ejemplo, dos, tres o cuatro) alcoholes, cada uno seleccionado individualmente de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>.

En algunas realizaciones, la emulsión de aceite en agua, según cualquier realización descrita en el presente documento, puede comprender de aproximadamente 0.5 % a aproximadamente 70 % en peso de un segundo alcohol seleccionado individualmente de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, siempre que la suma de alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> en la emulsión de aceite en agua sea de aproximadamente 1 % al 70 % en peso y la suma de los componentes de la emulsión no exceda el 100 % en peso. Por ejemplo, la emulsión de aceite en agua puede comprender un primer alcohol (por ejemplo, metanol) y un segundo alcohol (por ejemplo, etanol), siempre que la suma de los alcoholes mono o dihidricos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> en la emulsión de aceite en agua sea de aproximadamente 1 % a aproximadamente 70 % en peso y la suma de los componentes de la emulsión no exceda el 100 % en peso.

En algunas realizaciones, la relación de glicerol:alcohol en la fase que contiene glicerol es de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:5, por ejemplo, de aproximadamente 38:2 a aproximadamente 1.5:2.5. En algunas realizaciones, la relación de glicerol:alcohol en la fase que contiene glicerol es de aproximadamente 38:2, aproximadamente 3:10; aproximadamente 2.5:1.5; aproximadamente 2:2, o aproximadamente 1.5:2.5.

En algunas realizaciones, la fase que contiene glicerol tiene una densidad de entre 0.8 g/ml y aproximadamente 1.3 g/ml (medida a 25 °C y utilizando el método descrito en la norma ISO 15212-1).

#### Estabilizador Polimérico

En algunas realizaciones, se pueden añadir uno o más estabilizadores poliméricos a la fase acuosa cuando se preparan las emulsiones de aceite en agua. Se incluyen preferiblemente en cantidades de hasta el 0.25 % en peso de la emulsión de aceite en agua. En algunas realizaciones, están presentes en cantidades que varían

## ES 3 020 337 T3

del 0.01 % al 0.10 % en peso.

Se pueden utilizar agentes estabilizadores y mejoradores de flujo poliméricos para mejorar la estabilidad estática en el almacenamiento, compensando la diferencial de densidad entre el residuo y la fase acuosa. También pueden modificar las características de viscosidad de la emulsión.

- 5 El aditivo estabilizador polimérico puede formar una estructura ligeramente gelificada en la fase acuosa que contiene el aditivo, lo que ayuda a mejorar la estabilidad estática de la emulsión de aceite en agua al mantener separadas las gotitas de residuos de hidrocarburos, evitando así la sedimentación durante las condiciones de almacenamiento estático. La débil estructura del gel también puede conferir baja resistencia o fluencia a la tensión aplicada, garantizando así características adecuadas de baja viscosidad de la emulsión, por ejemplo, durante el bombeo y la manipulación. Este comportamiento también puede recuperarse; por ejemplo, al bombear el combustible de emulsión de aceite en agua a un tanque, puede recuperarse sus características de estabilidad estática. El aditivo polimérico puede contribuir a lograr esto al interactuar con los demás aditivos de la formulación mediante mecanismos de entrelazamiento y enlace, formando un gel con estructura molecular.

- 15 Puede haber uno o más de un estabilizador polimérico y agente mejorador de flujo. Al menos un estabilizador polimérico y agente mejorador de flujo se selecciona de polímeros que contienen monómeros que comprenden sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias.

- 20 Ejemplos de dichos estabilizadores poliméricos y agentes mejoradores del flujo incluyen polímeros catiónicos que comprenden al menos un monómero catiónico seleccionado del grupo de sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo tales como sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de metilsulfato de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo de acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de metilsulfato de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil acrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil acrilamida, sal de clorhidrato de dimetilaminopropil acrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropil metacrilamida, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, cloruro de dialildimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio.

- 35 Se pueden seleccionar estabilizadores poliméricos adicionales y agentes mejoradores de flujo entre uno o más éteres de alquilhidroxialquilcelulosa (solubles en agua), preferiblemente que tienen un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono y un grupo hidroxialquilo (por ejemplo, hidroxietilo o hidroxipropilo), donde:

-  $DS_{\text{alquilo}}$  está en el rango de 0.1 a 2.5;

-  $MS_{\text{hidroxialquilo}}$  está en el rango de 0.2 a 4.0;

- 40 - peso molecular promedio en peso está en el rango de 100.000 a 2.000.000 Da (idealmente de 800.000 a 1.600.000 Da);

Algunos ejemplos incluyen éter de metil etil hidroxietil celulosa (soluble en agua), preferiblemente que tienen:

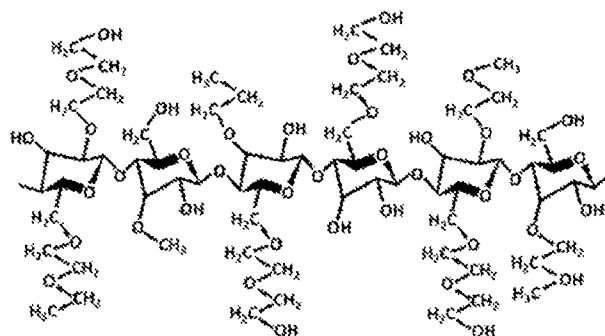
-  $DS_{\text{metilo}}$  en el rango de 0.3 a 1.5

-  $DS_{\text{etilo}}$  en el rango de 0.1 a 0.7

-  $MS_{\text{hidroxietilo}}$  en el rango de 0.2 a 3.0.

- 45 DS representa el grado de sustitución del componente especificado y MS representa el grado de sustitución molar del componente especificado.

Ejemplos adicionales de estabilizadores poliméricos adicionales incluyen aquellos en los que (en la fórmula representada a continuación) R es H,  $CH_3$  y/o  $[CH_2CH_2O]_nH$ .



Otros ejemplos de estabilizadores poliméricos adicionales y agentes mejoradores de flujo incluyen goma guar, almidón y derivados de almidón, hidroxietilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa.

Ácido

5 Se puede usar un ácido, es decir, un ácido de Brønsted, para activar el tensioactivo. En algunas realizaciones, las emulsiones de aceite en agua y/o la fase acuosa tienen un pH de 2 a 6, y más preferiblemente en el rango de 2 a 4.5, o de 3 a 4.5.

10 Las emulsiones de aceite en agua pueden comprender uno o más ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos comprenden al menos un enlace C-H, ejemplos de los cuales incluyen ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido para-toluenosulfónico y ácido benzoico.

Al menos uno de los ácidos orgánicos (opcionalmente todos) se selecciona preferiblemente entre ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico y ácido para-toluenosulfónico. Preferiblemente, al menos uno (opcionalmente todos) de los ácidos se selecciona entre ácido fórmico y ácido metanosulfónico.

15 Emulsiones de aceite en agua como combustibles

En algunas realizaciones, un combustible de emulsión de aceite en agua según la invención comprende una, más de una o todas las características definidas en la Tabla 4.

Tabla 4: Una realización de una emulsión de aceite en agua adecuada para uso como combustible

Componente	Rango típico (% en peso)*
Residuos de hidrocarburos	20-70
Agua	Traza hasta -40
Tensioactivo	0.05 a 0.6
Glicerol	0.5 a 70
Estabilizador polimérico	0 a 0.25
% en peso TOTAL	100 % en peso

\*en donde para cada emulsión, el total equivale al 100 % en peso.

20 Para evitar dudas, el término "% en peso", como se utiliza en este documento, se refiere al porcentaje en peso del componente activo. Por ejemplo, donde el componente es el tensioactivo, el término "% en peso" se refiere al porcentaje en peso del tensioactivo activo. Además, cuando se proporcionan rangos para cada ingrediente o componente activo, la suma de los ingredientes en la emulsión no debe exceder el 100 % en peso. Por ejemplo, en una emulsión de aceite en agua con 70 % en peso de residuo de hidrocarburo, se utilizará una proporción menor del componente glicerol, para no exceder el máximo del 100 % en peso. En una emulsión de aceite en agua con una cantidad mayor de 70 % en peso de glicerol, se utilizará una proporción menor de residuo de hidrocarburo.

30 En algunas realizaciones, la emulsión de aceite en agua puede comprender hasta 70 % en peso de glicerol, hasta 30 % en peso de residuos de hidrocarburos y solo trazas de agua. En dichas realizaciones, el glicerol actúa como equivalente del agua en la fase acuosa.

En algunas realizaciones, la emulsión de aceite en agua establecida en la Tabla 4 puede comprender

adicionalmente uno o más ácidos orgánicos en una cantidad suficiente para alcanzar un pH de la emulsión y/o de la fase acuosa en el rango de 2 a 6, preferiblemente en el rango de 2 a 4.5, o de 3 a 4.5.

5 Preparación de una emulsión de aceite en agua. La emulsión de aceite en agua se puede preparar mediante un proceso en el que se mezclan agua y el uno o más aditivos químicos para formar la fase acuosa; calentando un aceite que contiene hidrocarburos y, opcionalmente, glicerol; y mezclar el aceite que contiene hidrocarburos y la fase acuosa para formar una emulsión de aceite en agua.

Se prefiere que los aditivos químicos formen una solución acuosa al mezclarse con agua, aunque se puede tolerar una suspensión o emulsión siempre que haya suficiente mezcla con la fase que contiene aceite de hidrocarburos para asegurar un resultado de una emulsión estable de aceite en agua.

10 Se proporcionan ejemplos del aceite hidrocarburo anteriormente. Preferiblemente, se calienta a una temperatura suficiente para reducir su viscosidad por debajo de 500 cSt, por ejemplo, en el rango de 100 a 500 cSt o de 200 a 500 cSt.

15 Preferiblemente, se calienta a una temperatura tal que, al mezclarse con la fase acuosa, la temperatura resultante en la interfaz aceite-agua sea tal que la viscosidad de la fase oleosa sea inferior a 10000 cSt. Esto dependerá de las capacidades térmicas de la fase acuosa (que incorpora los aditivos químicos) y del aceite que contiene hidrocarburos, y también de sus concentraciones relativas.

La relación entre la temperatura en la interfaz y las temperaturas iniciales de las fases acuosa y la fase oleosa se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$T_{ac} = T_i + \left\{ (T_i - T_{aceite}) \times \left( \frac{C_{aceite}}{C_{ac}} \right) \times \left( \frac{[aceite]}{[ac]} \right) \right\}$$

20 En la ecuación anterior:

-  $T_i$  = temperatura en la interfase aceite/agua de la emulsión aceite-agua

-  $T_{aceite}$  = temperatura de la fase oleosa antes de la mezcla (°C)

-  $T_{ac}$  = temperatura de la fase acuosa antes de la mezcla (°C)

-  $C_{aceite}$  = capacidad calorífica específica de la fase oleosa (kJ/kg/°C)

25 -  $C_{ac}$  = capacidad calorífica específica de la fase acuosa (kJ/kg/°C)

- [aceite] = proporción de la fase oleosa (% en peso)

- [ac] = proporción de la fase acuosa (% en peso)

30 La temperatura de la fase oleosa ( $T_{aceite}$ ) antes de la mezcla debe ser tal que la viscosidad del aceite hidrocarburo se encuentre en el rango de 200-500 cSt. Si bien esto depende de la fuente de hidrocarburos, típicamente se encuentra en el rango de 110 a 230 °C.

35 La temperatura en la interfaz aceite/agua después de la mezcla ( $T_i$ ) debe ser tal que la viscosidad del aceite que contiene hidrocarburos sea inferior a 10 000 cSt. Esta temperatura debe ser inferior al punto de ebullición de la fase acuosa y también una temperatura a la que se preserve la estabilidad térmica y de fase de los aditivos químicos. Típicamente, esta temperatura se encuentra en el rango de 70 a 150 °C, por ejemplo, de 80 a 120 °C.

La temperatura de la fase acuosa antes de la mezcla ( $T_{ac}$ ) se selecciona de acuerdo con los requisitos anteriores de las temperaturas de  $T_i$  y  $T_{aceite}$ . Típicamente, está en el rango de 30 a 95 °C, por ejemplo, de 50 a 90 °C o de 50 a 70 °C.

40 La mezcla para formar la emulsión puede lograrse utilizando aparatos y tecnología conocidos por un experto en la materia, tal como un aparato mezclador de alto cizallamiento.

En una realización, se preparan y mezclan por separado dos emulsiones diferentes para formar una emulsión compuesta de aceite en agua, lo que permite un mayor control sobre las propiedades de la emulsión de aceite en agua deseada.

45 En las Figuras 1, 2 y 3 se presentan esquemas de ejemplo no limitativos de un proceso para preparar una emulsión de aceite en agua. En las Figuras 1, 2 y 3, las casillas marcadas como "glicerol" pueden contener el alcohol mono o dihidrico  $C_1$  a  $C_{10}$  en realizaciones en las que la emulsión de aceite en agua comprende un alcohol mono o dihidrico  $C_1$  a  $C_{10}$ . Es decir, el alcohol mono o dihidrico  $C_1$  a  $C_{10}$  puede mezclarse con el glicerol.

Un ejemplo esquemático no limitativo de un proceso para la preparación de una emulsión de aceite en agua, en donde el glicerol está presente en la fase acuosa se da en la Figura 1. El área designada (1) representa la fuente de aceite que contiene hidrocarburos que se utilizará como fase oleosa para la producción de la emulsión de aceite en agua.

5 El área designada (2) representa la fuente de agua adecuada.

En el área designada (3), el material de la fuente de aceite que contiene hidrocarburos (1) puede enfriarse mediante un medio a una temperatura adecuada para su almacenamiento, según sea necesario, y para un control adicional de la temperatura, según sea necesario, a fin de alcanzar una viscosidad de entre 250 a 500 cSt, para su introducción directa en la unidad de preparación de la emulsión (4). El agua (2) se calienta primero  
10 (típicamente entre el rango de 50 a 90 °C) en un intercambiador de calor (5), que también se utiliza para enfriar el producto de emulsión final (típicamente a menos de 90 °C), junto con un enfriamiento complementario (típicamente a menos de 60 °C) para permitir un manejo más fácil.

En el área (6), el estabilizador polimérico se mezcla opcionalmente en la fase acuosa, seguido de la adición del tensioactivo, ácidos orgánicos (opcionales) y glicerol en el área (7). Los aditivos químicos pueden variarse  
15 según sea necesario para lograr un combustible de emulsión con las especificaciones y los criterios de rendimiento requeridos.

Los aditivos químicos (tensioactivo, opcionalmente ácidos orgánicos, glicerol, opcionalmente un alcohol mono o dihidrico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y opcionalmente estabilizador polimérico) utilizados preferiblemente no contienen ningún componente o impureza que pueda afectar negativamente el uso de la emulsión resultante como combustible.  
20 Por lo tanto, preferiblemente, no aporten más de 50 ppm de compuestos halogenados y no más de 100 ppm de metales alcalinos en la especificación final del combustible de emulsión.

La fase acuosa pasa a través de un tanque/recipiente (8), que proporciona suficiente tiempo de residencia para que el ácido active completamente el tensioactivo. Tanto la fase acuosa como la fase oleosa que contiene hidrocarburos se introducen entonces en un molino coloidal de alto cizallamiento (9), cuya velocidad se ajusta  
25 para mezclar los componentes a fondo. Se pueden emplear uno o más molinos coloidales (10) en el proceso de fabricación, dependiendo del número de corrientes de componentes de emulsión requeridas de diferentes propiedades (es decir, una para la fabricación de un combustible de emulsión monocomponente, o dos o más requeridas para la fabricación de un combustible de emulsión multicomponente compuesto). Si se fabrica más de un componente, entonces los componentes que difieren pueden pasarse por un mezclador en línea (11) o  
30 mezclarse corriente abajo en las relaciones necesarias para obtener las propiedades correctas del combustible de emulsión de aceite en agua final. De esta manera, se pueden controlar eficazmente las características finales requeridas de distribución del tamaño de gotita, relación de fase hidrocarburo/agua (es decir, densidad energética) y viscosidad/reología.

Después de la producción, el combustible de emulsión puede almacenarse (12) para su posterior transporte y  
35 suministro para uso como combustible (13).

En la Figura 2 se presenta un ejemplo esquemático no limitativo de un proceso para preparar una emulsión de aceite en agua en donde el glicerol está presente en la fase oleosa.

En el área (14), el glicerol y el tensioactivo se mezclan con la fuente de residuos para formar la fase oleosa. Opcionalmente, se mezcla un estabilizador polimérico en la fase acuosa en el área (6), seguido de tensioactivo  
40 adicional y opcionalmente ácidos orgánicos en el área (7). El proceso continúa como entonces se describe en la Figura 1.

En la Figura 3 se presenta un ejemplo esquemático no limitativo de un proceso para preparar una emulsión de aceite en agua en donde el glicerol está presente tanto en la fase acuosa como en la fase oleosa.

En el área (14), el glicerol y el tensioactivo se mezclan con la fuente de residuos para formar la fase oleosa. En  
45 el área (6), el estabilizador polimérico opcional se mezcla con la fase acuosa, seguido de la adición del tensioactivo, opcionalmente ácidos orgánicos y glicerol en el área (7). El proceso continúa entonces como se describe en la Figura 1.

Proceso de evaluación, formulación y emulsificación de residuos de hidrocarburos

La formulación de la emulsión de aceite en agua puede optimizarse dependiendo de la naturaleza del aceite  
50 que contiene hidrocarburos, típicamente un residuo de hidrocarburos tal como uno de los enumerados en la Tabla 1.

Un experto en la técnica puede optimizar los aditivos químicos y sus concentraciones, que pueden utilizarse para diferentes residuos de hidrocarburos, y preferiblemente los componentes se seleccionan de forma que se garantice el cumplimiento de los requisitos operativos, de rendimiento o legislativos asociados.

## ES 3 020 337 T3

Para la preparación de la fase acuosa que contiene los aditivos (tensoactivo, opcionalmente ácido(s) orgánico(s), opcionalmente estabilizador polimérico, glicerol si está presente en la fase acuosa), se puede utilizar el siguiente procedimiento:

5 El volumen de agua que se utilizará para la preparación de la formulación de prueba se calienta entre 50 a 70 °C.

La cantidad necesaria de estabilizador polimérico (si se utiliza) se añade al agua caliente y se mezcla hasta su completa disolución.

Si se utilizan uno o más ácidos orgánicos, el pH de la solución se ajusta para estar entre el rango de 2 a 6, preferiblemente 2 a 4.5 o 3 a 4.5.

10 En esta etapa de la preparación, se añade la cantidad de tensoactivo y, opcionalmente, glicerol, y la fase acuosa se mezcla mientras se ajusta el pH usando ácido orgánico adicional hasta alcanzar el pH requerido. Esta mezcla continúa hasta que todos los aditivos se disuelven y se activan.

15 La fase acuosa se transfiere entonces a un sistema de molienda coloidal a escala de laboratorio (tal como la Planta de Investigación de Emulsiones DENIMOTECH™ SEP-0.3R, la cual es capaz de producir emulsiones a una capacidad máxima de 350 l/h; véase la Figura 4). Se introduce luego en el sistema una cantidad de la materia prima residual para su evaluación y se calienta a la temperatura requerida (como se indicó anteriormente).

La emulsión de prueba se puede preparar mediante el siguiente procedimiento:

Se inicia el flujo de agua de refrigeración al intercambiador de calor de salida del sistema.

20 Se inicia el bombeo de la fase acuosa preparada a través del sistema mediante el molino coloidal.

Se enciende el molino y se selecciona una velocidad adecuada de rango medio (por ejemplo, 9000 rpm para el sistema SEP-0.3R). La contrapresión del sistema se ajusta a aproximadamente 2 bar.

25 Una vez alcanzados flujos y temperaturas constantes, se inicia la bomba de residuos de hidrocarburos a un caudal bajo y se aumenta gradualmente hasta alcanzar el caudal requerido (por ejemplo, para obtener un contenido final de residuos de hidrocarburos en la emulsión). La contrapresión del sistema se ajusta para mantener un nivel de aproximadamente 2 bar. El caudal de agua al intercambiador de calor final se ajusta para garantizar que la emulsión fluya a la salida del sistema a una temperatura inferior a 90 °C.

30 Una vez que se logra el funcionamiento en estado estable del sistema (es decir, en términos de caudales, temperaturas y presiones), se toma una muestra de la emulsión de aceite en agua para realizar pruebas y análisis.

Para detener la producción, se detiene el bombeo del residuo a través del sistema y se mantiene el flujo de la fase acuosa para purgar todo el sistema.

35 Para la evaluación adicional y optimización del proceso, el procedimiento operativo del sistema de molino coloidal a escala de laboratorio será el mismo, ajustándose en consecuencia las variables de proceso y formulación requeridas.

El principio del procedimiento de producción para la fabricación de un combustible de emulsión de aceite en agua a gran escala utilizando una planta continua en línea será el mismo que el descrito anteriormente.

40 El análisis de estas preparaciones de emulsión de prueba proporciona una indicación del potencial de un residuo de hidrocarburo candidato para ser utilizado como materia prima para la producción del combustible de emulsión de aceite en agua mediante el proceso descrito, utilizando una formulación y condiciones "genéricas". Con base en los resultados de estas pruebas, se pueden realizar pruebas adicionales de la matriz de formulación, si es necesario, para ajustar y optimizar la respuesta del residuo a la emulsificación y las posteriores pruebas de estabilidad, centrándose en aspectos y variables específicos. La invención descrita anteriormente puede implementarse en diversas realizaciones, de las cuales se describen ejemplos no limitativos a continuación. Se prepararon emulsiones de aceite en agua de ejemplo mediante el proceso descrito anteriormente. Como se ha descrito anteriormente, el término "% en peso" como se usa en el presente document se refiere al % en peso del componente activo. Por ejemplo, donde el componente es el tensoactivo, el término "% en peso" se refiere al % en peso del tensoactivo activo.

45

Ejemplos		Comparador					
Ejemplo No	1	2	3	4	5	A	B
<b>Emulsión</b>							
Tipo de residuo	Residuo de destilación al vacío						
Contenido de residuo	60%	50%	50%	50%	40%	68%	70%
Contenido de Glicarol	20%	30%	40%	40%	50%	0%	0%
Contenido de agua	19.66%	19.66%	9.66%	9.70%	9.66%	31.66%	29.66%
Tensioactivo	0.30% AF134	0.30% AF134	0.30% AF134	0.30% AF134	0.30% AF134	0.30% AF134	0.30% AF134
Polímero	0.04% EM7000FQ	0.04% EM7000FQ	0.04% EM7000FQ	ninguno	0.04% EM7000FQ	0.04% EM7000FQ	0.04% EM7000FQ
Ácido	Fórmico / pH=4	Fórmico / pH=4	Fórmico / pH=4	Fórmico / pH=4	Fórmico / pH=4	Fórmico / pH=4	Fórmico / pH=4
Tipo de emulsión	Aceite en agua (glicarol disuelto en agua)						
D50 (µm)	5.4	4.0	4.4	4.1	5.8	4.7	3.3
D90 (µm)	13.4	12.2	12.7	20.9	14.9	15.4	10.6
Viscosidad dinámica	297	123	323	156	134	143	304



## ES 3 020 337 T3

Los datos muestran claramente un contenido de azufre reducido para las emulsiones de aceite en agua de los ejemplos en comparación con las emulsiones convencionales A y B. Las emulsiones de aceite en agua de la divulgación (ejemplos 1 a 5) muestran un contenido de carbono renovable significativo de entre 7.8 % en peso y 19.6 % en peso y también muestran entre 10 % y 25 % de valor calorífico neto renovable (NCV), en comparación con 0 % de NCV para las emulsiones convencionales A y B.

5

Ejemplo No	Ejemplo 6	Comparador C
Emulsión		
Tipo de Residuo	Residuo de destilación atmosférica	Residuo de destilación atmosférica
Contenido de residuos	58.5%	65%
Contenido de glicerol	6.5%	0%
Contenido de agua	35%	35%
Tensioactivo de Agua/Aceite 1	1.20% Span 80	1.20% Span 80
Tensioactivo de Agua/Aceite 2	0.10% Tween 80	0.10% Tween 80
Tensioactivo de Aceite/Agua	0.80% AF134	0.80% AF134
Polímero	0.04% EM7000FQ	0.04% EM7000FQ
Ácido	Fórmico / pH=4	Fórmico / pH=4
Tipo de emulsión	Glicerol en residuo en agua	
D50 (µm)	4.0	4.0
D90 (µm)	8.3	8.8
Visosidad dinámica (mPas, a 100s <sup>-1</sup> y 50°C)	162	128
NCV renovable (GJ/t)	1.0	0.0
NCV No renovable (GJ/t)	23.6	26.2
NCV Total (GJ/t)	24.6	26.2
C renovable	2.5%	0%
C no renovable	50.5%	56.1%
C Total	53.0%	56.1%
Contenido de azufre	0.77%	0.85%

## ES 3 020 337 T3

AF134 = Etoxilato de alquildiamina

EM7000FQ = Etil, metil, hidroxietilcelulosa

Fórmico = ácido fórmico

NCV = valor calorífico neto

5 El tensioactivo es 100 % activo.

De nuevo, se puede observar que, incluso con un contenido relativamente bajo de glicerol del 6.5 % en peso, se logró una cantidad significativa de carbono renovable del 2.5 %, lo cual resulta favorable en cuanto a las emisiones de CO<sub>2</sub>. El contenido de azufre también se redujo en comparación con las emulsiones convencionales.

Ejemplo No.	Componentes de la emulsión Residuo: glicerol: agua: alcohol (% en peso)	Densidad de fase que contiene glicerol (g/mL @ 25°C) Alcohol= metanol	Densidad de fase que contiene glicerol (g/mL @ 25°C) Alcohol= etanol	Densidad de fase que contiene glicerol (g/mL @ 25°C) Alcohol= tert- butanol
7	50 : 40 : 9.7 : 0	1.208	1.208	1.208
8	50 : 38 : 9.7 : 2	1.186	1.188	1.186
9	50 : 30 : 9.7 : 10	1.103	1.104	1.097
10	50 : 25 : 9.7 : 15	1.053	1.053	1.043
11	50 : 20 : 9.7 : 20	1.006	1.005	0.993
12	50 : 15 : 9.7 : 25	0.964	0.963	0.950

10

En cada uno de los ejemplos 7 a 12, la emulsión también comprende 0.3 % en peso de AF134 (alquildiamina etoxilada). Los ejemplos también comprenden ácido fórmico (pH 4) y el tipo de residuo es Residuo de Destilación al Vacío.

15

Los datos muestran claramente que la adición de un alcohol a la emulsión de aceite en agua da como resultado una fase que contiene glicerol con una densidad significativamente mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Una emulsión de aceite en agua que comprende una fase oleosa dispersa en una fase acuosa, comprendiendo la emulsión de aceite en agua:
  - de 0.05 a 0.6 % en peso de un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en alquilaminas grasas, alquilaminas grasas etoxiladas, alquilmonoaminas grasas etoxiladas, alquilmonoaminas grasas metiladas, alquilaminas grasas metiladas y alquilaminas grasas cuaternarias, o una combinación de las mismas; y
  - de 0.5 a 70 % en peso de glicerol;
  - en donde la emulsión de aceite en agua tiene las siguientes características:
    - un tamaño promedio de gotita (D[4,3]) de 3 a 15 µm;
- 5 - menos del 3 % en peso de las gotitas tienen un tamaño de partícula superior a 125 µm; y
  - una viscosidad dinámica de hasta 500 mPas a 50 °C y 100 s<sup>-1</sup>, en donde la viscosidad se mide en un instrumento Malvern Kinexus™.
- 10 2. Una emulsión de aceite en agua según la reivindicación 1, en donde el aceite de la fase oleosa comprende un residuo de hidrocarburo derivado de uno o más de; aceite crudo pesado procesado o betún natural; destilación atmosférica en refinerías; destilación al vacío en refinerías; viscorreducción, craqueo térmico o craqueo a vapor en refinerías; craqueo catalítico en refinerías; hidroprocesamiento e hidrocraqueo en refinerías; y procesos de desasfaltado; y/o el hidrocarburo es un residuo de hidrocarburo seleccionado entre aquellos que tienen los números de registro del Chemical Abstracts Service (CAS) 8052-42-4, 64741-45-3, 64741-56-6, 64741-67-9, 64741-75-9, 64741-80-6, 64742-07-0, 64742-78-5, 64742-85-4, 68748-13-7, 68783-13-1, 70913-85-8, 91995-23-2 o 92062-05-0, o combinaciones de los mismos.
- 15 3. Una emulsión de aceite en agua, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende hasta 70 % en peso de residuos de hidrocarburos, en donde la suma de los ingredientes en la emulsión no excede el 100 % en peso.
- 20 4. Una emulsión de aceite en agua, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde 20 % a 70 % en peso de glicerol, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.
- 25 5. Una emulsión de aceite en agua, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde aproximadamente 0.5 % a aproximadamente 70 % en peso de un alcohol seleccionado de la lista que consiste en alcoholes mono o dihidrícos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde la suma de los componentes en la emulsión no excede el 100 % en peso.
- 30 6. Una emulsión de aceite en agua según la reivindicación 5, en donde el alcohol se selecciona de la lista que consiste en metanol, etanol y butanol.
- 35 7. Una emulsión de aceite en agua según cualquier reivindicación anterior, en donde la contribución del glicerol al contenido de cenizas del combustible es inferior al 0.5 % en peso.
- 40 8. Una emulsión de aceite en agua según cualquier reivindicación anterior, que comprende:
  - uno o más ácidos orgánicos; O
  - uno o más ácidos orgánicos seleccionados de ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido p-toluenosulfónico y combinaciones de los mismos.
9. Una emulsión de aceite en agua según cualquier reivindicación anterior, en donde la emulsión y/o la fase acuosa tienen un pH desde 2 a 6.
10. Una emulsión de aceite en agua según cualquier reivindicación anterior, en donde la emulsión de aceite en agua comprende además un estabilizador polimérico.
11. Una emulsión de aceite en agua según la reivindicación 10, en donde el estabilizador polimérico se selecciona del grupo que consiste en sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo tales como sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de metilsulfato de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo de acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de metilsulfato de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de
  - 45
  - 50

- metacrilato de dimetilaminoetilo, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil acrilamida, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil acrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil acrilamida, sal de clorhidrato de dimetilaminopropil acrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropil metacrilamida, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, cloruro de dialildimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio, y combinaciones de los mismos.
- 5
12. Una emulsión de aceite en agua según cualquier reivindicación anterior,
- 10 en donde la emulsión de aceite en agua comprende de 0.03 a 0.08 % en peso de estabilizadores poliméricos y en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso; Y/O
- que comprende de 20 a 30 % en peso de residuos de hidrocarburos; y de 40 a 70 % en peso de glicerol, en donde la suma de los componentes de la emulsión no excede el 100 % en peso.
13. Una composición de combustible que comprende o que consiste en la emulsión de aceite en agua según se define en cualquier reivindicación anterior.
- 15
14. Una composición de combustible según la reivindicación 13, que es un combustible diésel; o que es un combustible marino; o que es un fueloil para aplicaciones de servicios generales de calefacción y energía.
15. Un proceso para preparar la emulsión de aceite en agua, según se define en una de las reivindicaciones 1 a 12, comprendiendo el proceso los siguientes pasos:
- 20
- calentar un aceite que contiene hidrocarburos y, opcionalmente, glicerol para formar la fase oleosa;
  - mezclar agua, el tensioactivo y, opcionalmente, glicerol para formar una solución acuosa; y
  - combinar la fase oleosa y la solución acuosa bajo condiciones suficientes para formar una emulsión de aceite en agua;
- en donde el glicerol está presente en la fase oleosa, o en la fase acuosa, o en la fase oleosa y la fase acuosa.
- 25

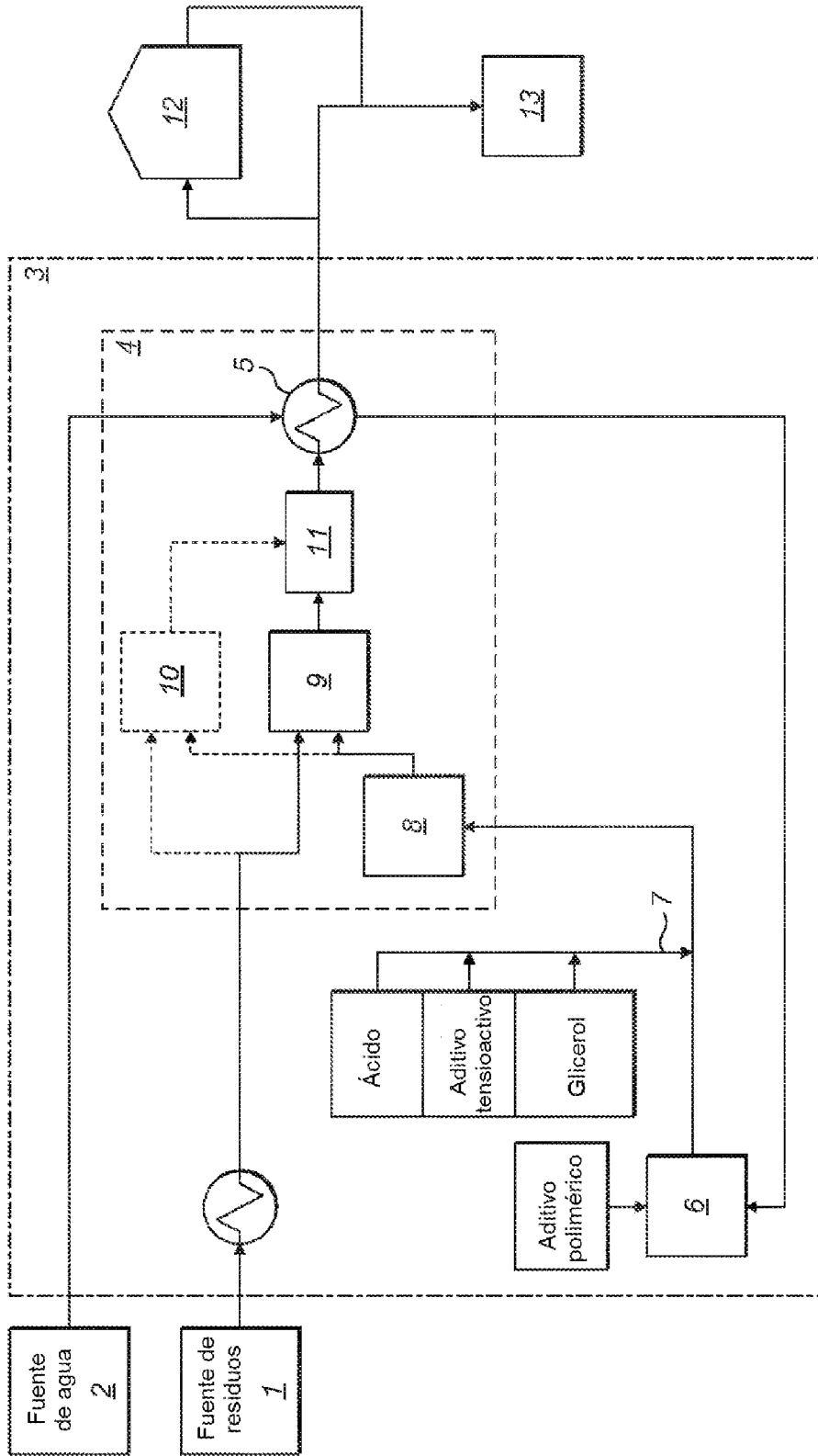


FIG. 1

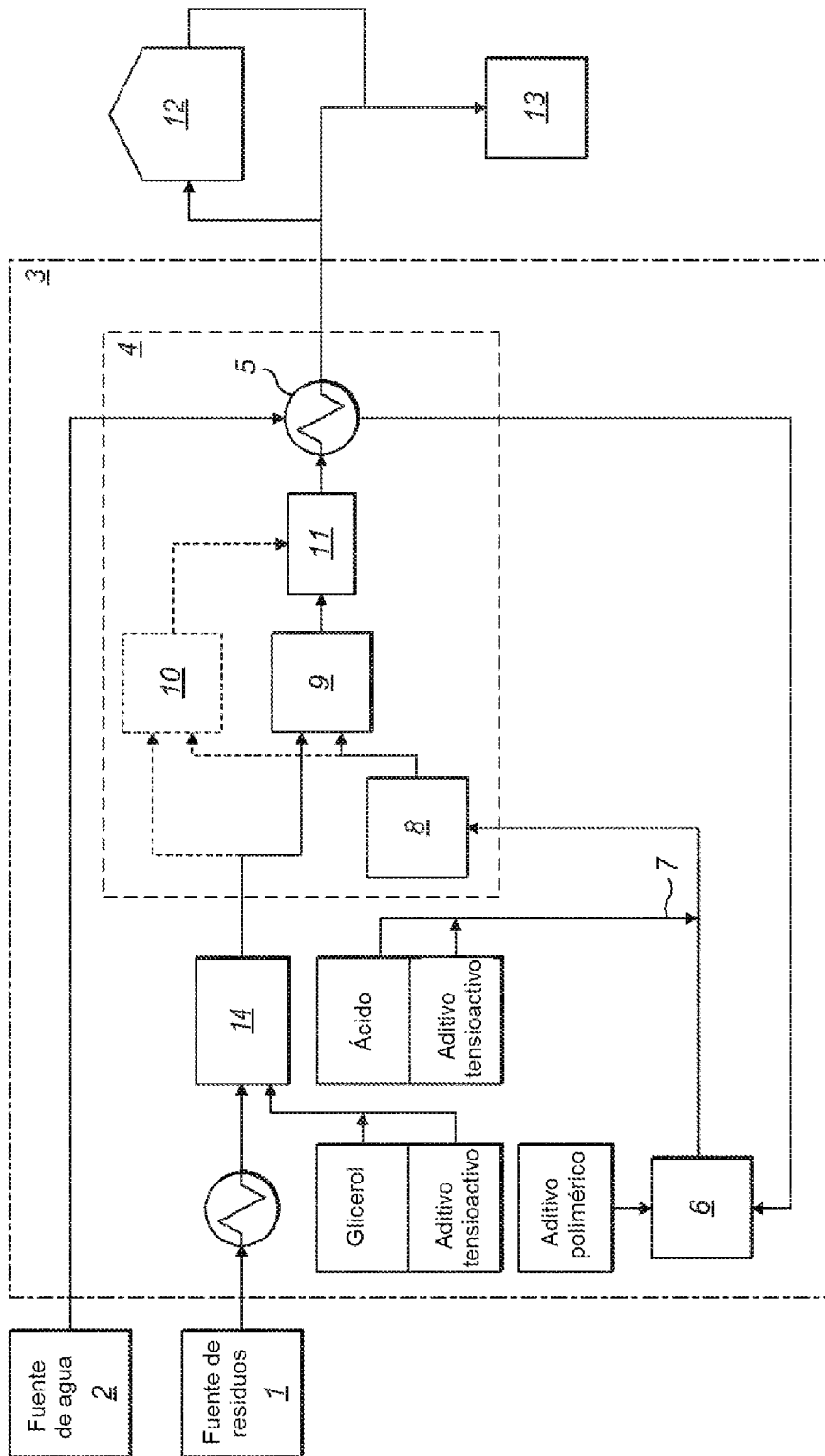


FIG. 2

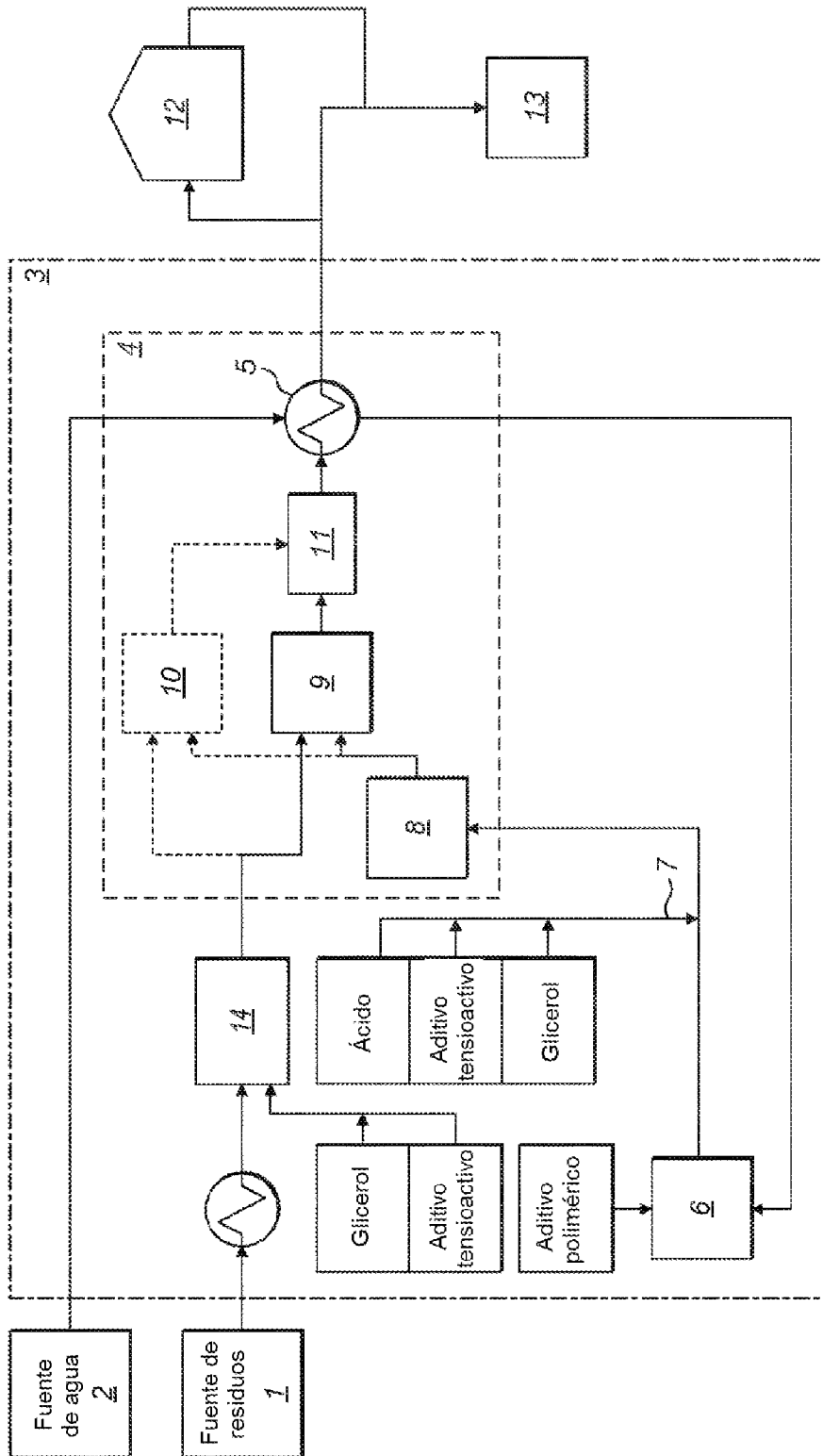
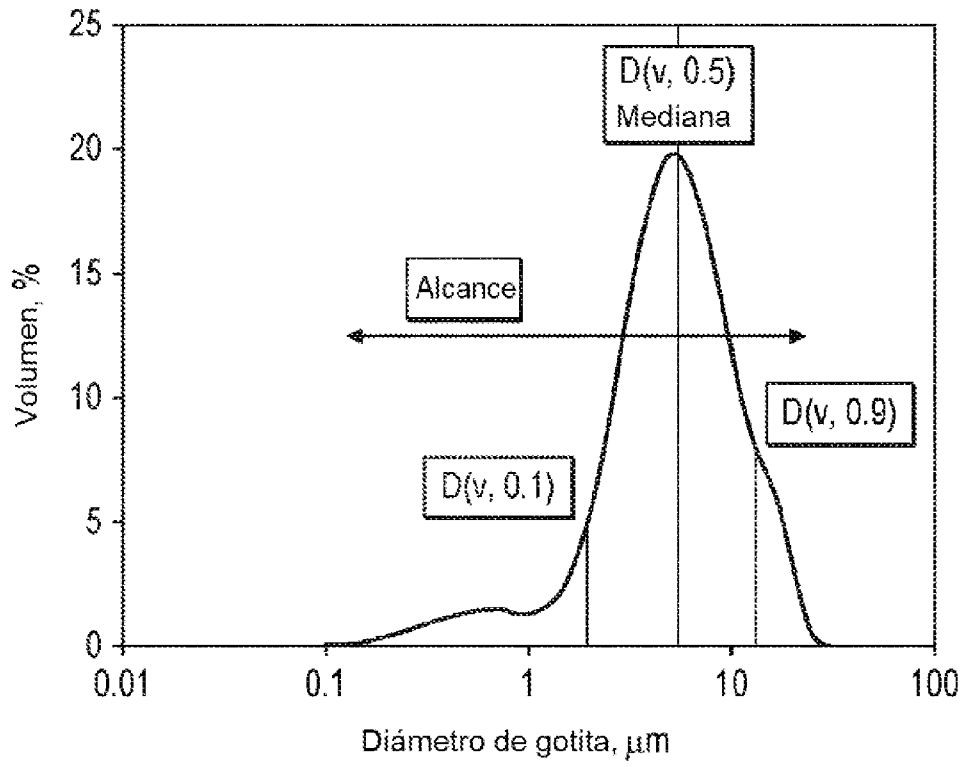


FIG. 3



**FIG. 4**

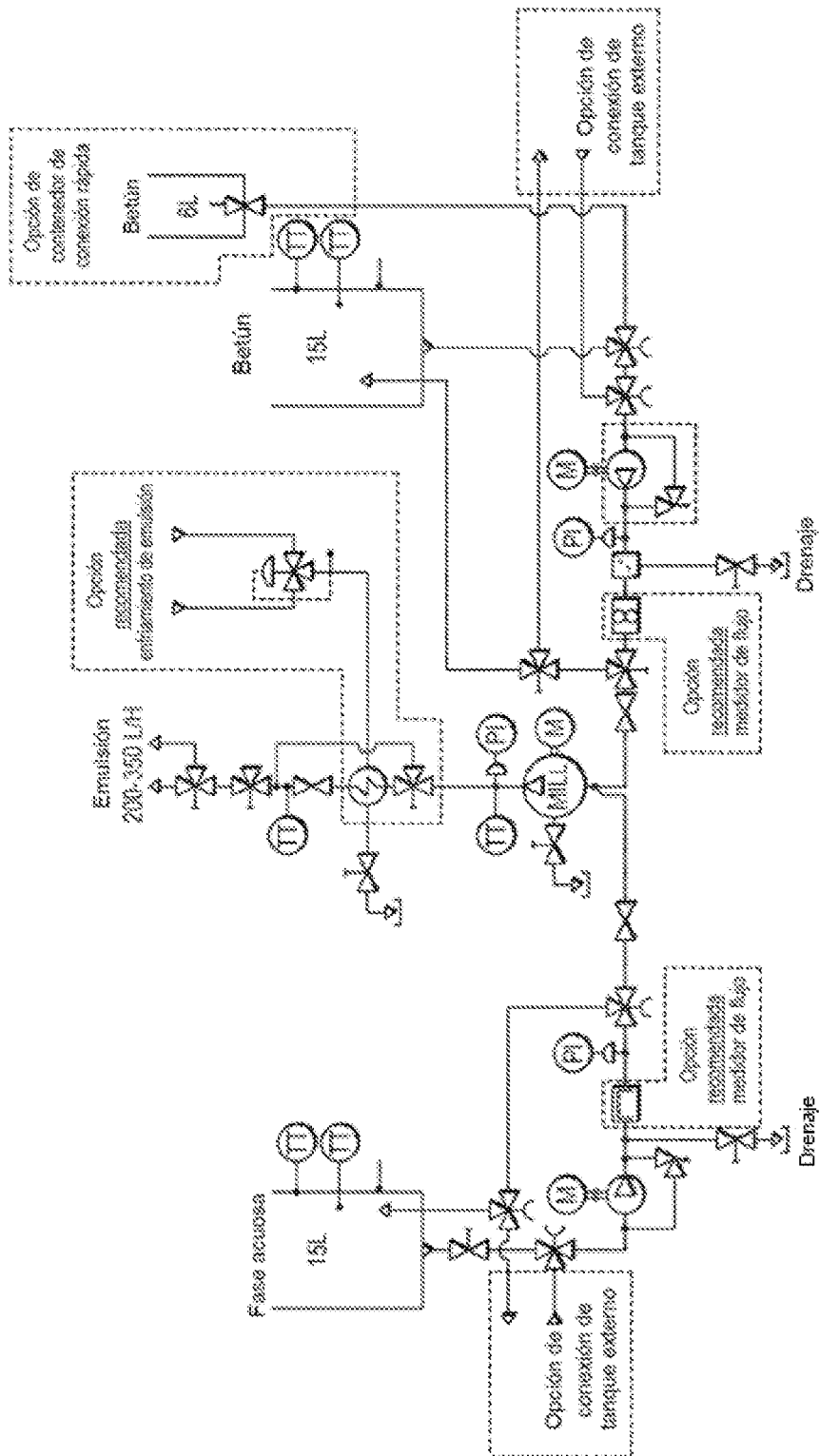


FIG. 5