

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 919**

51 Int. Cl.:

**B01D 63/14** (2006.01)  
**C02F 101/32** (2006.01)  
**C02F 1/44** (2013.01)  
**B01D 61/14** (2006.01)  
**B01D 63/10** (2006.01)  
**B01D 69/14** (2006.01)  
**B01D 71/02** (2006.01)  
**B01D 71/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2017 PCT/US2017/056951**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018 WO18075494**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2017 E 17800974 (2)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023 EP 3528933**

54 Título: **Procesos de purificación de corrientes de desechos de hidrocarburos mediante el uso de materiales microporosos que tienen propiedades de filtración y adsorción**

30 Prioridad:

**21.10.2016 US 201615299880**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.04.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUO, QUNHUI y**  
**PETERS, JAMES, C.**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ POU, Felipe**

ES 2 965 919 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 de corrientes de desechos de hidrocarburos mediante el uso de materiales microporosos que tienen propiedades de filtración y adsorción

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a procesos de purificación de corrientes de desechos que contienen hidrocarburos mediante el uso de materiales microporosos que tienen propiedades de filtración y adsorción.

10

Antecedentes de la invención

De acuerdo con el Departamento de Energía, 95 mil millones de litros (21 mil millones de galones) de agua coproducida se extraen por pozos de petróleo y gas en 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 en todos los efluentes de pozos.

15

Debido a su valor y debido a preocupaciones medioambientales, es necesario separar el petróleo de este efluente. Esto usualmente se hace mediante sedimentación gravitacional en grandes tanques, los cuales requieren significativos espacios y capital 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 recipientes 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 agua por calentamiento de las puntas ligeras y esencialmente por agitación de sus estructuras moleculares para que estos fluidos puedan separarse más fácilmente. El agua entonces es un subproducto.

20

25

Aunque el agua coproducida es común, esta es un desecho peligroso que es muy oneroso para los operadores y debe eliminarse, a veces con dificultad. El agua que, históricamente, podía enviarse a un arroyo o en un barril de madera, ahora debe canalizarse en recipientes de almacenamiento muy grandes. Costa afuera, esos recipientes están sujetos a los elementos superiores, o enganchados, mediante mangueras a barcos más antiguos y reacondicionados para almacenamiento. Esta agua de desecho se almacena por días para separar el petróleo del agua. El producto acuoso resultante todavía contiene algo de petróleo y otros posibles contaminantes. Este procedimiento no sólo es costoso, este es consumidor de tiempo, arriesgado, y consume energía. En un ambiente submarino costa afuera, los recipientes de almacenamiento de agua no son viables.

30

35

Los procesos corrientes de separación de agua-petróleo en superficie son lentos, perjudiciales para el medio ambiente y consumen una gran cantidad de energía en calentamiento. El agua residual final debe eliminarse y no puede liberarse directamente al océano. El agua almacenada a menudo debe tratarse con productos químicos para reducir las tensiones superficiales de fase e inducir la separación, lo que crea riesgo adicional por la manipulación de productos químicos y posibles derrames. Los volúmenes de agua producida costa afuera pueden ser en miles de barriles por día por pozo. Las instalaciones de procesamiento generalmente son una gran parte de un espacio ocupado continuo. El agua coproducida con frecuencia se reinyecta en el subsuelo debido a que el almacenamiento en la superficie no es un problema trivial. La eliminación suficiente de productos químicos controvertidos y de petróleo residual antes de cualquier eliminación es un proceso que preocupa a los reguladores, tal como la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA).

40

45

En las operaciones submarinas, como indicó anteriormente, simplemente no hay una opción de almacenamiento de gran volumen de agua disponible para la industria. La separación es inefectiva: una cantidad significativa de agua- petróleo permanece en solución después de la separación submarina, que resulta en una separación ineficiente y, en última instancia, en menores recuperaciones de hidrocarburos. Mas críticamente, las concentraciones de petróleo- en agua son elevadas (en el intervalo de 5 por ciento) debido a la falta de tiempo suficiente de residencia, lo cual resultará en la inyección de petróleo crudo en los pozos de eliminación junto con el agua producida. Por consiguiente, las zonas de eliminación eventualmente se obstruyen y se vuelven inefectivas para una eliminación adicional. Adicionalmente, el petróleo- en-agua que se bombea a las zonas de eliminación es producto perdido e inversión tanto para las compañías operativas como para el Gobierno Federal por regalías.

50

55

El documento de Estados Unidos 2014/246356 A1 está dirigido a métodos de separación de una corriente de emulsión fluida en una corriente de hidrocarburo y una corriente acuosa, por contacto de la corriente con una membrana microporosa para producir una corriente de producto de hidrocarburo y una corriente de producto acuoso.

60

Sería conveniente proporcionar una técnica sencilla y económica que pueda superar las deficiencias antes mencionadas. Esta técnica puede ahorrar a la industria cientos de millones de dólares en costos de operaciones y mantenimiento, y aumentar los ingresos además de ahorrar espacio. Adicionalmente, ese método puede eliminar muchas preocupaciones ambientales.

## Resumen de la invención

La presente invención está dirigida a un método de tratamiento de una corriente de desecho de hidrocarburos que comprende más de 0 hasta 2 por ciento en peso de hidrocarburo para formar un permeado acuoso el cual contiene menos de 50 partes por millón (ppm) de hidrocarburo y un retenido que contiene hidrocarburo, en donde el método comprende pasar la corriente de desecho que contiene hidrocarburo a través de una membrana microporosa para producir el permeado acuoso y el retenido que contiene hidrocarburo, en donde la corriente de desecho que contiene hidrocarburos incluye efluentes de petróleo crudo de pozos. La membrana comprende una matriz polimérica sustancialmente hidrófoba y un relleno de partículas finamente divididas, sustancialmente hidrófilo, distribuido por toda dicha matriz. La matriz polimérica tiene poros con un diámetro promedio en volumen de 0,3 a 0,7 micras, y al menos el 50 por ciento de los poros tiene un diámetro promedio de menos de 0,35 micras.

## Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico de las velocidades de permeado del cartucho para el cartucho experimental (Ejemplo 8) y el cartucho comparativo (CE-9) descritos en la presente descripción.

La Figura 2 es un gráfico de la concentración de petróleo en el permeado del cartucho experimental (Ejemplo 8) y el cartucho comparativo (CE-9) descritos en la presente descripción.

## Descripción detallada de la invención

Además de cualquier ejemplo de operaciones, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etcétera, usados en la memoria descriptiva y reivindicaciones, deben entenderse como que se modificaron en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades que desean obtenerse por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas habituales de redondeo.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico inherentemente contiene determinados errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de pruebas.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

Como es usado en esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un", "una", y "el/la" incluyen referencias en plural a menos que expresa, e inequívocamente, se limite a una referencia.

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

Como es usado en la siguiente descripción y reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados que se indican a continuación.

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

Como se usa en la presente "formado a partir de" denota un lenguaje de reivindicación abierto, por ejemplo, "que comprende". Como tal, se pretende que una composición "formada a partir" de una lista de componentes enumerados sea una composición que comprenda al menos estos componentes enumerados, y pueda comprender, además, otros componentes no enumerados, durante la formación de la composición.

Como se usa en la presente, el término "material inorgánico polimérico" significa un material polimérico que tiene una unidad de repetición de la cadena principal en base a un elemento o elementos distintos del carbono. Para más información, véase el documento de James Mark y otros, Inorganic Polymers, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992) en la página 5, el cual se incorpora específicamente como referencia en la presente descripción. Por otra parte, como se usa en la presente, el término "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 en base a carbono.

Un "material orgánico", como se usa en la presente, significa compuestos que contienen carbono en donde el carbono

está típicamente unido a sí mismo y al hidrógeno, y a menudo también a otros elementos, y excluye compuestos binarios tales como los óxidos de carbono, los carburos, disulfuro de carbono, etc.; tales compuestos ternarios como los cianuros metálicos, carbonilos metálicos, fosgeno, sulfuro de carbono, etc.; y los compuestos iónicos que contienen carbono tales como los carbonatos metálicos, por ejemplo, carbonato de calcio y carbonato de sodio. Véase el documento de R. Lewis, Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, (12<sup>ma</sup> Ed. 1993) en las páginas 761-762, y M. Silberberg, *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change* (1996) en la página 586.

Como se usa en la presente, el término "material inorgánico" significa cualquier material que no sea un material orgánico.

Como se usa en la presente, un material "termoplástico" es un material que se ablanda cuando se expone al calor y vuelve a su condición original cuando se enfría a temperatura ambiente. Como se usa en la presente, un material "termoestable" es un material que se solidifica o "endurece" irreversiblemente cuando se calienta o se cura de cualquier otra manera.

Como se usa en la presente, "material microporoso" o "material en lámina microporoso" significa un material que tiene una red de poros interconectados, en el que, sobre una base libre de recubrimiento, libre de tinta de impresión, libre de impregnantes y de pre-adhesión, los poros tienen un diámetro promedio en volumen (es decir, tamaño promedio de poro) que varía de 0,001 a 1,0 micrómetros, y constituye al menos 5 por ciento en volumen del material como se divulga en la presente descripción a continuación.

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

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

Como indicó anteriormente, la presente invención está dirigida a un método para tratar una corriente de desecho que contiene hidrocarburos para formar un retenido que contiene hidrocarburos y un permeado acuoso el cual contiene menos de 50 partes por millón (ppm) de hidrocarburo. El método comprende pasar la corriente de desecho que contiene hidrocarburos a través de una membrana microporosa para producir el retenido que contiene hidrocarburos y el permeado acuoso. La membrana comprende una matriz polimérica sustancialmente hidrófoba y un relleno de partículas, finamente dividido, sustancialmente hidrófilo distribuido por toda dicha matriz, en donde la matriz polimérica tiene poros con un diámetro promedio en volumen de desde 0,3 a 0,7 micras, y al menos 50 por ciento de los poros tienen un diámetro promedio de menos de 0,35 micras.

Como se mencionó anteriormente, la membrana comprende una matriz polimérica sustancialmente hidrófoba (divulgado en la presente descripción a continuación) y un relleno de partículas finamente dividido, sustancialmente hidrófilo, distribuido por toda la matriz.

Las membranas adecuadas para su uso en el método de la presente invención típicamente incluyen un material microporoso. Las membranas microporosas adecuadas comprenden generalmente:

(a) un material de matriz de poliolefina presente en una cantidad de al menos 2 por ciento en peso,

(b) un relleno hidrófilo, finamente dividido, de partículas, sustancialmente insoluble en agua, por ejemplo, cualquiera de las que se describen a continuación en la presente descripción, distribuido por toda la matriz, el relleno constituye de aproximadamente 10 por ciento a aproximadamente 90 por ciento en peso del material microporoso, en donde la relación en peso de relleno a poliolefina es superior a 0,3; y

(c) al menos 35 por ciento en volumen de una red de poros interconectados que se comunican a través del material microporoso. El material microporoso generalmente se prepara mediante el siguiente método:

(i) mezclar el(los) material(es) de matriz de poliolefina (a), el relleno (b) y un plastificante de procesamiento hasta que se obtenga una mezcla sustancialmente uniforme;

(ii) introducir la mezcla, opcionalmente con plastificante de procesamiento adicional, en un cilindro calentado de un extrusor de tornillo y extruir la mezcla a través de un troquel de laminado para formar una lámina continua;

(iii) enviar la lámina continua formada por el troquel a un par de rodillos de calandria calentados que actúan cooperativamente para formar una lámina continua de menor grosor que la lámina continua que sale del troquel;

(iv) opcionalmente estirar la lámina continua en al menos una dirección de estiramiento por encima del límite elástico, en donde el estiramiento ocurre durante o inmediatamente después de la etapa (ii) y/o la etapa (iii) pero antes de la etapa (v);

(v) pasar la lámina a una primera zona de extracción donde el plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente mediante extracción con un líquido orgánico;

(vi) pasar la lámina 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 lámina continua a través de una secadora para eliminar sustancialmente el agua residual y el líquido de extracción orgánico residual remanente; y

(viii) opcionalmente estirar la lámina continua en al menos una dirección de estiramiento por encima del límite

elástico, en donde el estiramiento ocurre durante o después de la etapa (v), etapa (vi) y/o etapa (vii) para formar un material microporoso.

5 Se debe señalar que, si bien el material de matriz polimérica puede calentarse y fundirse en un extrusor como indicó anteriormente en la preparación de la lámina de membrana, no está sinterizado; es decir, por 'sinterización' se entiende una etapa la cual hace que las partículas individuales de material, por ejemplo polímero o resina, se adhieran entre sí en una matriz porosa sólida sin la necesidad de introducir, separadamente, un aglutinante, mientras se retiene su identidad individual como partículas discretas en una extensión substancial durante el calentamiento. La sinterización puede conducirse sobre partículas poliméricas mediante calentamiento en un horno a una temperatura tal como 150  
10 °C por un tiempo para permitir la adhesión de las partículas entre sí, tal como al menos 1 hora. Por el contrario, el material(es) de la matriz polimérica usada en las membranas en el proceso de la presente invención se someten a un fundido de manera que no se produce la retención de la identidad de las partículas poliméricas individuales en la preparación de las membranas usadas en la presente invención.

15 Los materiales microporosos usados en las membranas pueden comprender una matriz de poliolefina. 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 ciertas de las modalidades de la presente invención, la matriz comprende un plastómero. Por ejemplo, la matriz puede comprender un plastómero derivado de buteno, hexeno y/u octeno. Los plastómeros adecuados están disponibles de ExxonMobil Chemical con el nombre comercial "EXACT".  
20

La matriz puede comprender un polímero diferente derivado de al menos un monómero etilénicamente insaturado, el cual puede usarse en su lugar o en combinación con él plastómero. Los ejemplos incluyen polímeros derivados de etileno, propileno y/o buteno, tales como polietileno, polipropileno y polibuteno. También son adecuadas poliolefinas de alta densidad y/o peso molecular ultra alto, tales como polietileno de alta densidad.  
25

La matriz de poliolefina puede comprender un copolímero de etileno y buteno.

30 Los ejemplos de poliolefina de peso molecular ultra alto (UHMW) no limitantes pueden incluir polietileno o polipropileno UHMW esencialmente lineales. Debido a que las poliolefinas UHMW no son polímeros termoestables que tienen un peso molecular infinito, técnicamente se clasifican como materiales termoplásticos.

35 El polipropileno de peso molecular ultra alto puede comprender polipropileno isotáctico de peso molecular ultra alto esencialmente lineal. A menudo, el grado de isotacticidad de tal polímero es de al menos 95 por ciento, por ejemplo, al menos 98 por ciento.

40 Aunque no existe ninguna restricción particular sobre el límite superior de la viscosidad intrínseca del polietileno UHMW, en un ejemplo no limitante, la viscosidad intrínseca puede variar de 18 a 39 decilitros/gramo, por ejemplo, de 18 a 32 decilitros/gramo. Aunque no existe ninguna restricción particular sobre el límite superior de la viscosidad intrínseca del polipropileno UHMW, en un ejemplo no limitante, la viscosidad intrínseca puede variar de 6 a 18 decilitros/gramo, por ejemplo, de 7 a 16 decilitros/gramo.

45 Para los propósitos de la presente invención, la viscosidad intrínseca se determina mediante extrapolación a concentración cero de las viscosidades reducidas o las viscosidades inherentes de varias soluciones diluidas de la poliolefina UHMW donde el solvente es decahidronaftaleno recién destilado al cual se adiciona 0,2 por ciento en peso del éster neopentantetraílico del ácido 3,5-diterc-butil-4-hidroxihidrocinámico [Núm. de registro CAS 6683-19-8]. Las viscosidades reducidas o las viscosidades inherentes de la poliolefina UHMW se determinan a partir de las viscosidades relativas obtenidas a 135 °C mediante el uso de un viscosímetro Ubbelohde No. 1 de acuerdo con los procedimientos generales de ASTM D 4020-81, excepto que se emplean varias soluciones diluidas de diferente concentración.  
50

El peso molecular nominal del polietileno UHMW está relacionado empíricamente con la viscosidad intrínseca del polímero de acuerdo con la siguiente ecuación:

55 
$$M=5,37 \times 10^4 [\eta]^{1,37}$$

en donde M es el peso molecular nominal y  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca del polietileno UHMW expresada en decilitros/gramo. De manera similar, el peso molecular nominal del polipropileno UHMW se relaciona empíricamente con la viscosidad intrínseca del polímero de acuerdo con la siguiente ecuación:  
60

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

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

Puede usarse una mezcla de polietileno de peso molecular ultra alto sustancialmente lineal y polietileno de peso

molecular menor. En ciertas modalidades, el polietileno UHMW tiene una viscosidad intrínseca de al menos 10 decilitros/gramo, y el polietileno de menor peso molecular tiene un índice de fusión ASTM D 1238-86 Condición E de menos de 50 gramos/10 minutos, por ejemplo, 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, por ejemplo, al menos 0,5 gramos/10 minutos, tal como al menos 1,0 gramo/10 minutos. La cantidad usada de polietileno UHMW (como por ciento en peso) en esta modalidad se describe en la columna 1, línea 52 a la columna 2, línea 18 de la Patente de Estados Unidos núm. 5,196,262, cuya descripción se incorpora en la presente descripción como referencia. Más particularmente, el por ciento en peso de polietileno UHMW usado se describe en relación con la Figura 6 de la Patente de Estados Unidos núm. 5,196,262; específicamente, con referencia a los polígonos ABCDEF, GHCI o JHCK de la Figura 6.

El peso molecular nominal del polietileno de menor peso molecular (LMWPE) es menor que el del polietileno UHMW. LMWPE es un material termoplástico y se conocen varios tipos diferentes. Un método de clasificación es por densidad, expresada en gramos/centímetro cúbico y redondeada a la milésima más cercana, de acuerdo con ASTM D 1248-84 (Reaprobada 1989). En la siguiente Tabla A se encuentran ejemplos de las densidades de LMWPE no limitantes.

Tabla A

Tipo	Abreviatura	Densidad, (g/cm <sup>3</sup> )
Baja densidad Polietileno	LDPE	0,910-0,925
Densidad Media Polietileno	MDPE	0,926-0,940
Alta densidad Polietileno	HDPE	0,941-0,965

Cualquiera, o todos, de los polietilenos enumerados en la Tabla A anterior, puede usarse como LMWPE en la matriz del material microporoso. Puede usarse HDPE porque este puede ser más lineal que el MDPE o LDPE. Los procesos para fabricar los distintos LMWPE se conocen bien y están bien documentados. Estos incluyen el proceso de alta presión, el proceso de la Compañía Phillips Petroleum, el proceso de la Compañía Standard Oil (Indiana) y el proceso Ziegler. El índice de fusión ASTM D 1238-86 Condición E (esto es, 190 °C y 2,16 kilogramos de carga) del LMWPE es menor a aproximadamente 50 gramos/10 minutos. A menudo, el índice de fusión de Condición E es menor a aproximadamente 25 gramos/10 minutos. El índice de fusión de Condición E puede ser menor a aproximadamente 15 gramos/10 minutos. El índice de fusión ASTM D 1238-86 Condición F (esto es, 190 °C y 21,6 kilogramos de carga) del LMWPE es de al menos 0,1 gramos/10 minutos. En muchos casos, el índice de fusión de Condición F es al menos 0,5 gramos/10 minutos, tal como al menos 1,0 gramos/10 minutos.

El UHMWPE y el LMWPE pueden, conjuntamente, constituir al menos 65 por ciento en peso, por ejemplo, al menos 85 por ciento en peso, del polímero de poliolefina del material microporoso. Además, el UHMWPE y el LMWPE pueden, conjuntamente, constituir sustancialmente el 100 por ciento en peso del polímero de poliolefina del material microporoso.

El material microporoso puede comprender una poliolefina que comprende polietileno de peso molecular ultra alto, polipropileno de peso molecular ultra alto, polietileno de alta densidad, polipropileno de alta densidad o mezclas de estos.

Si se desea, también pueden estar presentes otros polímeros orgánicos termoplásticos en la matriz del material microporoso con la condición de que su presencia no afecte materialmente las propiedades del sustrato del material microporoso de manera adversa. La cantidad del otro polímero termoplástico el cual puede estar presente depende de la naturaleza de dicho polímero. En general, puede usarse una cantidad mayor 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 de polímeros orgánicos termoplásticos no limitantes 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 porción de los grupos carboxilo de los copolímeros que contienen carboxilo pueden neutralizarse con sodio, zinc o similares. Generalmente, el material microporoso comprende al menos 70 por ciento en peso de poliolefina UHMW, en base a el peso de la matriz. En una modalidad no limitante, el otro polímero orgánico termoplástico descrito anteriormente está sustancialmente ausente de la matriz del material microporoso.

Como se mencionó anteriormente, las membranas de la presente invención comprenden, además, un relleno de partículas, finamente dividido, sustancialmente hidrófilo, distribuido por toda la matriz. Por "sustancialmente hidrófilo" se entiende que los rellenos tienen propiedades polares y tienen tendencia a interactuar con agua y otras sustancias polares, pero son insolubles en ellas.

Los rellenos adecuados pueden incluir rellenos orgánicos tales como polímeros hidrófilos, microesferas hidrófilas, biopolímeros hidrófilos y similares. Ejemplos de rellenos inorgánicos adecuados no limitantes pueden incluir rellenos

silíceos y rellenos no silíceos. Tales rellenos pueden incluir partículas de sílice, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de calcio, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de antimonio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de zinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio e hidróxido de magnesio. En una modalidad particular, el relleno de partículas finamente dividido comprende un material de relleno inorgánico seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de zirconio y mezclas de estos.

En las modalidades particulares de la presente invención, el relleno de partículas comprende partículas de sílice, tales como partículas de sílice precipitada. Es importante distinguir la sílice precipitada del gel de sílice ya que estos materiales diferentes tienen propiedades diferentes. Con respecto a esto se hace referencia al documento R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, Nueva York (1979). Catálogo de la Biblioteca del Congreso No. QD 181.S6144, cuya descripción completa se incorpora en la presente descripción como referencia. Tenga en cuenta especialmente las páginas 15-29, 172-176, 218-233, 364-365, 462-465, 554-564 y 578-579. El gel de sílice usualmente se produce comercialmente a pH bajo mediante acidificación de una solución acuosa de un silicato metálico soluble, típicamente, silicato de sodio, con ácido. El ácido empleado es generalmente un ácido mineral fuerte, tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, aunque, en ocasiones, es usado dióxido de carbono. Debido a 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, entonces, puede describirse como una red tridimensional rígida, coherente y no precipitada de partículas contiguas de sílice amorfa coloidal. El estado de subdivisión varía desde grandes masas sólidas 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 usualmente se produce comercialmente mediante combinación de una solución acuosa de un silicato metálico soluble, normalmente silicato de metal alcalino tal como silicato de sodio, y un ácido de manera que las partículas coloidales crezcan en una solución débilmente alcalina y sean coaguladas por los iones de metal alcalino de la solución resultante de sal soluble de metal alcalino. Pueden usarse diversos ácidos, incluidos los ácidos minerales, pero el ácido preferido es el 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, puede ser un electrolito tal como una sal orgánica o inorgánica soluble, o puede ser una combinación de ambos.

La sílice precipitada, entonces, puede describirse como agregados precipitados de partículas finales de sílice amorfa coloidal que en ningún momento han existido 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 han sido pulverizados y que normalmente tienen una estructura más abierta, es decir, un volumen específico de poro más elevado. Sin embargo, el área superficial específica de la sílice precipitada medida por el método de Brunauer, Emmet, Teller (BET) mediante el uso de nitrógeno como adsorbato es, a menudo, menor que la del gel de sílice.

En la presente invención pueden emplearse varias sílices precipitadas diferentes, pero las sílices precipitadas preferidas son aquellas obtenidas mediante precipitación a partir de una solución acuosa de silicato de sodio mediante el uso de un ácido adecuado tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o dióxido de carbono. Tales sílices precipitadas son en sí mismas conocidas y los procesos para producir las se describen en detalle en la patente de Estados Unidos núm. 2,940,830 y en la patente de Alemania Occidental núm. 35 45 615, cuyas descripciones completas se incorporan en la presente descripción como referencia, incluyendo especialmente los procesos para fabricar sílices precipitadas y las propiedades de los productos.

Las sílices precipitadas usadas en la presente invención pueden producirse mediante un proceso que implica las siguientes etapas sucesivas:

- (a) se prepara una solución madre inicial de silicato acuoso de metal alcalino que tiene la alcalinidad deseada y se adiciona 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) se adicionan simultáneamente al reactor el agente acidificante y la solución adicional de silicato de metal alcalino con agitación mientras se mantiene el valor de alcalinidad y la temperatura del contenido del reactor en los valores deseados,
- (d) se detiene la adición de silicato de metal alcalino al reactor y se adiciona agente acidificante adicional para ajustar el pH de la suspensión resultante de sílice precipitada a un valor de acidez deseado,
- (e) la sílice precipitada en el reactor se separa de la mezcla de reacción, se lava para eliminar las sales subproducto, y
- (f) se seca para formar la sílice precipitada.

A continuación, los sólidos de sílice lavados se secan mediante el uso de técnicas convencionales de secado. Ejemplos de tales técnicas no limitantes incluyen secado en horno, secado en horno al vacío, secadores rotatorios, secado por aspersión o secado instantáneo por centrifugación. Ejemplos de secadores por aspersión no limitantes incluyen atomizadores rotatorios y secadores por aspersión con boquilla. El secado por pulverización puede llevarse a cabo

mediante el uso de cualquier tipo adecuado de atomizador, en particular un atomizador de turbina, de boquilla, de presión de líquido o atomizador de doble fluido.

Los sólidos de sílice lavados pueden no estar en condiciones que sean adecuadas para el secado por aspersión. Por ejemplo, los sólidos de sílice lavados pueden ser demasiado gruesos para secarlos por aspersión. En un aspecto del proceso descrito anteriormente, los sólidos de sílice lavados, por ejemplo, la torta de filtración 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, por ejemplo, hidróxido de sodio, de 6 a 7, por ejemplo, 6,5, y luego se alimenta a la boquilla de entrada del secador por aspersión.

La temperatura a la cual se seca la sílice puede variar ampliamente pero será inferior a la temperatura de fusión de la sílice. Típicamente, la temperatura de secado variará desde más de 50 °C hasta menos de 700 °C, por ejemplo, desde más de 100 °C, por ejemplo, de 200 °C a 500 °C. En un aspecto del proceso descrito anteriormente, los sólidos de sílice se secan en un secador por aspersión que tiene una temperatura de entrada de aproximadamente 400 °C y una temperatura de salida de aproximadamente 105 °C. El contenido de agua libre de la sílice seca puede variar, pero normalmente está en el intervalo de aproximadamente 1 a 10 % en peso, por ejemplo, de 4 a 7 % en peso. Como se usa en la presente, el término "agua libre" significa agua que se puede eliminar de la sílice mediante calentamiento durante 24 horas de 100 °C a 200 °C, por ejemplo, 105 °C.

La sílice seca también puede enviarse 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, por ejemplo, como se ejemplifica mediante trituración y pulverización. También puede usarse la molienda con energía fluida mediante el uso de aire o vapor sobrecalentado como fluido de trabajo. La sílice precipitada obtenida está usualmente en forma de polvo.

Lo más frecuente es que la sílice precipitada se seque por rotación o por aspersión. Se ha observado que las partículas de sílice secadas por rotación demuestran mayor integridad estructural que las partículas de sílice secadas por aspersión. Estas son menos probables a romperse en partículas más pequeñas durante la extrusión y otro procesamiento subsecuente durante la producción del material microporoso que las partículas secadas por aspersión. La distribución del tamaño de las partículas secadas por rotación no cambia tan significativamente como la de las partículas secadas por aspersión durante el procesamiento. Las partículas de sílice secadas por aspersión son más friables que las secadas por rotación, lo que a menudo proporciona partículas más pequeñas durante el procesamiento. Es posible usar una sílice secada por aspersión de un tamaño particular de partículas de manera que la distribución final del tamaño de partícula en la membrana no tenga un efecto perjudicial sobre el flujo de agua. En determinadas modalidades, la sílice está reforzada; es decir, tiene una integridad estructural de manera que la porosidad se conserva después de la extrusión. Más preferida es una sílice precipitada en la cual el número inicial de partículas de sílice y la distribución inicial del tamaño de las partículas de sílice prácticamente no cambian por las tensiones aplicadas durante la fabricación de la membrana, de manera que esté presente una amplia distribución del tamaño de partículas en la membrana terminada. 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 puedan usarse para influir y adaptar la distribución del tamaño de partículas, lo que proporciona propiedades únicas a la membrana final.

La superficie de las partículas de relleno puede modificarse de cualquier manera bien conocida en la técnica, que incluye, pero no se limita a, cambiar química o físicamente sus características superficiales mediante el uso de técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la superficie del relleno puede tratarse con una fracción antiensuciamiento tal como polietilenglicol, carboxibetaína, sulfobetaina y polímeros de estos, moléculas de valencia mixta, oligómeros y polímeros de estos, y mezclas de estos. Otra modalidad puede ser una mezcla de rellenos en la cual una se trata con una fracción cargada positivamente y la otra se trata con una fracción cargada negativamente. La superficie del relleno también puede modificarse con grupos funcionales tales como cationes o aniones que permiten la eliminación dirigida de contaminantes específicos en una corriente de fluido a purificar mediante el uso de la membrana microporosa. También pueden usarse partículas de relleno no tratadas. Las partículas de relleno recubiertas con recubrimientos hidrófilos pueden reducir el ensuciamiento y eliminar el procesamiento de humectación previa. Las partículas de relleno recubiertas con recubrimientos hidrófobos también pueden reducir el ensuciamiento y pueden ayudar a la desgasificación y ventilación del sistema.

Las partículas de relleno adecuadas, por ejemplo, partículas de sílice precipitada, típicamente tienen un tamaño promedio final de partícula de 1 a 100 nanómetros.

El área superficial de las partículas de relleno, en particular, partículas de sílice, se considera área superficial tanto externa como interna debido a la presencia de poros. Esta área superficial puede tener un impacto significativo en el desempeño. Los rellenos de elevada área superficial son materiales de tamaño de partícula muy pequeño, materiales que tienen un alto grado de porosidad o materiales que exhiben ambas características. Normalmente, el área superficial del propio relleno está en el intervalo de aproximadamente de 125 a aproximadamente 700 metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ) como es determinado por el método Brunauer, Emmett, Teller (BET) de acuerdo con

ASTM C 819-77 mediante el uso de nitrógeno como adsorbato pero modificado mediante desgasificación del sistema y la muestra durante una hora a 130 °C. A menudo, el área superficial BET está en el intervalo de aproximadamente de 190 a 350 m<sup>2</sup>/g, más frecuentemente las partículas de relleno adecuadas, en particular las partículas de sílice presentan un área superficial BET de 351 a 700 m<sup>2</sup>/g.

El cociente BET/CTAB es la relación entre el área superficial total de la partícula de relleno (por ejemplo, sílice precipitada), que incluye el área superficial contenida en los poros sólo accesibles a moléculas más pequeñas, como el nitrógeno (BET), y el área superficial externa (CTAB). Esta relación típicamente se denomina medida de microporosidad. Un valor de microporosidad elevado, es decir, un número de cociente BET/CTAB elevado, es una proporción elevada de la superficie interna - accesible a la pequeña molécula de nitrógeno (área superficial BET) pero no a partículas más grandes - a la superficie externa (CTAB).

Se ha sugerido que la estructura, es decir, los poros, formados dentro del relleno, por ejemplo sílice precipitada, durante su preparación pueden tener un impacto en el desempeño. Dos medidas de esta estructura son la relación de área superficial BET/CTAB de la sílice precipitada mencionada anteriormente y la amplitud relativa ( $\gamma$ ) de la distribución del tamaño de los poros de la sílice precipitada. La amplitud relativa ( $\gamma$ ) 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 es el valor  $\gamma$ , más estrecha es la distribución del tamaño de los poros dentro de la partícula de sílice precipitada.

Los valores de sílice CTAB pueden determinarse mediante el uso de una solución de CTAB y el método descrito a continuación. El análisis se realiza mediante el uso de un titulador automático Metrohm 751 Titrino, equipado con una bureta Metrohm Intercambiable "Snap-In" de 50 mililitros y un Colorímetro de Sonda Brinkmann Modelo PC 910 equipado con un filtro de 550 nm. En adición, se usa un Mettler Toledo HB43 o equivalente para determinar la pérdida de humedad de la sílice a 105 °C y puede usarse una centrífuga Fisher Scientific Centrifric™ modelo 225 para separar la sílice y la solución de CTAB residual. El exceso de CTAB puede determinarse mediante auto titulación con una solución de Aerosol OT® hasta alcanzar la turbidez máxima, la cual puede detectarse con el colorímetro de sonda. El punto máximo de turbidez se considera correspondiente a una lectura en milivoltios de 150. Conociendo la cantidad de CTAB adsorbida para un peso dado de sílice y el espacio ocupado por la molécula de CTAB, se calcula el área superficial específica externa de la sílice y se expresa como metros cuadrados por gramo en base al peso seco.

Las soluciones necesarias para las pruebas y la preparación incluyen un tampón de pH 9,6, bromuro de cetil [hexadecil] trimetil amonio (CTAB), dioctilsulfosuccinato de sodio (Aerosol OT) e hidróxido de sodio 1 N. La solución tampón de pH 9,6 puede prepararse al disolver 3,101 g de ácido ortobórico (99 %; Fisher Scientific, Inc., grado técnico, cristalino) en un matraz volumétrico de un litro, que contiene 500 mililitros de agua desionizada y 3,708 gramos de cloruro de potasio sólido (Fisher Scientific, Inc., grado técnico, cristalino). Mediante el uso de una bureta, se adicionan 36,85 mililitros de una solución de hidróxido de sodio 1 N. La solución se mezcla y se diluye a volumen.

La solución de CTAB se prepara mediante el uso de 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 adicionan 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 agitadora magnética. Puede taparse el vaso de precipitados y agitar a temperatura ambiente hasta que el polvo de CTAB esté totalmente disuelto. La solución se transfiere a un matraz volumétrico de 2 litros, con enjuague del vaso de precipitados y la barra agitadora con agua desionizada. Se deja que las burbujas se disipen y la solución se diluye al volumen con agua desionizada. Puede adicionarse una barra agitadora grande y mezclar la solución en un agitador magnético durante aproximadamente 10 horas. La solución de CTAB puede usarse después de 24 horas y por solo 15 días. La solución de Aerosol OT® (dioctilsulfosuccinato de sodio, Fisher Scientific Inc., 100 % sólido) puede prepararse mediante el uso de 3,46 g  $\pm$  0,005 g, los cuales se colocan en un plato de pesaje. El Aerosol OT® sobre 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 agitadora grande. La solución de Aerosol OT® se disuelve y se enjuaga en un matraz volumétrico de 2 litros. La solución se diluye hasta la marca de volumen de 2 litros en el matraz volumétrico. La solución de Aerosol OT® se deja envejecer por un mínimo de 12 días antes de usar. La vida útil de la solución de Aerosol OT® es de 2 meses a partir de la fecha de preparación.

Antes de preparar la muestra de área superficial, se debe verificar el pH de la solución de CTAB y ajustar como sea necesario a un pH de 9,6  $\pm$  0,1 mediante el uso de una solución de hidróxido de sodio 1 N. Para los cálculos de prueba, debe prepararse y analizarse una muestra en blanco. Se pipetea 5 mililitros de la solución de CTAB y se adicionan 55 mililitros de agua desionizada a un vaso de precipitados de 150 mililitros y se analizan en un titulador automático Metrohm 751 Titrino. El titulador automático está programado para la determinación del blanco y de las muestras con los siguientes parámetros: Medición del punto de densidad = 2, deriva de la señal = 20, tiempo de equilibrio = 20 segundos, volumen inicial = 0 ml, volumen final = 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, posicionados de manera que la punta y la longitud de recorrido de la foto sonda estén completamente sumergidas. Tanto la punta como la foto sonda deben estar esencialmente equidistantes de la parte inferior del vaso y sin tocarse entre sí. Con agitación mínima

(configuración de 1 en el agitador Metrohm 728), el colorímetro se ajusta a 100 % T antes de cada determinación del blanco y de la muestra y la titulación inicia con la solución de Aerosol OT®. El punto final puede registrarse como el volumen (ml) de titulante a 150 mV.

5 Para la preparación de la muestra de prueba, se pesan aproximadamente 0,30 gramos de sílice en polvo en un recipiente de 50 mililitros que contiene una barra de agitación. Las muestras de sílice granulada se dividieron con un separador de muestras (antes de molerlas y pesarlas) para obtener una submuestra representativa. Se usó un triturador estilo molinillo de café para moler los materiales granulados. Luego se pipetearon 30 mililitros de la solución de CTAB de pH ajustado en el recipiente de muestra que contenía 0,30 gramos de sílice en polvo. Después se mezcla la solución de sílice y CTAB en un agitador por 35 minutos. Cuando se termina el mezclado, la sílice y la solución de CTAB se centrifugan por 20 minutos para separar la sílice y el exceso de solución de CTAB. Cuando se termina la centrifugación, la solución de CTAB se pipetea en un recipiente limpio sin los sólidos separados, y se refiere como "centrifugado". Para el análisis de la muestra, se colocan 50 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados de 150 mililitros que contiene una barra de agitación. Luego se pipetea 10 mililitros de la muestra centrifugada para su análisis en el mismo vaso de precipitados. La muestra se analiza mediante el uso de la misma técnica y procedimiento programado usado para la solución en blanco.

Para determinar el contenido de humedad, se pesan aproximadamente 0,2 gramos de sílice en el Mettler Toledo HB43 mientras se determina el valor de CTAB. El analizador de humedad se programó a 105 °C con el criterio de apagado de secado 5. La pérdida de humedad se registra con una precisión de + 0,1 %.

El área superficial externa se calcula mediante el uso de la siguiente ecuación,

$$25 \quad \text{Área superficial CTAB (base seca) [m}^2\text{/g]} = \frac{(2V_o - V) \times (4774)}{(V_o W) \times (100 - Vol)}$$

en donde,

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

35 Típicamente, el área superficial CTAB de las partículas de sílice usadas en la presente invención varía de 120 a 500 m<sup>2</sup>/gramo. A menudo, la sílice demuestra un área superficial CTAB de 170-280 m<sup>2</sup>/gramo. Más a menudo, la sílice demuestra un área superficial CTAB de 281-500 m<sup>2</sup>/gramo.

40 En ciertas de las modalidades de la presente invención, el valor BET de la sílice precipitada será un valor de manera que el cociente del área superficial BET en metros cuadrados por gramo al área superficial CTAB en metros cuadrados por gramo es igual o mayor que 1,0. A menudo, la relación BET a CTAB es 1,0-1,5. Más a menudo, la relación BET a CTAB es 1,5-2,0.

45 Los valores de área superficial BET reportados en los ejemplos de la presente solicitud se determinaron de acuerdo con el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) de acuerdo con ASTM D 1993-03. El área superficial BET puede determinarse mediante el ajuste de cinco puntos de presión relativa a partir de una medición de la isoterma de sorción de nitrógeno realizada con un instrumento Micromeritics TriStar 3000™. Una estación de flujo Prep-060™ proporciona calor y un flujo de gas continuo para preparar las muestras para el análisis. Antes de la sorción de nitrógeno, las muestras de sílice se secan por calentamiento a una temperatura de 160 °C en flujo de nitrógeno (grado P5) por al menos una (1) hora.

50 Las partículas de relleno pueden constituir de 10 a 90 por ciento en peso del material microporoso. Por ejemplo, tales partículas de relleno pueden constituir de 25 a 90 por ciento en peso del material microporoso, tal como de 30 por ciento a 90 por ciento en peso del material microporoso, o de 40 a 90 por ciento en peso del material microporoso, o de 50 a 90 por ciento en peso del material microporoso, e incluso de 60 por ciento a 90 por ciento en peso del material microporoso. El relleno está típicamente presente en el material microporoso de la presente invención en una cantidad de 25 por ciento a aproximadamente 85 por ciento en peso del material microporoso. A menudo, la relación en peso de relleno a poliolefina en el material microporoso es mayor a 0,3, frecuentemente de 1,4 a 3,5:1. Alternativamente, la relación en peso de relleno a poliolefina en el material microporoso puede ser mayor a 4:1, por ejemplo, tan alta como 10:1.

60 El material microporoso usado en la membrana empleada en el proceso de la presente invención comprende además una red de poros interconectados que se comunican por todo el material microporoso. Los poros tienen un diámetro promedio en volumen de 0,3 a 0,7 micras, tal como de 0,03 a 0,5 micras. Por otra parte, al menos el 50 por ciento, tal como al menos el 55 por ciento, o al menos el 60 por ciento, o al menos el 70 por ciento de los poros tienen un diámetro promedio de menos de 0,35 micras.

65

## ES 2 965 919 T3

5 Sobre una base libre de impregnantes, tales poros pueden comprender al menos 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 de 35 a 70 por ciento en volumen del material microporoso. A menudo, los poros comprenden al menos el 35 por ciento en volumen, o incluso al menos el 45 por ciento en volumen del material microporoso. Tal elevada porosidad proporciona una mayor área superficial en todo el material microporoso, lo cual 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.

10 Como se usa en la presente y en las reivindicaciones, la porosidad (también conocida como volumen hueco) del material microporoso, expresada como por ciento en volumen, se determina de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

15 en donde  $d_1$  es la densidad de la muestra, la cual se determina a partir del peso de la muestra y el volumen de la muestra determinados a partir de las mediciones de las dimensiones de la muestra, y  $d_2$  es la densidad de la porción sólida de la muestra, la cual 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 mediante el uso de un Quantachrome Stereopycnometer™ (Quantachrome Corp.) de acuerdo con el manual de operaciones adjunto.

20 El diámetro promedio en volumen, o tamaño promedio de poros, de los poros del material microporoso puede determinarse por porosimetría de mercurio mediante el uso de un porosímetro Auto Pore III (Micromeritics, Inc.) de acuerdo con el manual de operaciones adjunto. El porosímetro determina automáticamente el radio promedio de poro en volumen para un solo escáner. Al operar el porosímetro, se realiza un escáner en el intervalo de alta presión (de 138 kilopascales absolutos a 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 promedio de poro en volumen se toma como el doble del radio promedio de poro en volumen determinado por el porosímetro. De cualquier otra manera, se realiza un escáner adicional en el intervalo de baja presión (de 7 a 165 kilopascales absolutos) y el diámetro promedio de poro en volumen se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$d = 2 [v_1 r_1/w_1 + v_2 r_2/w_2] / [v_1/w_1 + v_2/w_2]$$

30 en donde  $d$  es el diámetro promedio de poro 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 promedio de poro en volumen determinado a partir del escáner de alta presión,  $r_2$  es el radio promedio de poro en volumen determinado a partir del escáner de baja presión,  $w_1$  es el peso de la muestra sometida al escáner de alta presión, y  $w_2$  es el peso de la muestra sometida al escáner de baja presión. El diámetro promedio en volumen de los poros es de 0,3 a 0,7 micrómetros (micras). Además, como se mencionó anteriormente, al menos el 50 por ciento de los poros pueden tener un diámetro promedio de al menos 0,35 micras. En el curso de la determinación del diámetro promedio de poro en volumen mediante el uso del procedimiento anterior, en ocasiones se registra el radio máximo de poro detectado. Esto se toma del escáner del intervalo de baja presión, si se ejecuta; de cualquier otra manera, se toma del escáner del intervalo de alta presión. El diámetro máximo de poro es el doble del radio máximo de poro. Debido a que algunas etapas de producción o tratamiento, por ejemplo, procesos de recubrimiento, procesos de impresión, procesos de impregnación y/o procesos de unión, pueden resultar en 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 con respecto a la porosidad, el diámetro promedio en volumen de los poros y el diámetro máximo de poros se determinan para el material microporoso antes de la aplicación de una o más de dichas etapas de producción o tratamiento.

50 La porosidad también puede medirse mediante el uso de un densímetro Gurley, modelo 4340, fabricado por GPI Gurley Precision Instruments de Troy, Nueva York. Los valores de porosidad informados son una medida de la velocidad del flujo de aire a través de una muestra o su resistencia al flujo de aire a través de la muestra. La unidad de medida para este método es el "segundo Gurley" y representa el tiempo en segundos para pasar 100 cc de aire a través de 6,45 cm<sup>2</sup> (área de 1 pulgada cuadrada) mediante el uso de un diferencial de presión de 12,4 cm (4,88 pulgadas) de agua. Los valores más bajos equivalen a una menor resistencia al flujo de aire (se permite que pase más aire libremente). Para los propósitos de la presente invención, las mediciones se completan mediante el uso del procedimiento enumerado en el manual del Densímetro Automático MODELO 4340.

60 En ciertas de las modalidades de la presente invención, para preparar los materiales microporosos, se mezclan el relleno, polvo de polímero (polímero de poliolefina), plastificante de procesamiento y cantidades menores de lubricante y antioxidante hasta que se obtiene una mezcla sustancialmente uniforme. La relación en peso de relleno a polvo de polímero empleada en la formación de la mezcla es esencialmente la misma que la del sustrato de material microporoso a producir. La mezcla, conjuntamente con el plastificante de procesamiento adicional, se introduce en el cilindro calentado de un extrusor de tornillo. Unido al extrusor hay un troquel, tal como un troquel de laminado, para formar la forma final deseada.

65 En un proceso de fabricación ilustrativo, el material se forma en una lámina o película, y la lámina continua o película formada por el troquel se envía a un par de rodillos de calandria calentados que actúan cooperativamente para formar

una lámina continua de menor grosor que la lámina continua que sale del troquel. El grosor final puede depender de la aplicación de uso final deseada. El material microporoso puede tener un grosor que varía de 0,7 a 18 mil (17,8 a 457,2 micras) y demuestra un punto de burbuja de 0,07 a 5,2 bar (1 a 80 psi) en base a etanol.

5 En ciertas modalidades, la lámina que sale de los rodillos de calandria se estira, luego, en al menos una dirección de estiramiento por encima del límite elástico. Alternativamente, el estiramiento puede tener lugar durante o después de salir del troquel de laminado o durante el calandrado, o en múltiples ocasiones, pero típicamente este se realiza después de la extracción. El sustrato de material microporoso estirado puede producirse por estiramiento del producto intermedio o final en al menos una dirección de estiramiento por encima del límite elástico. Normalmente, la relación de estiramiento es al menos aproximadamente 1,1. En muchos casos, la relación de estiramiento es al menos aproximadamente 1,3, tal como al menos aproximadamente 1,5. Con frecuencia, la relación de estiramiento está en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 15. A menudo, la relación de estiramiento está en el intervalo de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 10. Preferentemente, la relación de estiramiento está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

15 Las temperaturas a las cuales se realiza el estiramiento pueden variar ampliamente. El estiramiento puede realizarse aproximadamente a temperatura ambiente, pero normalmente se emplean temperaturas elevadas. El producto intermedio puede calentarse mediante cualquiera de una amplia variedad de técnicas, antes, durante y/o después del estiramiento. Ejemplos de estas técnicas incluyen calentamiento por radiación, tal como el proporcionado por calentamiento eléctrico o calentadores infrarrojos o a gas, calentamiento por convección, tal como el proporcionado por la recirculación de aire caliente, y calentamiento conductivo, tal como el proporcionado por contacto con rodillos calentados. Las temperaturas las cuales se miden con propósitos de control de temperatura pueden variar de acuerdo con el aparato usado y las preferencias personales. Por ejemplo, pueden colocarse dispositivos de medición de temperatura para determinar las temperaturas de las superficies de los calentadores infrarrojos, los interiores de los calentadores de infrarrojos, las temperaturas del aire de los puntos entre los calentadores de infrarrojos y el producto intermedio, las temperaturas del aire caliente en circulación en puntos dentro de 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 estiramiento, la temperatura del fluido de transferencia de calor que entra o sale de dichos rodillos, o las temperaturas de la superficie de la película. En general, la temperatura o temperaturas se controlan de manera que el producto intermedio se estira de forma uniforme, de modo que las variaciones, si las hay, en el grosor de la película del material microporoso estirado estén dentro de límites aceptables y para que la cantidad de material microporoso estirado fuera de esos límites sea aceptablemente baja. Será evidente que las temperaturas usadas con propósitos de control pueden, o no, ser cercanas a las del producto intermedio en sí, dado que estas dependen de la naturaleza del aparato usado, las ubicaciones de los dispositivos de medición de temperatura y las identidades de las sustancias u objetos cuyas temperaturas se miden.

40 En vista de las ubicaciones de los dispositivos de calentamiento y las velocidades de línea empleadas habitualmente durante el estiramiento, pueden estar presentes, o no, gradientes de temperaturas variables a lo largo del grosor del producto intermedio. Además, debido a tales velocidades de línea, es impracticable medir estos gradientes de temperatura. La presencia de gradientes de temperaturas variables, cuando ocurren, hace que no sea razonable referirse a una temperatura singular de la película. En consecuencia, las temperaturas de la superficie de la película, las cuales pueden medirse, se usan mejor para caracterizar la condición térmica del producto intermedio.

45 Estas suelen ser aproximadamente iguales a lo largo del ancho del producto intermedio durante el estiramiento, aunque estas pueden variarse intencionalmente, como por ejemplo, para compensar que el producto intermedio tenga una sección transversal en forma de cuña a través de la lámina. Las temperaturas de la superficie de la película a lo largo de la lámina pueden ser aproximadamente iguales o pueden ser diferentes durante el estiramiento.

50 Las temperaturas de la superficie de la película a las cuales se realiza el estiramiento pueden variar ampliamente, pero en general son de manera que el producto intermedio se estira aproximadamente de manera uniforme, como se explicó anteriormente. En la mayoría de los casos, las temperaturas de la superficie de la película durante el estiramiento están en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 220 °C. A menudo, tales temperaturas están en el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 200 °C. Se prefiere de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 180 °C.

55 El estiramiento puede realizarse en una sola etapa o en una pluralidad de etapas, según se desee. Por ejemplo, cuando el producto intermedio se estira en una única dirección (estiramiento uniaxial), el estiramiento puede realizarse mediante una única etapa de estiramiento o una secuencia de etapas de estiramiento hasta que se alcanza la relación de estiramiento final deseada. De manera similar, cuando el producto intermedio se estira en dos direcciones (estiramiento biaxial), el estiramiento puede realizarse mediante una única etapa de estiramiento biaxial o una secuencia de etapas de estiramiento biaxial hasta que se alcancen las relaciones de estiramiento finales deseadas. El estiramiento biaxial también puede realizarse mediante una secuencia de una o más etapas de estiramiento uniaxial en una dirección y una o más etapas de estiramiento uniaxial en otra dirección. Las etapas de estiramiento biaxial donde el producto intermedio se estira simultáneamente en dos direcciones y las etapas de estiramiento uniaxial pueden realizarse en secuencia en cualquier orden. El estiramiento en más de dos direcciones está dentro de la consideración. Puede verse que las diversas permutaciones de etapas son bastante numerosas. Opcionalmente,

pueden incluirse en el proceso general, como se desee, otras etapas, tales como enfriamiento, calentamiento, sinterización, recocido, bobinado, desenrollamiento y similares.

5 Se conocen bien varios tipos de aparatos de estiramiento y pueden usarse para realizar el estiramiento del producto intermedio. El estiramiento uniaxial normalmente se realiza mediante estiramiento entre dos rodillos, en donde el segundo, o rodillo de salida, rota a una velocidad periférica mayor que el primero, o rodillo entrante. El estiramiento uniaxial también puede realizarse en una máquina tensora estándar. El estiramiento biaxial puede realizarse mediante estiramiento simultáneo en dos direcciones diferentes en una máquina tensora. Más comúnmente, sin embargo, el estiramiento biaxial se realiza mediante estiramiento primero uniaxialmente entre dos rodillos que rotan diferencialmente como se describió anteriormente, seguido de un estiramiento uniaxial en una dirección diferente mediante el uso de una máquina tensora o mediante estiramiento biaxial mediante el uso de una máquina tensora. El tipo más común de estiramiento biaxial es donde las dos direcciones de estiramiento están aproximadamente en ángulo recto entre sí. En la mayoría de los casos en los que se estira una lámina continua, una dirección de estiramiento es al menos aproximadamente paralela al eje largo de la lámina (dirección de la máquina) y la otra dirección de estiramiento es al menos aproximadamente perpendicular a la dirección de la máquina y está en el plano de la lámina (dirección transversal).

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

25 El producto pasa a una primera zona de extracción donde el plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente mediante extracción con un líquido orgánico el cual es un buen solvente para el plastificante de procesamiento, un solvente pobre 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. Luego, el producto pasa a una segunda zona de extracción donde el líquido de extracción orgánico residual se elimina sustancialmente mediante vapor y/o agua. Luego, el producto se pasa a través de un secador de aire forzado para eliminar sustancialmente el agua residual y el líquido de extracción orgánico residual remanente. Desde el secador, el material microporoso puede pasar a un rodillo receptor, cuando este tiene forma de lámina.

35 El plastificante de procesamiento tiene poco efecto solvatante sobre el polímero orgánico termoplástico a 60 °C, sólo un efecto solvatante moderado a temperaturas elevadas del orden de aproximadamente 100 °C, y un efecto solvatante significativo a temperaturas elevadas del orden de aproximadamente 200 °C. Este es un líquido a temperatura ambiente y normalmente este es aceite de procesamiento, tal como aceite parafínico, aceite nafténico o aceite aromático. Los aceites de procesamiento adecuados incluyen aquellos que cumplen con los requisitos de ASTM D 2226-82, Tipos 103 y 104. Los más frecuentemente usados son los aceites que tienen un punto de fluidez inferior a 22 °C o inferior a 10 °C, de acuerdo con ASTM D 97-66 (reaprobada en 1978). Ejemplos de aceites adecuados incluyen los aceites Shellflex® 412 y Shellflex® 371 (Shell Oil Co.), los cuales son aceites refinados con solvente e hidrotratados derivados de crudo nafténico. Se espera que otros materiales, que incluyen 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, funcionen satisfactoriamente como plastificantes de procesamiento.

45 Existen muchos líquidos de extracción orgánicos que pueden usarse. 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.

50 En el proceso descrito anteriormente para producir un sustrato de material microporoso, la extrusión y el calandrado se facilitan cuando el relleno porta gran parte del plastificante de procesamiento. La capacidad de las partículas de relleno para absorber y contener el plastificante de procesamiento es una función del área superficial del relleno. Por lo tanto, el relleno típicamente tiene un área superficial elevada como se divulgó anteriormente. Debido a que es conveniente retener esencialmente el relleno en el sustrato de material microporoso, el relleno debe ser sustancialmente insoluble en el plastificante de procesamiento y sustancialmente insoluble en el líquido de extracción orgánico cuando el sustrato de material microporoso se produce mediante el proceso anterior.

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

65 Los materiales microporosos resultantes pueden procesarse adicionalmente en dependencia de la aplicación deseada. Por ejemplo, puede aplicarse un recubrimiento hidrófilo o hidrófobo a la superficie del material microporoso para ajustar la energía superficial del material. Además, el material microporoso se puede adherir a una capa de soporte tal como una capa de fibra de vidrio para proporcionar integridad estructural adicional, en dependencia del uso final particular. También puede realizarse un estiramiento opcional adicional de la lámina continua en al menos una dirección de

estiramiento durante o inmediatamente después de cualquiera de las etapas de extrusión en la etapa (ii). En la producción de una membrana de microfiltración, típicamente la etapa de estiramiento se produce después de la extracción del plastificante.

5 Los materiales microporosos preparados como se describió anteriormente son adecuados para su uso como membranas en los procesos de la presente invención y son capaces de retirar partículas de una corriente de fluido que varían en tamaño de 0,05 a 1,5 micras. Las membranas también sirven para eliminar contaminantes moleculares de una corriente de fluido mediante adsorción y/o rechazo físico debido al tamaño molecular, lo que permite la separación de una corriente de desecho que contiene hidrocarburos en un retenido que contiene hidrocarburos y un permeado acuoso.

10 Las membranas pueden estar en forma de lámina o alojarse (es decir, como un componente) en un ensamble de filtro. Puede usarse cualquier ensamble de filtro adecuado conocido en la técnica, con uso de la membrana descrita anteriormente como medio de separación. La membrana alojada dentro del ensamble de filtro puede ser en cualquier configuración práctica; típicamente está configurada para maximizar el área superficial de contacto con el fluido que se trata, tal como mediante pliegues. Ejemplos no limitantes de ensamble de filtro adecuado incluyen filtros de flujo transversal en espiral como se describe en la patente de Estados Unidos número 8,454,829; las Figuras 1-8 y la columna 4, línea 46 a la columna 8, línea 47 de la referencia se incorporan en la presente descripción como referencia. El método de la presente invención comprende el contacto de una corriente de desecho que contiene hidrocarburos con la membrana, típicamente mediante el paso de una corriente a través de la membrana, para formar un retenido que contiene hidrocarburos. El retenido tiene una mayor concentración de hidrocarburos que la corriente de desecho que contiene hidrocarburos que se está tratando. También se forma un permeado acuoso el cual está sustancialmente libre de hidrocarburos. Como se usa en la presente con respecto a un permeado acuoso producido mediante el método de la presente invención, "sustancialmente libre de hidrocarburos" se entiende que el permeado acuoso contiene menos de 50 partes por millón (ppm) de hidrocarburo, por ejemplo, menos de 45 ppm o menos de 40 ppm, o menos de 30 ppm, o menos de 25 ppm, o menos de 20 ppm de hidrocarburo. El permeado acuoso producido mediante el método de la presente invención está suficientemente purificado de hidrocarburo libre, disuelto o emulsionado.

15 La corriente de desecho que contiene hidrocarburos puede pasarse a través de varias de estas membranas en serie; sin embargo, una sola pasada es suficiente para producir las purezas indicadas anteriormente, que hace que el proceso de la presente invención sea superior a los procesos de separación convencionales que usan filtros y membranas convencionales.

20 Las corrientes de desecho que contienen hidrocarburos a tratar mediante el proceso de la presente invención contienen fases hidrocarbonadas y acuosas. Los ejemplos incluyen efluentes de pozos de petróleo crudo (efluentes de producción de petróleo tanto tierra adentro como costa afuera), como efluentes de fracturación hidráulica y efluentes de perforación petrolera convencional. Otros efluentes de pozos de petróleo crudo, tales como corrientes de aguas residuales de la producción de petróleo, que incluyen lodos de perforación de petróleo y gas, aditivos de perforación, polímeros de poliacrilamida y otros aditivos de pozos basados en hidrocarburos y salmueras de producción de petróleo, también son emulsiones fluidas adecuadas. El método de la invención puede usarse para tratar corrientes de desecho que contienen hidrocarburos que comprenden cualquier por ciento en peso de hidrocarburo y/o agua. Por ejemplo, el proceso de la invención puede usarse para tratar corrientes de desecho que comprenden hidrocarburo y agua, el hidrocarburo comprende al menos 0,1 por ciento en peso de la corriente de desecho, por ejemplo, al menos 0,2 por ciento en peso, o al menos 0,5 por ciento en peso, por ejemplo, al menos 1 por ciento en peso, por ejemplo, al menos 2 por ciento en peso, por ejemplo, al menos 5 por ciento en peso. Por ejemplo, el proceso de la invención puede usarse para tratar corrientes de desecho que contienen hidrocarburos que comprenden más de 0 hasta el 2 por ciento en peso de hidrocarburo y al menos 98 por ciento en peso de agua. Por ejemplo, el método de la presente invención puede usarse en el tratamiento de una corriente de desecho que contiene hidrocarburos que comprende de 0,1 a 2,0 por ciento de hidrocarburos, tal como de 0,1 a 1,5 por ciento de hidrocarburos, o de 0,1 a 1,0 por ciento de hidrocarburos, o de 0,2 a 0,75 por ciento de hidrocarburos.

25 Para los propósitos de la presente invención, las velocidades de flujo pueden expresarse en litro / (cm<sup>2</sup> x bar x día) (galones/(pies<sup>2</sup> x psi x día) (GFD/psi)). La corriente de desecho fluida que contiene hidrocarburos a tratar normalmente pasa a través de la membrana a una velocidad de flujo de 0,05 a 20 litros / (cm<sup>2</sup> x bar x día) (GFD/psi). Nuevamente, la corriente de desecho a tratar puede hacerse pasar a través de varias membranas en serie, pero debido a la alta eficacia de las membranas usadas en el método de la presente invención, un solo paso típicamente es suficiente para lograr purezas del permeado acuoso que estén conformes con estándares de la industria, descritos cuantitativamente anteriormente. Por otra parte, en determinadas modalidades, la corriente de desecho que contiene hidrocarburos no se somete a ningún proceso de separación, tal como sedimentación en uno o más tanques en serie, destilación o centrifugación antes de pasar a través de la membrana. No son necesarios procesos de separación previos.

30 En el método de la presente invención, la corriente de desecho que contiene hidrocarburos a tratar se contacta con la membrana descrita anteriormente. La fase acuosa de la corriente de desecho pasa a través de la membrana para formar un permeado acuoso. La fase hidrocarbonada no pasa a través de la membrana y forma un retenido que contiene hidrocarburos. El retenido que contiene hidrocarburos puede recircularse a través de la membrana al menos una vez, ya sea solo para una purificación adicional o mezclándolo con una alimentación adicional de corriente de

desecho que contiene hidrocarburos sin tratar.

En el método de la presente invención puede usarse una pluralidad de membranas configuradas en ensambles de filtro paralelos para lograr un régimen de flujo deseado, tal como un régimen de flujo de al menos 473 L/min (125 galones/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, en contraste con las tecnologías de separación convencionales usadas para efluentes de pozos de petróleo. Las membranas usadas en el proceso de la presente invención son significativamente más resistentes al ensuciamiento que los sistemas de separación convencionales. Por lo tanto, en ciertas de las modalidades de la presente invención, el régimen de flujo de la corriente de desecho que contiene hidrocarburos durante el proceso es al menos 473 L/min (125 galones/min) durante al menos 168 horas de tiempo de servicio de la membrana de microfiltración.

Es particularmente significativo que la membrana puede demostrar una velocidad de retención de hidrocarburos, y el retenido y el permeado acuoso producidos mediante el método de la presente invención tienen una pureza que generalmente es independiente de (i) la velocidad de flujo de la fase acuosa que pasa a través de la membrana y (ii) el tamaño de los poros de la membrana. Sin la intención de estar limitado por la teoría, se cree que las interacciones superficiales entre las diversas fases de la corriente fluida de desecho y los respectivos componentes hidrófilos e hidrófobos de la membrana contribuyen a la velocidad de retención de hidrocarburos de la membrana y a las purzas del permeado acuoso producido mediante el método de la presente invención. La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos los cuales pretenden ser únicamente ilustrativos, dado que numerosas modificaciones y variaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica.

**Ejemplos**

Parte I: Preparación de láminas estiradas de materiales microporosos

Las membranas microporosas usadas en los siguientes ejemplos se prepararon en dos etapas. En primer lugar, se prepararon membranas microporosas de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente. La membrana microporosa A se preparó de acuerdo con el Ejemplo 2 del documento de Estados Unidos 2014/0069862. La membrana microporosa B se preparó de acuerdo con el Ejemplo 3 del documento de Estados Unidos 2014/0069862. La membrana microporosa C se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3 del documento de Estados Unidos 2014/0069862, mediante el uso de 1000 partes de sílice y 1330 partes de TUFFLO® 6056 (disponible comercialmente de PPC Lubricants).

Luego se estiran las membranas descritas anteriormente para producir membranas con las propiedades y tamaños de poro deseados. El estiramiento fue realizado por Parkinson Technologies, Inc. mediante el uso del Sistema de Procesamiento de Plástico de orientación biaxial de Marshall y Williams. El estiramiento de los materiales, orientado en la dirección de la máquina (MDO), donde se indica, se realiza por calentamiento del material de membrana especificado y por estiramiento de este en la dirección de la máquina sobre una serie de rodillos mantenidos a las temperaturas enumeradas en la Tabla 1.

Después del estiramiento MDO y cuando se indicó, se realizó un estiramiento con Orientación en Dirección Transversal (TDO) mediante el calentamiento de las láminas resultantes de acuerdo con las condiciones de temperatura enumeradas en la Tabla 1, y con estiramiento en la dirección transversal (o cruzada) sobre un marco tensor, que consiste de dos bastidores horizontales de cadena, en las cuales los sujetadores y ensambles de cadena mantenían el material en su lugar.

Tabla 1. Preparación de membrana microporosa estirada

Ejemplos	1	2	3	4	CE-5
Material en lámina microporoso	A	B	B	C	B
MDO	Rodillo de estiramiento (°C)	-	132	132	132
	Rodillo de recocido (°C)	-	141	141	141
	Enfriamiento (°C)	-	25	25	25
	Velocidad de extracción lenta (FPM)	-	10,4	10,4	10,4
	Velocidad rápida de rodillo (FPM)	-	35	35	30
TDO	Relación de estiramiento	1	-	2	4
	Pre calentamiento (°C)	132	-	132	141
	Estiramiento (°C)	132	-	132	141
	Recocido (°C)	132	-	132	141
	Velocidad de línea (FPM)	30	-	35	30

Ejemplos comparativos de membranas:

CE-5 era una membrana estirada preparada en la Tabla 1 anterior.

CE-6 era una membrana GE-Osmomics ULTRAFILIC®, una membrana de poliacrilonitrilo tratada vendida comercialmente por Sterlitech Corporation para la separación de petróleo/agua.

5 CE-7 era HFM® 180, una membrana de ultrafiltración de difluoruro de polivinilideno, disponible comercialmente en Sterlitech Corporation.

Parte II: Materiales de membrana y propiedades físicas

10 Las propiedades físicas de los materiales de membrana que se referencian en los ejemplos y ejemplos comparativos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas de los materiales de membrana

Ejemplos	Grosor <sup>1</sup> (µm)	Porosidad de Gurley <sup>2</sup> (s)	Punto de burbuja <sup>3</sup> (bar)	Corte de Peso Molecular	Tamaño promedio de poro <sup>3</sup> (µm)	Número de poros acumulado <0,35 micras (%)
1	135	40	3,6	N/A	0,15	100
2	200	150	4,5	N/A	0,10	100
3	80	180	4,8	N/A	0,08	100
4	70	25	1,7	N/A	0,36	67
CE-5	76	20	1,6	N/A	0,39	0
CE-6	198	854	N/A	20-50K	0,01 <sup>4</sup>	desconocido
CE-7	210	416	N/A	100K	n/a	desconocido

15 <sup>1</sup> El grosor se determinó mediante el uso de un medidor de grosor Ono Sokki EG-225. El grosor informado es un promedio de 9 mediciones.

25 <sup>2</sup> La porosidad se midió con un densímetro Gurley, modelo 4340, fabricado por GPI Gurley Precision Instruments de Troy, Nueva York, de acuerdo con las instrucciones de funcionamiento.

30 <sup>3</sup> Se siguió la norma ASTM F316-03, mediante el uso de un Porómetro 3G fabricado por Quantachrome Instruments. Para humedecer la membrana antes de la prueba se usó fluido humectante POROFEL®, disponible en Quantachrome Instruments.

<sup>4</sup> Como se informa en la literatura del producto

Parte III: Prueba de separación de flujo cruzado de petróleo/agua

35 La prueba de flujo de agua se llevó a cabo mediante el uso de un aparato de celda de prueba de flujo cruzado, Modelo CF-042 disponible en Sterlitech Corporation, WA, como se describió en los ejemplos a continuación. Las pruebas se realizaron en preparaciones de petróleo crudo/agua con 0,125 %, 0,25 %, 0,5 % y 0,75 % en peso de contenido de petróleo crudo. Los resultados de la prueba de flujo cruzado de petróleo crudo en agua para cada concentración de petróleo se presentan en las Tablas 4, 5, 6, 7 y 8 respectivamente.

40 Parte IIIA: Modelo de preparaciones acuosas de petróleo crudo

45 Para cada concentración de petróleo, se cargaron 8 galones de agua desionizada en un tanque de alimentación y se agitaron con una pala de 12,7 cm (5 pulgadas) impulsada por una presión de aire comprimido de 2,1 bar (30 psi). Se adicionaron lentamente al tanque de alimentación las cantidades designadas de las sales enumeradas en la Tabla 3 a continuación. El agua y las sales se mezclaron mediante agitación constante por 30 min. hasta formar una solución homogénea.

Tabla 3. Composición de la sal en las preparaciones acuosas

Sales	Partes en peso
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	3,92
MgSO <sub>4</sub>	0,15
NaCl	4,58
NaNO <sub>3</sub>	0,74
FeCl <sub>3</sub> (50 %)	0,01
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,02
Dodecil sulfato de sodio (SDS)	0,01

50 Luego se adicionaron, lentamente, al tanque de alimentación las cantidades designadas de petróleo crudo de Texas ("Texas Raw Crude Oil", obtenido de Texas Raw Crude, Midland, TX) para alcanzar 0,125 %, 0,25 %, 0,50 % y 0,75 % en peso de contenido de petróleo crudo respectivamente. La preparación se mantuvo mediante agitación continua con un motor accionado por aire durante la prueba de separación de flujo cruzado que se describe a continuación.

Parte IIIB: Prueba de separación de flujo cruzado

65 La prueba de flujo de agua en las membranas microporosas se llevó a cabo con las cuatro concentraciones de la preparación de petróleo crudo/agua descritas anteriormente. Para cada prueba, el área efectiva de la membrana fue de 42 cm<sup>2</sup>. El aparato se llenó con 4 celdas en líneas de prueba paralelas. Cada celda estaba equipada con una

5 válvula para encender o apagar el flujo de alimentación y regular el régimen de flujo, el cual se configuró en 5,7 litros por minuto (1,5 GPM (galón por minuto)) en todas las pruebas. Se colocaron medidores de presión en la entrada y salida del aparato. La presión se mantuvo en 1 bar (15 psi) de presión transmembra (TMP). El aparato de prueba estaba equipado con un controlador de temperatura para mantener la temperatura a  $25 \pm 2$  °C y los resultados se informaron como litro / (cm<sup>2</sup> x bar x día) (galones/(pies<sup>2</sup> x psi x día), es decir, 24 horas (GFD/psi). La muestra de permeado se colectó después de 30 min. de prueba. El contenido de petróleo en el permeado se midió siguiendo el método 413.2 de la EPA. La velocidad de retención de petróleo (R) se determinó mediante el uso de la siguiente fórmula:  $R = 100 * (C_{alimentación} - C_{permeado}) / C_{alimentación}$  en donde  $C_{alimentación}$  es la concentración de petróleo en la corriente de alimentación y  $C_{permeado}$  es la concentración de petróleo en el permeado. Los resultados de las pruebas de separación de flujo cruzado para cada concentración de petróleo crudo se muestran en las siguientes Tablas 4, 5, 6 y 7 respectivamente.

Tabla 4. Separación de flujo cruzado de petróleo acuoso al 0,125 %

Membrana	Flujo litro / (cm <sup>2</sup> x barra x día) (GFD/psi)	Turbidez <sup>4</sup> (NTU)	Velocidad de retención de petróleo (%)	Concentración de petróleo en el Permeado (ppm)
1	1,12 (18,83)	1	99,7	3,6
2	0,35 (5,88)	2	99,5	6,1
4	1,42 (24,08)	1	99,8	3,2
CE-5	0,99 (16,83)	4	98,8	15
CE-6	0,12 (1,96)	4	99,3	9,0
CE-7	0,33 (5,60)	9	96,6	43

<sup>4</sup> La turbidez se midió mediante el uso de un turbidímetro de laboratorio Modelo 2100AN adquirido en Hach Company.

Tabla 5. Separación de flujo cruzado de petróleo acuoso al 0,25 %

Membrana	Flujo (GFD/psi)	Turbidez (NTU)	Velocidad de retención de petróleo (%)	Concentración de petróleo en el Permeado (ppm)
1	0,66 (11,21)	5	99,2	19
2	0,35 (5,88)	1	99,7	7,6
3	0,23 (3,88)	2	99,8	4,5
4	0,89 (15,0)	1	99,9	3,3
CE-5	0,93 (15,69)	5	98,8	29
CE-6	0,05 (0,84)	7	99,0	25
CE-7	0,16 (2,69)	6	96,4	89

Tabla 6. Separación de flujo cruzado de petróleo acuoso al 0,50 %

Membrana	Flujo (GFD/psi)	Turbidez (NTU)	Velocidad de retención de petróleo (%)	Concentración de petróleo en el Permeado (ppm)
1	0,50 (8,40)	10	98,9	28
2	0,23 (3,92)	5	99,2	20
CE-5	0,73 (12,33)	20	98,6	35
CE-6	0,03 (0,45)	17	99,0	25
CE-7	0,03 (0,50)	16	96,2	95

Tabla 7. Separación de flujo cruzado de petróleo acuoso al 0,75 %

Membrana	Flujo (GFD/psi)	Turbidez (NTU)	Velocidad de retención de petróleo (%)	Concentración de petróleo en el Permeado (ppm)
1	0,33 (5,60)	13	99,4	42
2	0,17 (2,80)	7	99,4	45
CE-5	0,66 (11,21)	37	98,7	94
CE-6	0,01 (0,22)	N/A <sup>5</sup>	N/A <sup>5</sup>	N/A <sup>5</sup>
CE-7	0,02 (0,28)	N/A <sup>5</sup>	N/A <sup>5</sup>	N/A <sup>5</sup>

<sup>5</sup> No se colectó suficiente permeado.

Parte IV: Prueba de separación del cartucho de Petróleo/agua

También se llevaron a cabo pruebas de flujo de agua mediante el uso de cartuchos 8040 enrollados en espiral fabricados con una membrana experimental y con una membrana de poliacrilonitrilo como se describe a continuación. Se fabricó un cartucho 8040 con la membrana del Ejemplo 1. que comprende un área activa de membrana efectiva de 26 metros<sup>2</sup> (275 pies<sup>2</sup>), mediante el uso de un separador de alimentación de diamante y una envoltura exterior de red termoplástica. Esto se presenta como Ejemplo 8. Para el ejemplo comparativo CE-9, se adquirió un cartucho GE MW 8040C1066 de Lenntech BV. Este cartucho utiliza la membrana ULTRAFILIC demostrada anteriormente como CE-6. Las pruebas se realizaron en una preparación de petróleo crudo/agua que inicia con un contenido de petróleo crudo de 0,25 % en peso.

Parte IVA: Preparación de corrientes de desecho de petróleo en agua

La preparación de petróleo acuoso para la prueba de separación del cartucho se preparó en las mismas proporciones como se describió en Parte IIIA para obtener 300 galones de solución y 0,25 % en peso de contenido de petróleo crudo. La preparación se mantuvo mediante agitación continua con un motor impulsado por aire durante la prueba de separación del cartucho descrita a continuación.

Parte IVB: Prueba de separación de cartuchos

La prueba de flujo de agua sobre las membranas microporosas se llevó a cabo con los cartuchos experimentales (Ejemplo 8) y comparativos (CE-9) descritos anteriormente. La entrada del flujo de alimentación se controló en 341 a 397 litros/min (90-105 gal/min), y la presión transmembrana del cartucho (TMP) se mantuvo entre 0,55 a 0,83 bar (8-12 psi). La velocidad de flujo del permeado disminuyó con el tiempo y se informó como gal/min. La prueba se realizó aproximadamente 12 horas continuas a la vez, apagándose durante la noche. Durante la prueba, tanto la solución en el permeado como la solución de la salida de flujo fluyeron directamente de regreso al tanque de 1136 litros (300 galones). Se adicionaron al tanque 340 g adicionales de petróleo cada 8 horas de servicio. El contenido de petróleo en el permeado se midió siguiendo el método 413.2 de la EPA. Los resultados para la velocidad de permeado del cartucho y la concentración de petróleo en el permeado se muestran en la Figura 1 y la Figura 2.

Los datos en las Tablas 4 a 7 demuestran la capacidad de las membranas microporosas de la presente invención para efectuar una buena eliminación de petróleo del permeado mientras se mantienen buenas velocidades de flujo en comparación con las membranas de poliacrilonitrilo y difluoruro de polivinilideno disponibles comercialmente. La robustez de las membranas de la invención se demuestra aún más en las configuraciones de cartucho de tipo comercial en la Figura 1 y la Figura 2, donde el ensamble de cartucho de poliacrilonitrilo comercial CE-9 muestra un flujo reducido y una efectividad reducida en el retiro de petróleo del permeado con el tiempo en comparación con el Ejemplo 8, el cartucho configurado con la membrana del Ejemplo 1.

Mientras que modalidades particulares de esta invención se han descrito anteriormente para propósitos de ilustración, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones anexas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para tratar una corriente de desecho que contiene hidrocarburos que comprende más del 0 hasta el 2 por ciento en peso de hidrocarburo para formar un permeado acuoso el cual contiene menos de 50 partes por millón (ppm) de hidrocarburo y un retenido que contiene hidrocarburos,  
10 en donde el método comprende pasar la corriente de desecho que contiene hidrocarburos a través de una membrana microporosa para producir el permeado acuoso y el retenido que contiene hidrocarburos,  
15 en donde la membrana comprende una matriz polimérica sustancialmente hidrófoba y un relleno de partículas finamente dividido sustancialmente hidrófilo distribuido por toda dicha matriz, en donde la matriz polimérica tiene poros con un diámetro promedio en volumen de 0,3 a 0,7 micras, y  
20 en donde al menos el 50 por ciento de los poros tienen un diámetro promedio de menos de 0,35 micras, en donde la corriente de desecho que contiene hidrocarburos incluye efluentes de pozos de petróleo crudo.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la membrana comprende al menos el 35 por ciento en volumen de una red de poros interconectados que se comunican por toda la membrana.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la membrana tiene forma de una lámina.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en donde la matriz polimérica tiene poros con un diámetro promedio en volumen que varía de 0,03 a 0,5 micras.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en donde el relleno de partículas finamente dividido comprende un material de relleno inorgánico seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de zirconio y mezclas de estos.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en donde el relleno de partículas finamente dividido comprende sílice.
7. El método de la reivindicación 6, en donde el relleno de partículas finamente dividido comprende sílice precipitada presente en la matriz polimérica en una cantidad que varía de 10 a 90 por ciento en peso.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, en donde la matriz polimérica comprende poliolefina.
9. El método de la reivindicación 1, en donde la superficie del relleno se ha modificado con grupos funcionales que reaccionan con, o adsorben, uno o más materiales en la corriente de fluido.
- 40 10. El método de la reivindicación 9, en donde la superficie del relleno se ha modificado con grupos funcionales hidrófilos.
11. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de desecho que contiene hidrocarburos comprende de 0,1 a 1,0 por ciento en peso, preferentemente 0,2 a 0,75 por ciento en peso de hidrocarburo.
- 45 12. El método de la reivindicación 1, en donde dicha membrana se aloja en un ensamble de filtro.
13. El método de la reivindicación 12, en donde el ensamble de filtro se selecciona del grupo que consiste en un filtro de pliegues y un filtro de flujo transversal en espiral.

Comparación de la velocidad de permeado del cartucho entre el Ejemplo 8 y CE-9

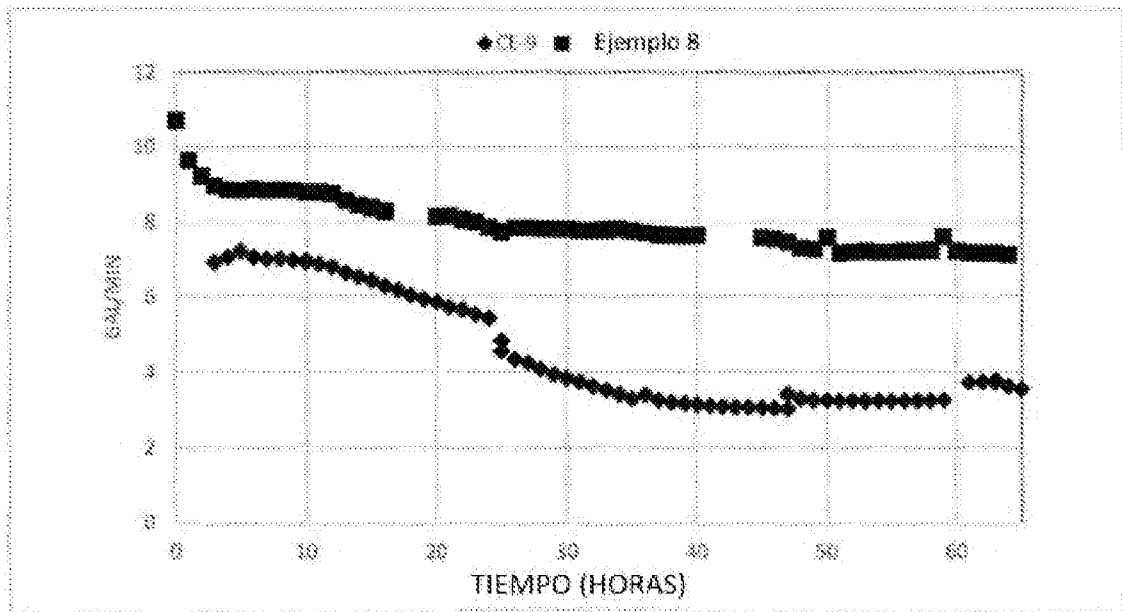


FIGURA 1

Comparación de la concentración de petróleo en el permeado entre el Ejemplo 8 y CE-9

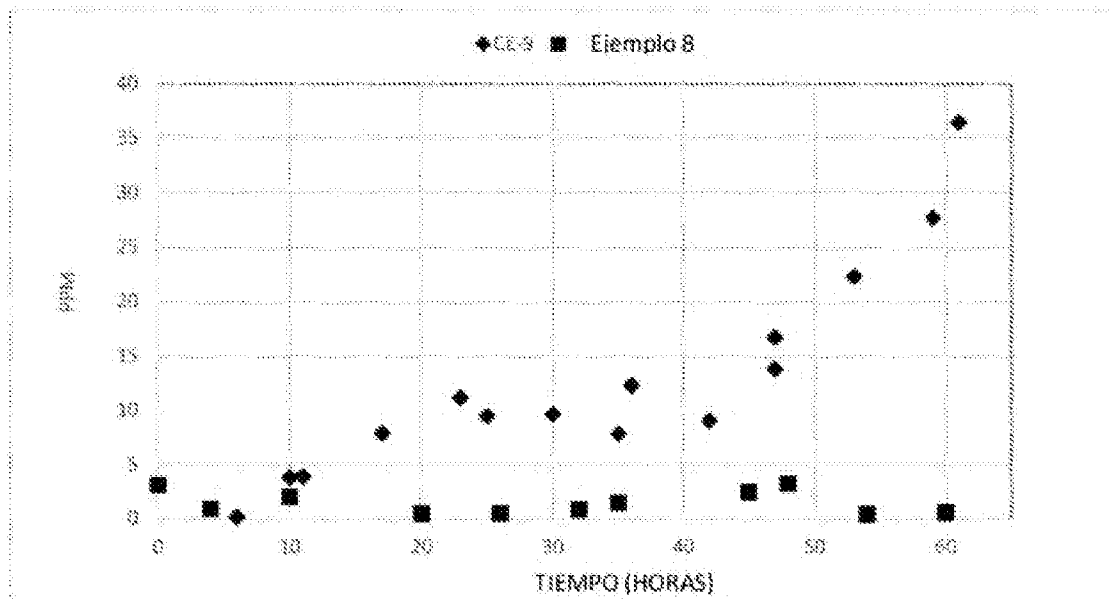


FIGURA 2