



DOMANDA NUMERO	102015000012885
Data Deposito	23/04/2015
Data Pubblicazione	23/10/2016

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	11	D		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	11	D		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	11	D		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	11	D		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	11	D		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	M		

Titolo

Composizione comprendente una ammina ossido e un tensioattivo e suo uso in ambito petrolifero

Composizione comprendente una ammina ossido e un tensioattivo e suo uso in ambito petrolifero

DESCRIZIONE

- 5 La presente invenzione si riferisce ad una composizione comprendente una ammina ossido e un tensioattivo e al suo uso nella pulizia di impianti di raffineria, di stabilimenti petrolchimici e serbatoi di stoccaggio per il grezzo.

STATO DELLA TECNICA ANTERIORE

- 10 Gli impianti di raffineria, di stabilimenti petrolchimici ed i serbatoi di stoccaggio per il grezzo, devono essere periodicamente mantenuti e ripuliti. Soprattutto i grezzi contenenti alte concentrazioni di zolfo, sono particolarmente sporcanti e generano solfuri organici ed inorganici che aderiscono alle pareti ed ai riempimenti delle apparecchiature e che sono particolarmente pericolosi e difficili da rimuovere.
- 15 Prima di aprire tali apparecchiature per la fermata e relativa manutenzione, è necessario adottare delle procedure di sicurezza per evitare il pericolo di esplosione (dovuto a miscele di idrocarburi con l'aria), di incendio (dovuto a solfuri reattivi e piroforici) ed in generale situazioni di pericolo per gli operatori che devono effettuare gli interventi di pulizia e manutenzione.
- 20 Per queste ragioni è prassi ormai consolidata decontaminare l'apparecchiatura con il vapore e/o prodotti chimici in soluzione acquosa calda, prima della sua apertura. La presente invenzione propone l'utilizzo di una miscela di chemicals che hanno vantaggi importanti rispetto a quelli attualmente in uso sul mercato, in particolare dal punto di vista dell'impatto ambientale.
- 25 Con il termine "lavaggio chimico" si intende una attività di rimozione di depositi di varia natura, per la pulizia e la successiva rimessa in marcia ottimale dell'apparecchiatura industriale.

Di norma il lavaggio si rende necessario quando la quantità e/o la natura dei depositi è tale da non consentire più la marcia normale dell'impianto: il termine "chimico" viene

quasi sempre inserito per sottolineare che il lavaggio è effettuato con l'uso di sostanze chimiche (solventi, detergenti, acidi o basi) e spesso viene contrapposto alla rimozione meccanica del deposito stesso, che può venire fatta manualmente una volta aperta l'apparecchiatura.

- 5 Per definizione, il lavaggio chimico può essere effettuato senza aprire l'impianto, cosa che sarebbe impossibile da fare nel caso della rimozione meccanica (a parte eccezioni molto complesse, tipo mezzi di rimozione automatici, pre-inseriti nell'impianto stesso). La "bonifica" o "decontaminazione" è l'attività, sempre necessaria al momento della fermata degli impianti di raffinazione (colonne, separatori, flare lines, ecc) e del
- 10 petrolchimico (reattori, colonne di separazione, ecc), che permette l'apertura in sicurezza degli impianti stessi, dando la possibilità di operare in seguito direttamente all'interno dell'apparecchiatura per la pulizia finale e le eventuali riparazioni. All'apertura degli impianti, i problemi che impediscono l'ingresso immediato degli operatori, sono:
- 15 - Alta concentrazione di VOC (Volatile Organic Compounds) che rendono l'ambiente tossico per l'uomo
- Concentrazioni di idrocarburi nel range dell'esplosività, che, al minimo innesco e al primo ingresso di piccole quantità di aria, potrebbero provocare esplosioni di gravissimo impatto sull'uomo e sull'impianto
- 20 - Presenza di solfuro di ferro piroforico (è una tipologia di deposito che si forma quando presenti i solfuri nel fluido di processo, quindi praticamente sempre in raffineria e spesso nel petrolchimico; il solfuro di ferro è una polvere talmente sottile che la reattività con l'aria è elevatissima, si incendia spontaneamente al contatto e può provocare incendi ad altissime temperature con situazioni
- 25 pericolose per l'uomo e distruttive per l'impianto).
- Presenza di depositi carboniosi che coprono il solfuro di ferro piroforico: l'operazione manuale di rimozione di tali depositi, può portare alla luce il deposito piroforico, provocando grandi rischi per gli operatori addetti al cleaning.

Per evitare tutte le situazioni pericolose descritte, la tecnica tradizionale prevede una operazione di “svaporamento” per tempi piuttosto lunghi (due-tre giorni), ovvero un cleaning operato con vapore ad alta temperatura immesso nell'apparecchiatura, fino a completa rimozione dei vapori pericolosi; il vapore inoltre assicura una bagnatura del solfuro di ferro piroforico, permettendo l'apertura dell'apparecchiatura in sicurezza, sempre continuando a bagnare il deposito per non farlo incendiare.

Le operazioni fatte con tale modalità sono lunghe (e un impianto fermo è un costo molto rilevante), insicure (il deposito deve essere continuamente bagnato, può sempre incendiarsi) e ad alto impatto (l'odore del vapore immesso nell'impianto e poi liberato nell'atmosfera per diversi giorni è spesso insostenibile per le popolazioni circostanti al sito industriale).

L'arte nota propone diverse tecnologie, per lo più basate sull'inserimento nel vapore oppure nell'acqua calda di ricircolazione, di prodotti chimici: uno di quelli maggiormente usato è una miscela di tensioattivi ed enzimi molto efficaci nel cleaning, che rilasciano ossigeno in modo controllato e che quindi ossidano il solfuro di ferro eliminandolo completamente. Tale tecnologia permette l'apertura in sicurezza dell'impianto dopo un solo giorno (o poco più), guadagnando molto tempo, eliminando o quasi il rischio di incendio dovuto al solfuro di ferro piroforico ed abbassando notevolmente l'impatto dei cattivi odori verso l'esterno del sito industriale.

Nel patent US5462607 viene per la prima volta introdotto l'uso di una miscela di un tensioattivo (Lauril Dimetil Ammina Ossido) accoppiato ad enzimi, per il cleaning degli impianti industriali. In questo brevetto si ipotizza un riscaldamento separato della soluzione contenente la miscela sopra detta, con forte formazione di schiuma che poi viene essa stessa utilizzata per la pulizia dell'apparecchiatura: l'ipotesi che viene fornita è che la forza pulente della miscela è data più che altro dagli enzimi, che reagirebbero anche con i gas solforati eliminandoli, mentre il tensioattivo servirebbe per lo più a disgregare i depositi carboniosi e a formare una grande quantità di schiuma.

Nel brevetto US 5551989 lo stesso applicant corregge un po' la mira, dichiarando che è il tensioattivo che reagisce con i gas solforati. Gli enzimi passano quindi in secondo

piano, mentre il tensioattivo recita il ruolo più importante: in effetti si tratta di sostanze che presentano un gruppo Ammina-Ossido, con un legame dativo Azoto-Ossigeno molto labile. E' quindi plausibile che con un forte riscaldamento queste sostanze rilascino ossigeno e siano quindi in grado di ossidare i composti dello zolfo presenti nei depositi che sporcano l'impianto. Queste sostanze sono inoltre ottimi surfattanti, che attaccano e disgregano i grassi, gli oli e gli idrocarburi residui presenti nell'apparecchiatura, esplicando una forte azione di cleaning.

US5642743, descrive un sistema chiuso e pressurizzato ove utilizzare la miscela tensioattivo/enzimi per la pulizia apparecchiature di processo, viene introdotta un'altra caratteristica positiva del prodotto (colonna 1, riga 25): una volta a riposo, dopo aver ripulito l'impianto da oli, grassi e depositi, la parte oleosa si separa facilmente dalla soluzione acquosa, che quindi può essere scaricata con facilità (e la parte oleosa, recuperata).

Questa importante caratteristica della miscela viene sottolineata in altri brevetti (US5660732 e US5686297); in effetti, nella pratica comune, è molto importante che, dopo un breve periodo di riposo, la soluzione di lavaggio si separi velocemente dalla parte oleosa e possa quindi essere scaricata verso l'impianto di trattamento delle acque reflue che ogni raffineria o impianto petrolchimico deve per forza avere. I parametri importanti che questa acqua deve avere sono:

- 20 - Basso COD: questo parametro rappresenta spesso un collo di bottiglia per l'impianto di smaltimento, dimensionato per una certa quantità di acqua reflua e per assorbire un certo carico organico dell'acqua stessa. Durante le fasi di fermata, quando appunto si effettuano le decontaminazioni, si utilizzano di norma grandi quantità di acqua, maggiori rispetto alla normale routine di marcia dell'impianto. Quindi l'impianto di smaltimento acque reflue è già sotto "stress", non può sicuramente sopportare pesanti quantità aggiuntive di acqua ad alto carico organico e quindi alto COD.
- 25 - Bassa tossicità: nell'acqua di lavaggio sono presenti inquinanti che si erano accumulati nell'impianto e che quindi hanno un impatto verso i batteri

dell'impianto biologico di trattamento acque reflue. Lo stesso prodotto usato per la decontaminazione, può essere mal sopportato da tali batteri.

US 2011/0120958, sempre dello stesso applicant, testimonia che esiste un problema di smaltimento delle acque contaminate dai residui oleosi asportati dagli impianti e dai residui del prodotto stesso usato per la decontaminazione. Nella prima pagina (par.008) si dichiara che lo scopo dell'invenzione è diminuire il COD dell'acqua reflua e quindi il suo impatto sull'impianto biologico di smaltimento. In effetti il prodotto citato (ZYME-FLOW) contiene il tensioattivo Ammina – Ossido che presenta un potere biocida non indifferente, ad alte concentrazioni incompatibile con i batteri dell'impianto di smaltimento. Come affermato a pag.3 par.0024 del brevetto, l'acqua contenente il prodotto viene trattata con Sali di ferro per eliminare il tensioattivo (Lauril Dimetil Ammina Ossido - LDMAO) generando la corrispondente ammina (Lauril Dimetil Ammina), insolubile in acqua e quindi eliminabile con la parte oleosa del refluo. Gli enzimi invece non vengono eliminati, fornendo un COD residuo impossibile da evitare. In definitiva, esiste sul mercato un prodotto considerato leader del settore (linea Zyme-Flow), che pur presentando una serie di vantaggi:

- è un cleaners efficace
- fa una schiuma molto utile alla pulizia nelle parti alte degli impianti, difficilmente raggiungibili
- è in grado di ossidare i solfuri e specialmente il solfuro di ferro piroforico
- una volta scaricato permette una facile separazione della fase oleosa

non soddisfa appieno le esigenze di impiego.

Il mercato, specie quello europeo, si sta attualmente orientando su prodotti e tecnologie *green* a basso impatto ambientale anche in operazioni quali quelle di bonifica e decontaminazione impianti. Studi eseguiti da Total e dal CNR hanno dimostrato l'effetto tossicologico e biocida dell'ammina ossido contenuta nel prodotto Zymeflow 657 (contiene Lauril Dimetil Ammina Ossido - LDMAO) della ULI.

Questo attivo, contenuto nella linea di prodotti già citata e dunque appartenente allo stato della tecnica, a certe concentrazioni può inficiare fortemente l'attività dell'impianto biologico con un effetto biocida a valle del trattamento di decontaminazione. Questo

effetto si manifesta in maniera molto evidente nel settore petrolchimico dove la scarsa quantità di solfuri aumenta la quantità di ammina-ossido non reagita e di conseguenza ne aumenta la concentrazione allo scarico.

Gli svantaggi legati all'utilizzo del prodotto dello stato della tecnica (lo Zymeflow 657) sono completamente risolti con la presente invenzione, senza alcuna perdita di efficacia o delle caratteristiche positive che hanno portato questa tecnologia ad essere leader sul mercato.

Descrizione dell'invenzione

I vantaggi, le caratteristiche e le modalità di impiego della presente invenzione risulteranno evidenti dalla seguente descrizione dettagliata di alcune forme di realizzazione, presentate a scopo esemplificativo e non limitativo.

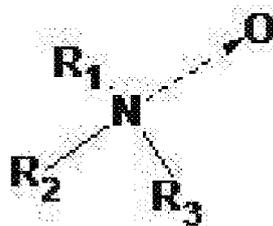
La presente invenzione riguarda una composizione comprendente una Ammina – Ossido diversa rispetto a quelle rivendicate nei brevetti sopra descritti che non è un tensioattivo, ma solo un ossidante e un tensioattivo completamente biodegradabile, a basso COD, efficace nel cleaning ma di tossicità nulla rispetto all'impianto biologico di smaltimento.

Ammina-ossido usata: Tri Metil Ammina Ossido (TMAO). I vantaggi della composizione secondo l'invenzione sono

- nessuna proprietà tensioattiva e quindi nessun potere biocida; classificato come non pericoloso nella manipolazione
- buona forza ossidante (maggiore rispetto alla LDMAO)
- contenuto di ossigeno nettamente superiore rispetto alla LDMAO e quindi raggiunge la parità di forza ossidante a concentrazioni molto più basse
- una volta reagita con i solfuri forma Tri Metil Ammina che è un gas e quindi non rimane nell'acqua reflua e non alza il COD. Viene di solito convogliata nello scarico gas in torcia, come tutti i vapori idrocarburici durante la fase di decontaminazione.

L'Ammina Ossido da inserire nella composizione della presente invenzione è una Tri Alchil Ammina Ossido di formula

30



dove R1 , R2, ed R3 sono catene alchiliche con numero di carboni da 1 a 6.

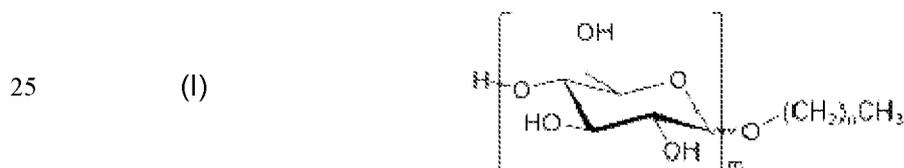
In particolare, l'Ammina Ossido preferita è la Tri Metil Ammina Ossido (Trimethylamine, N-oxide , CAS-No. : 62637-93-8 - Formula : C₃H₉NO · 2H₂O - Molecular Weight : 111,14 g/mol).

5 Tensioattivi utilizzabili nella composizione della presente invenzione sono quelli scelti dalla classe dei tensioattivi non ionici ad alta biodegradabilità tra i quali possono essere citati:

- Tensioattivi derivati da oli vegetali ossietilati
- Sorbitan esteri ossietilati
- 10 - Betaine e betaine ossietilate
- Tensioattivi derivati dall'olio di ricino ossietilato
- Alcool ossietilati
- Tensioattivi derivati da acidi carbossilici esterificati e ossietilati
- Tensioattivi derivati da glicerina ossietilata o esterificata

15 In una realizzazione preferita i tensioattivi utilizzabili nella composizione della presente invenzione appartengono alla classe generica degli Alchil Poli Glucosidi. In particolare, nelle molecole di maggiore interesse, la catena alchilica è lunga C8 – C10 o C10 – C16 e le unità glucosidiche sono ripetute da 0 fino a 3 volte (CAS nr. 68515 – 73 – 1 oppure CAS nr. 110615-47-9; CE nr. 500-220-1 oppure CE nr. 600-975-8)

20 L'Alchil Poli Glucoside [deve appartenere a quelli indicati nella nuova rivendicazione 1] può essere rappresentato dalla formula I seguente



in cui

30 n è compreso tra 8 e 16

m è un intero da 0 a 3

Questa famiglia di prodotti presenta le seguenti proprietà

- derivato polisaccaride, di provenienza naturale
 - perfettamente biodegradabile
 - potente schiumogeno
 - ottimo cleaner
- 5
- forma emulsioni poco stabili, con le fasi oleose facilmente rimuovibili, meglio del LDMAO
 - le sue soluzioni acquose sono a basso COD
 - nessun potere biocida, anzi, essendo un derivato dello zucchero, viene facilmente metabolizzato dai batteri degli impianti di smaltimento acque reflue
- 10
- Vantaggiosamente nella composizione della presente invenzione l'ammina ossido e il tensioattivo sono presenti in un rapporto peso/peso compreso tra 100:1 e 1:100. L'aumento e la diminuzione dei componenti consentono un utilizzo più mirato della composizione: a titolo di esempio, in raffineria dove la presenza di solfuri è maggiore che nel petrolchimico, verrà privilegiata una maggiore quantità di ammina ossidante.
- 15
- Vantaggiosamente alla composizione della presente invenzione possono essere aggiunti additivi usuali per il campo tecnico e anche questa forma oggetto della presente invenzione. Tali additivi appartengono alla classe formata da: inibitori di corrosione, odorizzanti, coloranti, perossidi, terpeni e biodiesel.
- Formano anche oggetto della presente invenzione l'uso delle composizioni
- 20
- dell'invenzione per la pulizia di impianti di raffineria, di stabilimenti petrolchimici e serbatoi di stoccaggio per il grezzo e l'uso di una trialchilammina ossido in cui il radicale alchilico può essere lineare o ramificato e presentare un numero di atomi di carbonio compreso tra 1 e 6 per la pulizia di impianti di raffineria, di stabilimenti petrolchimici e serbatoi di stoccaggio per il grezzo.
- 25
- Breve descrizione delle figure
- Alla presente descrizione è allegata una figura che mostra i risultati del test della capacità emulsionante. La Figura 1 mostra che la soluzione acquosa che si separa nel recipiente della prima prova (sequenza in alto, foto A, B, C e D – da 40 minuti a 4 ore – Prodotto A) è nettamente più pulita, completamente trasparente (è evidente la
- 30
- trasparenza in quanto è possibile vedere molto chiaramente l'ancoretta magnetica).

Nella seconda prova, riportata nella sequenza in basso (foto, E, F, G e H - Prodotto B) l'acqua è molto sporca, anche dopo 4 ore non è possibile vedere l'ancoretta magnetica.

Esempi

5 Nel seguito sono riportati esempi di realizzazione dell'invenzione in confronto con prodotti noti. Si dimostra come la composizione rivendicata in questa invenzione ottenga performances paragonabili ai migliori prodotti di riferimento nei test di cleaning e di unloading (formazione di schiuma), ma ottiene prestazioni nettamente superiori per quanto riguarda l'ossidazione dell'H₂S, il COD test e nel test della capacità
10 emulsionante.

Ma soprattutto, il Respirimeter test dimostra come i prodotti di riferimento dell'arte nota contenenti LDMAO non possono essere assolutamente scaricati nell'impianto biologico di trattamento delle acque reflue di una raffineria, senza rischiare la totale deattivazione dei fanghi attivi, con conseguenze gravissime sulla capacità di
15 depurazione dell'impianto stesso. A maggior ragione, le soluzioni contenenti LDMAO non potrebbero assolutamente essere scaricate nell'ambiente esterno senza un adeguato trattamento.

Invece le acque contenenti anche alte concentrazioni della miscela rivendicata in questa invenzione, possono tranquillamente defluire nell'impianto di smaltimento acque
20 reflue, senza alcun pericolo di fuori specifica o di malfunzionamento dell'impianto stesso.

Esempio 1: CLEANING TEST

Il test per verificare il potere di cleaning è stato sviluppato prendendo come riferimento la "Evaluation of Household or Industrial Cleaning Products for Remediation of
25 Chemical Agents" documento redatto dalla US EPA.

E' stato creata una pasta viscosa omogenea utilizzando un deposito proveniente da un impianto CDU di una raffineria, mescolato a gasolio pesante e paraffina (rapporto in peso 4:1:0,2). Questo rapporto ci ha permesso di avere una pasta molto omogenea, senza la presenza di grumi, liquida a tal punto da poter essere facilmente applicata su
30 un provino metallico, ma abbastanza viscosa da rimanere ben fissata al suddetto.

Sono stati utilizzati provini di corrosione standard in acciaio C1018, (fornitore Metal Samples, P/N CO100, misure 1/2" X 3" X 1/16" , foro di 3/16" , area totale 3.38 sq.inch).

Il provino, precedentemente pesato, è stato immerso nella pasta, sporcandolo da
5 entrambi i lati sino al livello desiderato: con un getto di aria calda è stato tolto il liquido
in eccesso e si è facilitata l'adesione della pasta sul provino stesso. In questo modo è
stata applicata sul provino una quantità fissa della pasta sporcante (0,3 grammi circa).

Una volta pesato il provino sporcato, è stato immerso in mezzo litro di acqua
demineralizzata, sotto agitazione di media intensità, a temperatura ambiente e a 40°C.

10 I test sono stati ripetuti usando prima acqua da sola e poi le soluzioni dei prodotti in
esame, a varie concentrazioni.

A fine test il provino è stato messo in stufa a 40°C per mezz'ora, per far evaporare
residui di acqua che avrebbero influenzato il peso finale, e quindi pesato.

RISULTATI

15 1 - Prodotto A: soluzione al 12 % di attivo di Alchil Poli Glucoside in acqua

2 - Prodotto B: soluzione al 12 % di attivo di LDMAO in acqua

3 - Zymeflow 657 (contenuto presunto di LDMAO del 12 %)

Abbiamo testato i prodotti con concentrazioni pari allo 0,2%, allo 0,5% ed al 2%.

20 Temperatura Ambiente

Bianco (nessun prodotto): 12 % di rimozione

Prodotto A (0,2 %): 19,5 %

Prodotto A (0,5 %): 79,0 %

25 Prodotto A (2,0 %): 72,0 %

Prodotto B (0,2 %): 26,5 %

Prodotto B (0,5 %): 79,0 %

Prodotto B (2,0 %): 82,0 %

Zymeflow 657 (0,2 %): 24,0 %

Zymeflow 657 (0,5 %): 79,5 %

Zymeflow 657 (2,0 %): 80,0 %

5 Temperatura 40°C

Bianco (nessun prodotto): 42 % di rimozione

Prodotto A (0,2 %): 88,0 %

Prodotto A (0,5 %): 85,0 %

10 Prodotto A (2,0 %): 85,5 %

Prodotto B (0,2 %): 76,5 %

Prodotto B (0,5 %): 84,0 %

Prodotto B (2,0 %): 91,0 %

15

Zymeflow 657 (0,2 %): 77,0 %

Zymeflow 657 (0,5 %): 84,5 %

Zymeflow 657 (2,0 %): 89,0 %

20

Il Prodotto A, basato su un tensioattivo green, ha dato risultati equiparabili alla LDMAO ed allo Zymeflow 657, mostrando un comportamento anche più efficace a basse concentrazioni ed alte temperature (condizioni di maggiore interesse).

25 Esempio 2 TEST DI OSSIDAZIONE DELL'H₂S

Le Ammine – Ossido hanno un contenuto potere ossidante verso l'H₂S, solo utilizzando un catalizzatore è possibile osservare una reazione a temperature non troppo alte. In una bottiglia di vetro boro-silicato ad 80°C abbiamo fatto reagire 100 ppm di solfuri in soluzione acquosa (aggiunti come Solfuro di Sodio) con le Ammina – Ossido, utilizzando come catalizzatori cobalto e rame metallico.

30

La miscela viene scaldata ad 80°C e lasciata in agitazione ed a temperatura costante per 5 ore, dopo di che si procede alla misurazione dell'acido solfidrico residuo (non ossidato), aggiungendo acido cloridrico alla soluzione. L'H₂S viene rilasciato dall'ambiente fortemente acido, in seguito alla seguente reazione:



L'analisi è stata effettuata in seguito allo strippaggio di H₂S tramite azoto e misurazione con una fiala Draeger.

Test in bianco (senza additivi): tutto l'H₂S viene sviluppato e la fiala Draeger si colora completamente.

- 10 Test con 2400 ppm di LDMAO: come per il bianco, la fiala si colora completamente.
Test con 1000 ppm di TMAO: la fiala si è colorata per il 40% in meno rispetto al bianco e al LDMAO.

Si conferma quindi che il TMAO è un ossidante più efficace rispetto alla LDMAO.

15 Esempio 3 UNLOADING TEST

Per testare le capacità schiumogene dei tensioattivi, sono stati effettuati dei test su una colonna in vetro, in cui viene fatta gorgogliare un flusso costante di aria, per sviluppare abbondante schiuma.

- 20 Quando i tensioattivi sono molto efficaci, la schiuma arriverà nella parte alta della colonna e tracimerà su un altro recipiente: l'acqua così trabordata a causa della schiuma, misurata in peso, dà una misura di "unloading".

PROCEDURA

- 25 Il test è stato effettuato a parità di concentrazione di tensioattivo, in un volume di 100 mL di acqua, a flusso costante di aria (7 L/min) e a temperatura ambiente.

RISULTATI

- 1 - Prodotto A: soluzione al 12 % di attivo di Alchil Poli Glucoside in acqua
2 - Prodotto B: soluzione al 12 % di attivo di LDMAO in acqua
30 3 - Zymeflow 657 (contenuto presunto di LDMAO del 12 %)

Prodotto A (3000 mg/l): 67,8 %

Prodotto A (3500 mg/l): 75,0 %

5 Prodotto B (3000 mg/l): 74,8 %

Zymeflow 657 (3000 mg/l): 73 %

La capacità di unloading del tensioattivo green si avvicina molto a quella del LDMAO e dello Zymeflow 657; l'utilizzo del PoliAlchil Glucoside ad una concentrazione
10 leggermente maggiore rispetto alla LDMAO, porta ad una sostanziale parità di prestazioni.

Esempio 4 COD TEST

Tale test rappresenta una prima valutazione dell'impatto ambientale dei prodotti
15 contenenti la LDMAO (Zymeflow 657) e la miscela Alchil Poli Glucoside - TMAO.

PROCEDURA

Il test è stato eseguito utilizzando soluzioni acquose a concentrazioni note, utilizzando il kit Hach per la misurazione del COD nel range 0-1500 ppm di O₂.

20 RISULTATI

Prodotto A: Alchil Poli Glucoside 0,06 % + TMAO 0,02 % (conc. totale 0,08 %) in acqua

Prodotto B: Zymeflow 657 allo 0,5% (corrispondente ad un contenuto presunto di LDMAO di 0,06 % in acqua)

25

RISULTATI

Prodotto A : 954 ppm O₂

Prodotto B : 4660 ppm O₂

Il prodotto basato sull' Alchil Poli Glucoside + TMAO, anche a maggiore concentrazione complessiva di attivi, ha un COD molto più basso rispetto alla soluzione di LDMAO. Quindi un'acqua reflua contenente il prodotto a base di Alchil Poli Glucoside + TMAO, avrà un impatto decisamente minore su un impianto di
5 depurazione biologico, rispetto alla stessa acqua contenente la LDMAO.

Esempio 5 TEST DELLA CAPACITA' EMULSIONANTE

E' stata valutata la capacità emulsionante dell'Alchil Poli Glucoside, confrontata con quella della LDMAO.

10

PROCEDURA

Il test è stato eseguito utilizzando per ciascun prodotto 98 mL di acqua, 2 mL di soluzione al 12 % dei due principi attivi e 50 mL di una soluzione oleosa, costituita da
15 un deposito impianto CDU + gasolio pesante, in rapporto 1:10. Il tutto è stato omogeneizzato sotto agitazione magnetica per 10 minuti e lasciata a riposo per 4 ore, per valutare la velocità di rottura dell'emulsione nel tempo.

RISULTATI

20 Vedi FIGURA 1

Commenti

La Figura 1 mostra che la soluzione acquosa che si separa nel recipiente della prima prova (sequenza in alto, foto A, B, C e D – da 40 minuti a 4 ore – Prodotto A) è
25 nettamente più pulita, completamente trasparente (è evidente la trasparenza in quanto è possibile vedere molto chiaramente l'ancoretta magnetica). Nella seconda prova, riportata nella sequenza in basso (foto, E, F, G e H - Prodotto B) l'acqua è molto sporca, anche dopo 4 ore non è possibile vedere l'ancoretta magnetica.

E' evidente come la soluzione contenente l'Alchil Poli Glucoside come tensioattivo, si separa più facilmente e più velocemente in confronto a quella contenente la stessa concentrazione di LDMAO.

5 Esempio 6 RESPIROMETER TEST

E' un test che si effettua per verificare il potere biocida di una sostanza nei confronti dei batteri presenti nei fanghi attivi di un impianto di smaltimento di acque reflue.

Principio del Metodo.

Le prove consistono nella misura della quantità di ossigeno disciolto consumata in un certo intervallo di tempo da un fango incubato in presenza ed in assenza della sostanza oggetto di studio, potenzialmente in grado di esercitare effetto inibente sull'attività ossidativa della biomassa nei confronti di substrato carbonioso biodegradabile (peptone 60 mg/L finali). Il consumo di ossigeno, come è noto, è un indice quantitativo dell'attività microbica ossidativa complessiva (essenzialmente batterica) del fango (valori ossidativi normali: 10-50 mg O₂ g⁻¹ VSS h⁻¹); l'effetto inibente della sostanza si evidenzia mediante una diminuzione della cinetica del consumo di ossigeno, eventualmente fino ad un suo completo azzeramento in caso di forte tossicità del prodotto.

Scopo delle prove. E' quello di valutare un eventuale effetto inibente sul fango attivo di un impianto biologico di trattamento delle acque di scarico, a seguito dell'immissione nella vasca a fanghi attivi, dei prodotti da testare, che in maniera continua o discontinua possono pervenire con lo scarico all'impianto.

Metodiche Analitiche utilizzate. I test sono condotti secondo lo Standard Method 2710B e il Metodo IRSA sui fanghi Richiesta di ossigeno Quad. IRSA n64 (1983). La prova consiste nella determinazione della "velocità di respirazione dell'Ossigeno" (Oxygen uptake rate), espressa come mg O₂ g⁻¹ VSS h⁻¹ su un fango attivo di un impianto di trattamento biologico, in presenza di substrato carbonioso (peptone) e del prodotto da testare; i prodotti sono stati aggiunti al fango attivo in concentrazioni simili a quelle che possono pervenire all'impianto di trattamento acque reflue durante una decontaminazione.

Prodotto A: Alchil Poli Glucoside al 12 % + TMAO al 6 % in acqua

Prodotto B: LDMAO al 12% in acqua

5 I test effettuati con il Prodotto A non mostrano effetti visibili sull'attività respiratoria del fango attivo fino alla concentrazione di 20.000 mg/l. Non sono stati eseguiti test a concentrazioni ancora maggiori.

Invece il Prodotto B inizia ad avere effetti negativi già ad una concentrazione di 2000 mg/l, provocando una parziale inibizione reversibile dell'attività respiratoria del fango attivo. Alla concentrazione di 4000 mg/l l'effetto diventa letale, inibendo completamente la capacità respiratoria in modo irreversibile. Il test effettuato con 10000 mg/l di Prodotto B, provoca la totale distruzione della colonia batterica e conferma che sopra i 4000 mg/l questa soluzione è tossica per i fanghi attivi ed esercita una spiccata azione biocida su questo substrato batterico.

15 In altre parole, una soluzione contenente questa concentrazione di LDMAO non può essere assolutamente scaricata nell'impianto biologico di trattamento delle acque reflue di una raffineria, senza rischiare la totale deattivazione dei fanghi attivi, con conseguenze gravissime sulla capacità di depurazione dell'impianto stesso. In assenza di un impianto di smaltimento funzionante, la raffineria sarebbe impossibilitata a scaricare le acque reflue a norma di legge e dovrebbe bloccare le sue attività con rilevanti danni economici. A maggior ragione, una soluzione acquosa contenente questa concentrazione di LDMAO non potrebbe assolutamente essere scaricata nell'ambiente esterno senza un adeguato trattamento.

25 Quindi, quello che la tecnica attuale prevede, nel caso di alte concentrazioni del prodotto attualmente in uso, è un temporaneo stoccaggio dell'acqua di decontaminazione, per poterla smaltire a piccole quantità (quindi basse concentrazioni) e a tempi molto lunghi: questo comporta comunque costi rilevanti, l'immobilizzo di un serbatoio e comunque una serie di rischi nel caso di cattiva gestione di tali acque.

30 Le acque di lavaggio contenenti invece anche alte concentrazioni del Prodotto A, non solo assicurano la stessa efficacia nella rimozione dei depositi, nell'ossidazione dei

solfuri ed in tutte le fasi operative critiche di una decontaminazione, ma possono tranquillamente defluire nell'impianto di smaltimento acque reflue, senza alcun pericolo di fuori specifica o di malfunzionamento dell'impianto stesso.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione comprendente

- 5 a. una trialchilammina ossido in cui il radicale alchilico può essere lineare o ramificato e presentare un numero di atomi di carbonio compreso tra 1 e 6 e
- b. un tensioattivo scelto dalle classi formate da Alchil Poli Glucosidi, tensioattivi derivati da oli vegetali ossietilati, sorbitan esteri ossietilati, betaine e betaine ossietilate, tensioattivi derivati dall'olio di ricino ossietilato, alcool ossietilati, tensioattivi derivati da acidi carbossilici esterificati e
- 10 ossietilati, Tensioattivi derivati da glicerina ossietilata o esterificata.

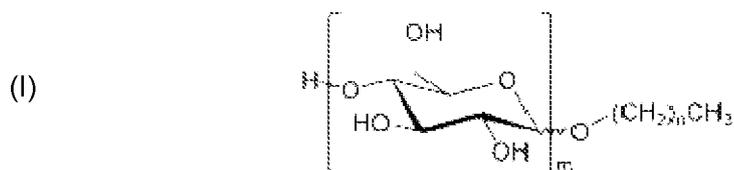
2. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui detto radicale alchilico è trimetile.

3. Composizione secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detta trialchilammina ossido e detto tensioattivo sono contenuti in un rapporto peso/peso compreso tra 100:1 e 1:100.

15

4. Composizione secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, in cui detto tensioattivo è scelto dalla classe formata da alchil-poliglucosidi di formula I seguente

20



in cui

n è compreso tra 8 e 16

m è un intero da 0 a 3

30 per uso nella pulizia di impianti di raffinaria, di stabilimenti petrolchimici e serbatoi di stoccaggio per il grezzo.

5. Composizione secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti contenente inoltre ulteriori additivi usuali nel campo tecnico
6. Composizione secondo la rivendicazione 5, in cui detti additivi appartengono alla classe formata da inibitori di corrosione, odorizzanti, coloranti, perossidi, terpeni e biodiesel.
7. Uso della composizione secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti per la pulizia di impianti di raffineria, di stabilimenti petrolchimici e serbatoi di stoccaggio per il grezzo.
8. .Uso di una trialchilammina ossido in cui il radicale alchilico può essere lineare o ramificato e presentare un numero di atomi di carbonio compreso tra 1 e 6 per la pulizia di impianti di raffineria, di stabilimenti petrolchimici e serbatoi di stoccaggio per il grezzo.
9. Uso secondo la rivendicazione 8 in cui detto radicale alchilico è trimetile.