

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA

sobre " UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE ASFALTOS
ARTIFICIALES".-

SOLICITANTE

Casa Pape & Co. G.m.b.H.-

RESIDENTE

HAMBURGO (Alemania).-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

157313



PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la Casa PAPE & CO., G.m.b.H, de nacionalidad alemana, domiciliada en HAMBURGO (Alemania), por : " UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE ASFALTOS ARTIFICIALES "

Memoria descriptiva

La presente invención concierne el tratamiento de asfaltos artificiales, llamados también resinas o barros ácidos, como los que se obtienen, por ejemplo, en la refinación con medios ácidos, y especialmente con ácido sulfúrico, de aceites minerales, de alquitrán y de productos de hidrogenación o de licuación de carbón y similares. Hasta hoy no se consiguió de manera prácticamente utilizable esta preparación. Así se trató de separar la parte orgánica de la inorgánica a temperatura moderada, por ejemplo de 70° aproximadamente mediante tratamiento con disolventes de los alquitranes, como por ejemplo la gasolina, los aceites de alquitrán, de elevado punto de ebullición o por ejemplo el toluol. Al realizarse

una dilución acuosa se elegía el contenido de agua desde el punto de vista físico de la tenacidad del producto para descomponer, siendo en principio libre la elección del disolvente. Se realizó también la disociación en autoclave con adición de agua a elevada temperatura y bajo presión. Sin embargo, estos procedimientos no provocaron separación alguna total del componente ácido y, por lo tanto, produjeron siempre masas que contenían asfalto y que tenían que ser emulsionadas con agua y separadas luego por adición de una sal, o bien que contenían aún ácido, especialmente en el caso de la separación en autoclave. Los productos asfaltados de escaso valor así obtenidos no podían emplearse más que para fines de coquización o de calentamiento. Además, los procedimientos conocidos no surten cierto éxito más que con un limitado número de asfaltos artificiales.

Mediante la invención, se consigue recuperar del asfalto artificial - que hasta aquí no sólo no tenía valor alguno, sino que era también perjudicial - las valiosas materias iniciales ácido sulfúrico y betún en una pureza tal que permite someterlas en todo su valor, dentro de amplios límites, a un nuevo empleo. Se ha comprobado que se consigue de manera sencilla una más completa descomposición de todos los asfaltos artificiales calentando la mezcla de asfalto artificial, agua y disolvente, de un contenido mínimo de agua del producto para preparar fijado cada vez mediante ensayos previos, a temperaturas de hasta 200°, y preferiblemente de 150°-160°. Según este procedimiento se puede preparar una esfera mucho mayor de los asfaltos artificiales obtenidos en el tratamiento de hidrocarburos, y especialmente de aceites minerales, con medios de refinación ácidos, y especialmente con ácido sulfúrico de toda clase, y particularmente los alquitranes que contienen ácido sulfónico y, por ejemplo, también los alquitranes impuros obtenidos de la regeneración de aceite usado. La separación por el nuevo procedimiento eficaz y segura dentro de amplios límites, se funda en que los asfaltos artificiales contienen siempre grandes cantidades



45 de ácidos sulfónicos y de ésteres difícilmente disociables del ácido sulfúrico, de cuya hidrólisis depende la eficaz separación en un ácido sulfúrico aprovechable y en elementos bituminosos exentos de ácido. Los mencionados límites de temperatura abarcan el intervalo de las temperaturas de desdoblamiento de los mencionados com-
50 puestos del ácido sulfúrico, incluidos los ácidos sulfónicos. Ya a una temperatura de aproximadamente 100° se produce un lento desdoblamiento y el intervalo, prácticamente considerable, de temperatura de desdoblamiento se extiende, según las temperaturas de desdoblamiento de los diferente compuestos de ácido sulfúrico y sus
55 velocidades de desdoblamiento a las distintas temperaturas, a más de 20-40°, y a veces más. El proceso empieza con un lento comienzo del desdoblamiento y termina con la separación en dos capas de la carga. Como disolventes pueden emplearse aquellas materias que disuelven los elementos orgánicos del alquitrán que quedan después
60 del desdoblamiento, incluidas las materias asfálticas, como por ejemplo el benzol, los hidrocarburos clorurados, como el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el tricloroetileno. En la descomposición en autoclave el contenido inicial de agua es generalmente conservado por la presión que reina en el autoclave. No obstante, en
65 contraposición a todos los demás procedimientos conocidos, la cantidad de agua ya contenida en el correspondiente asfalto artificial puede bastar a veces, resultando por tanto superflua toda adición de agua. Se consigue una neta separación en dos capas, y más precisamente la separación en ácido y en alquitrán se produce inmediatamente después de empezar la reacción, y no después de algún tiempo,
70 como es corriente en otros casos.

Ejemplo 1 :


Se mezclan en el autoclave 100 kilos de asfalto artificial, de un contenido de ácido sulfúrico del 40% aproximadamente, con 50 l.
75 aproximadamente de benzol y 100 l. de agua y se calientan, removiéndoles constantemente, a 150-160° produciéndose una presión de 7 atü. Entonces empieza la disociación y, una vez parado el agitador, se ve-



157313

rifica casi instantáneamente la separación del ácido sulfúrico acuoso y de los elementos orgánicos mezclados con benzol. Se separan las
80 capas una de otra. El ácido sulfúrico obtenido es más puro y más fuerte que el obtenido por los procedimientos conocidos. Además, a consecuencia del agua presente y de las elevadas temperaturas, los ácidos contenidos en los alquitranes ácidos se han descompuesto. Se obtiene por lo tanto, con buen rendimiento, un betún extraordinariamente dúctil y prácticamente exento de ácido. El disolvente puede volver a ser empleado una vez separado del betún por destilación. Dicho betún puede ser empleado como tal o ser elaborado por destilación y respectivamente por craquización. El ácido sulfúrico es concentrado de la manera conocida.

90 Si se calienta aproximadamente/140-180° y a presión propia la mezcla obtenida eventualmente con débil calentamiento y se mantiene durante largo tiempo, preferiblemente dos horas, a esta temperatura, el prolongado mantenimiento de la temperatura de reacción permite conseguir un grado superior de pureza del ácido y del betún gracias
95 a una separación especialmente neta.



Si se calienta el betún, ya separado del ácido, a cerca de 320-350°, se consiguen con seguridad los elementos bituminosos en una calidad que puede satisfacer también requisitos de mayor exigencia. Se ha comprobado que la calidad del betún obtenido a menos de 200° en
100 presencia de agua y de disolventes del alquitrán puede ser empeorada por ácidos sulfónicos cuya temperatura de desdoblamiento es superior a los 300° ; en el tratamiento ulterior descrito el betún resulta más blando que antes por la evaporación de los productos de desdoblamiento procedentes de este ácido sulfónico más estable. También este procedimiento resulta económico desde el punto de vista termotécnico.
105

Para su realización se mezcla el asfalto artificial con la cantidad del agua (fijada cada vez mediante ensayos previos) que se necesita para la hidrólisis de los ácidos sulfónicos y de los ésteres del ácido sulfúrico que contiene y se diluye el ácido sulfúrico libre presente hasta que durante el tratamiento ulterior no pueda ser
110

causa de reacciones secundarias. Para ello hay que cuidar la obtención de una emulsión completamente homogénea a la temperatura más baja posible y naturalmente tratar de obtener, por otra parte, un ácido lo más concentrado posible. En promedio, la cantidad de agua necesaria equivale al 30-40% aproximadamente de la cantidad de asfalto artificial.

Como disolventes pueden emplearse - además de los disolventes corrientes - aceites minerales, aceites de alquitrán de hulla y de lignito, y, además, aceites obtenidos de asfaltos artificiales y de la destilación de lignito y de hulla.

Se lleva ahora rápidamente la emulsión, por calentamiento indirecto, a la temperatura de más de 120°, y generalmente de 140-180°, necesaria para la descomposición del asfalto artificial y es dejada reposar a presión propia durante algún tiempo, generalmente dos horas. En el autoclave se depositan dos capas; una, inferior, de ácido sulfúrico que no contiene más que ligeras impurezas de compuestos orgánicos, y otra, superior, compuesta de una solución del betún en el disolvente, que no contiene más que vestigios menores aún de ácido. Manteniendo la presión reinante - por ejemplo mediante la progresiva introducción de un gas inerte, como se describe en el ejemplo siguiente - se elimina del autoclave la capa de ácido, por ejemplo por un tubo elevador o por una válvula del fondo, y se llevan las materias bituminosas que quedan en un destilador, eventualmente en el vacío o mediante introducción de vapor o de gases calientes, a una temperatura que baste para destilar y respectivamente para destruir los vestigios de agua y de ácido presentes así como para recuperar el disolvente. Por fin se calienta el betún, convenientemente en serpentines, a una temperatura de 320-350° aproximadamente, después de lo cual el betún resulta completamente exento de ácido e insoluble en agua. Es ventajoso emplear el betún, ahora de una temperatura de 350°, en la compensación térmica con la nueva carga.

Ejemplo 2 :

Se mezclan 1000 kgs. de asfalto artificial con 20 kgs. de agua y 250 kgs. de un aceite de destilación de lignito cuyos límites de



145 ebullición se encuentran a 200-260°, y se llevan, en intercambio térmico con betún ya tratado, a 180°, aumentando la presión a 8 at. A esta presión y a esta temperatura se deja la mezcla en un autoclave durante dos horas. La capa inferior que se deposita, compuesta de ácido sulfúrico al 45%, es llevada del autoclave a una instalación de concentración de tipo conocido, manteniéndose mediante introducción de ázoe en el autoclave una presión uniforme que impide su ulterior ebullición.

Ejemplo 3 :

155 La capa superior de aceite de destilación y de betún, obtenida según los ejemplos 1 o 2 o de otro modo, por ejemplo según uno de los ejemplos siguientes, es también alimentada, con introducción de agente de presión o por dilatación, a un destilador calentado mediante betún ya tratado a 320°. Aquí destila, eventualmente con adición de vapor o de gases inertes, o en el vacío, el aceite de destilación con los últimos vestigios de agua y de ácido. Después de la condensación se separa el aceite del agua ácida, pudiéndose volver a emplear 160 el primero para el mismo fin. El betún que queda es calentado a 350° en serpentines de calentamiento y a continuación es bombeado en contracorriente hacia la siguiente carga a través de los dispositivos de calentamiento del destilador, del autoclave y del compensador térmico, y, por fin, eventualmente a través de un refrigerador, en el depósito. Se obtienen 500 kgs. de betún y 300 kgs. de ácido sulfúrico, calculados como H₂SO₄.

170 En el dibujo está representados dos ejemplos de aparatos para la realización del procedimiento.

La Fig. 1 muestra una instalación completa con autoclave ;

La Fig. 2 muestra, en la realización de laboratorio, un recipiente de reacción con dispositivo adicional para emplear en la realización del procedimiento exenta de presión.

175 Del depósito 1, representado en la Fig. 1, el alquitrán ácido llega a través de la bomba 2 a un dispositivo mezclador 3 de acción energética provisto de una acometida de agua 4 y al cual fluye disolvente desde el recipiente 16. La emulsión así obtenida es impelida

180 por la bomba 5, a través del dispositivo de calentamiento 6 que contiene un serpentín 7, hacia el autoclave 8 provisto de una envoltura de calentamiento 9. En la práctica es recomendable trabajar con dos o más autoclaves para conseguir un mayor rendimiento. Después de un reposo suficientemente prolongado, por ejemplo de dos horas, la disociación ha concluido y la emulsión se encuentra, por tanto, separada. El agua con el ácido sulfúrico es eliminada por un conducto 10, mientras que la parte orgánica llega a un destilador 11 provisto de un serpentín de calentamiento 12. En éste se evaporan el agua, los restos ácidos y los elementos oleosos de bajo punto de ebullición, llegando por un refrigerador 13 a un dispositivo 14. Desde éste el 190 aceite es conducido por la bomba 15, a través de un recipiente 16, para fines de dilución de nuevo asfalto artificial al dispositivo mezclador 3. En la instalación representada el betún es conducido, al salir del destilador 11, por la bomba 20, a través de un horno 21 y desde éste, como vehículo de calor, por el serpentín 12 de calentamiento del destilador 11 hacia la envoltura 9 del autoclave 8 y, luego, por el serpentín 7 de calentamiento del dispositivo de calentamiento 6. Una parte del betún, cada vez sustituida por el destilador 6, llega por el refrigerador 17 al colector 19. Los aceites 195 ligeros hidrocarbonados que se volatilizan al ser calentados son conducidos por el conducto 22, a través del refrigerador 13, al depósito 14.



205 La invención permite también obtener simultáneamente, en forma utilizable y sin emplear presión, el ácido y los elementos bituminosos si se lleva a cabo el calentamiento a las temperaturas de disociación de los compuestos presentes del ácido sulfúrico, preferiblemente ácidos sulfónicos, con un disolvente de todas las sustancias orgánicas presentes después de la disociación cuyo punto de ebullición sea superior a este intervalo de temperatura de disociación y con una cantidad de agua que por una parte sea suficiente para contrarrestar la acción polimerizadora o coquizante ejercida por el ácido 210 presente sobre los hidrocarburos, y que por otro lado sea suficien-

temente limitada para producir un comienzo de ebullición de la mezcla al empezar el intervalo de temperatura de disociación de los ácidos sulfónicos, separándose luego del disolvente las sustancias bituminosas previa eliminación del ácido separado.

215 Se comprobó que la cantidad de agua así calculada permite conseguir, en las resinas que contienen ácido sulfónico, que son las más numerosas, una hidrólisis suficientemente completa de los ácidos sulfónicos, mientras que simultáneamente el ácido, en la dilu-
220 ción así determinada, no muestra tendencia alguna molesta a hacer espuma a presión atmosférica. La dilución del ácido, más moderada que en los procedimientos conocidos, facilita simultáneamente su ulterior empleo porque el consumo de calor para su nueva reconcentración es correspondientemente inferior. Según la naturaleza del
225 barro basta, en general, una cantidad de agua que reduzca a un 80-40% la concentración del ácido. En las resinas que contienen impurezas, por ejemplo carbono o silicato de magnesio y aluminio, las diluciones superiores hacen que las impurezas se depositen en el fondo de los recipientes, en lugar de flotar en el ácido concentrado o de encontrarse en suspensión en el mismo. La elección del disol-
230 vente de punto de fusión superior a las temperaturas de disociación del ácido sulfónico asegura una segura eficacia del procedimiento.



La sucesión recíproca de la adición de agua y de disolvente es de libre elección. Un disolvente de punto de ebullición suficientemente elevado es, por ejemplo, el aceite de naftalina. La adición se
235 realiza con remoción y la emulsión obtenida es calentada hasta la destrucción de los ácidos sulfónicos, que se produce entre 120-180°. Después de la destrucción del ácido sulfónico a la temperatura para ello necesaria, el ácido acuoso se ha recogido en el fondo del reci-
-230 piente y puede ser eliminado para ser concentrado en una operación especial o empleado directamente. Luego se destila el disolvente en su punto de ebullición más elevado y se recupera para su ulterior empleo. Los vapores de anhídrido sulfuroso y de hidrocarburo que se forman durante el calentamiento de la emulsión pueden ser recogidos,

235 también para su ulterior utilización.

Lo que queda es un betún viscoso exento de ácido que no contiene más que vestigios de ácido y que, eventualmente, puede ser depurado de los últimos residuos de ácido mediante un ulterior calentamiento, pudiéndose utilizar a voluntad. Dicho betún se distingue por su elevada ductilidad y facilidad de mezcla con peces de alquitrán de hulla y de lignito.

Ejemplo 3 :

Se mezclaron

400 gr. de asfalto artificial,

245 200 gr. de aceite de naftalina,

150 gr. de agua,

y se calentaron en baño de aceite a 145°. Destilaron :

55 gr. de agua

48 gr. de disolvente.

250 De ácido destilaron 244 gr., de peso específico 1,52, ácido sulfúrico al 61,6%.

La solución de betún y disolvente fué destilada a una temperatura de hasta 350°, obteniéndose :

18 gr. de agua

255 160 gr. de disolvente

158 gr. de betún de muy buena calidad.



La cantidad de agua puede ser limitada estrictamente desde un principio a la cantidad mínima necesaria para la destrucción del ácido sulfónico, pudiéndose según la invención mantener estas condiciones óptimas de procedimiento tanto tiempo como se quiera si durante los calentamientos a 150-160°, que se realizan indirectamente sólo una vez mezclado el asfalto artificial con el disolvente y con la cantidad de agua determinada por el correspondiente contenido de ácido sulfónico del asfalto artificial - se devuelve al recipiente de separación el agua de destilación requerida para el mantenimiento de la cantidad mínima de agua necesaria para la destrucción de los ácidos sulfónicos, evitando toda considerable inte-

157313

rupción de reflujo por enfriamiento de reflujo. Se ha comprobado
que esta continuidad, además de la ventaja técnica de una menor
duración del tiempo necesario en otros casos hasta que se produz-
can las condiciones más favorables para el procedimiento y de la
eliminación de los límites técnicos del tiempo y de la cantidad de
paso, completa también en sí el procedimiento. El betún es separado
en forma especialmente completa y, además, a consecuencia de la
descomposición prácticamente total de los ácidos sulfónicos que se
disocian a menos de 200°, es de mejor calidad, calidad que después
del tratamiento ulterior a 320-350° anteriormente descrito puede
conseguirse también para los asfaltos artificiales que contienen
ácidos sulfónicos que se disocian solo a más de 300°. No por último,
también el grupo de los asfaltos artificiales obtenibles con segu-
ridad ha sido ampliado por la invención. Estos resultados se basan
en que, además del ácido diluido, se dispone constantemente en el
recipiente de reacción, a consecuencia del reflujo, de agua libre
en cantidad regulable ; esto hace por una parte que la hidrólisis
del ácido sulfónico no se encuentre ya expuesta a interrupciones y,
por otra, que la concentración del ácido, cualquiera que sea la dura-
ción de la reacción, no alcance ya ni transitoriamente grado alguno
que pueda coquizar el betún producido en la hidrólisis antes de que
el mismo sea incorporado por el disolvente. Estos efectos se consi-
guen en medida especialmente favorable cuando el reflujo de agua es
sustituído total o parcialmente por la introducción de vapor, por-
que el agua en forma de vapor que burbujea a través de la solución
es conducida directamente a su cometido que es el de hidrolizar el
ácido sulfónico, en forma de agua libre coexistente con el ácido di-
luido. Simultáneamente se obtiene, según la invención, el ácido sul-
fúrico en la concentración mayor posible porque la cantidad de agua
presente puede constantemente ser mantenida en su cantidad mínima.

Como disolventes se eligen convenientemente los de más difícil
ebullición, y especialmente aceites de alquitrán cuya zona de ebulli-
ción se encuentra por ejemplo incluida entre 220 y 260°, o también
tetralina o decalina. La cantidad de agua necesaria depende del con-



tenido de ácido sulfónico del asfalto, aumentando con el mismo.

La Fig. 2 del dibujo muestra, como ejemplo de aparato para realizar de este modo el procedimiento, un recipiente de disociación S para calentar el baño de aceite y con enfriamiento de reflujo. En la parte que sube del tubo a de destilación se encuentra dispuesto el refrigerador de reflujo 1 y, entre este último y el recipiente de disociación, está previsto un conducto 3 que puede ser cerrado y que comunica con el tubo de destilación. Un refrigerador 2 dispuesto sobre una parte especial, doblada hacia abajo, del tubo de destilación puede sustituir el conducto 3, o también este último puede estar previsto además del refrigerador 2. En el recipiente de disociación se encuentra montado, al lado del tubo de destilación a, un termómetro T.

La masa relativamente fluida obtenida mezclando energicamente es calentada en el recipiente de disociación S a una temperatura de más de 120°, corrientemente de 150-160°. El agua que se evapora se condensa en el refrigerador de reflujo 1 y vuelve en gotas. Mientras se disocian ácidos sulfónicos con formación de ácido sulfúrico, el ácido se concentra cada vez más, su punto de ebullición se eleva y, por lo tanto, se eleva también la temperatura en el recipiente de disociación a pesar del reflujo. El baño de aceite es mantenido a una temperatura superior en un promedio de 20-70° a la temperatura deseada de disociación. Si, por fin, la temperatura de la masa que cuece lentamente no sube ya en el recipiente, puede entonces deducirse que ha sido llevada demasiada agua a la reacción y, para disminuirla, se puede, calentando el refrigerador de reflujo 1, desviar el agua precipitada en la medida cada vez necesaria hacia el refrigerador de descarga 2, o de puede descargar una parte del reflujo por el conducto de purga 3, como indican más detalladamente los ejemplos siguientes 4 y 4a. La descarga de agua de reflujo por el conducto 3 es la más directamente eficaz para la regulación de la temperatura en el recipiente de disociación.


La introducción de vapor de agua puede realizarse además del reflujo, o también puede sustituir por completo este último, como se



335 indica más adelante en el ejemplo 5.

Una vez alcanzada la temperatura de disociación, la masa puede ser mantenida aún algún tiempo a la misma, pero en general se interrumpe el calentamiento inmediatamente después de alcanzarse la temperatura de disociación. Ya a la media hora aproximadamente de interrumpirse el calentamiento, todo el ácido se ha recogido en el fondo del recipiente, desde donde puede extraerse. Dicho ácido es de color de óxido y puede ser concentrado de manera conocida. Sobre el ácido flota, como se ve en el dibujo, la solución de betún en el disolvente añadido, que, una vez obtenida, puede ser elaborada posteriormente de un modo cualquiera. En general se separará el betún del disolvente y se volverá a emplear el disolvente, separado también, a veces, mediante vapor o el vacío, o mediante ambos. Si el punto de ebullición del disolvente es inferior a los 350°, entonces, en la mayoría de los casos, es aconsejable seguir calentando hasta la mencionada temperatura el betún obtenido separadamente. Se obtiene un betún blando adecuado para las más distintas aplicaciones en los más distintos campos, por ejemplo como adición al asfalto, al alquitrán, a la pez de destilación y a otras peces, en la técnica del aislamiento, en la construcción de caminos, para la hidrogenación o también, por ejemplo para fines de craquización.

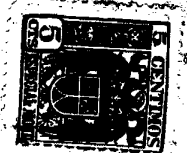
Ejemplo 4 :



Se mezclan íntimamente 1000 kgs. de un asfalto artificial y 500 kgs. de aceite de alquitrán de hulla (220-270°) y 250 kgs. de agua sin calentar luego la masa. La mezcla así obtenida es llevada a 150° en un recipiente esmaltado que se calienta mediante vapor. La temperatura en la envoltura de vapor alcanza 190°. En el recipiente de desdoblamiento la masa empieza a hervir lentamente a 118°. El refrigerador de reflujo es mantenido frío en un primer tiempo, pero a consecuencia de una alimentación de agua estrangulada, su temperatura se eleva lentamente a 60°. La temperatura en el recipiente de disociación sube en 4 horas aproximadamente a 140° y no sube luego ya. Ahora se lleva la temperatura del refrigerador de reflujo a 35°. Del

refrigerador de reflujo sale ahora en chorro delgado un poco de agua y de disolvente y la temperatura en el recipiente de disociación se eleva a 150°. Luego se interrumpe su salida. En total salieron del sistema 15 kgs. de agua y 2 kgs. de disolvente. Después de media hora se descarga el ácido, se destila el aceite de alquitrán mediante vapor de agua y se eleva a 350° el betún que queda. Se obtienen 600 kgs. de ácido sulfúrico al 68% y 450 kgs. de un betún blando.

Ejemplo 4a :



Se mezclan de la manera descrita 1000 kgs. de otro asfalto artificial, 450 kgs. de aceite de alquitrán y 200 kgs. de agua y se los calienta a 160° en un recipiente de doble envoltura, revestido interiormente de plomo, mediante aceite caliente de una temperatura de 195°. Para alcanzar esta temperatura hay que eliminar del tubo de reflujo 8 kgs. de agua de reflujo en los cuales se encuentra 1/2 kg. de aceite de alquitrán. Después de mantener durante una media hora la temperatura sobre 160°, se interrumpe el calentamiento y, durante otra media hora, se extrae el ácido que se ha depositado por completo, se elimina el disolvente en el vacío y se calienta a 320° el betún que queda. Se obtiene 580 kgs. de ácido sulfúrico al 75% y 465 kgs. de un betún blando. En total se eliminan del recipiente de disociación 12 kgs. de agua y 1 1/2 kgs. de aceite de alquitrán.

Ejemplo 5 :

Se mezclan íntimamente 1000 kgs. de otro asfalto artificial con 180 kgs. de agua y 400 kgs. de tetralina en un recipiente revestido de piedra y provisto de serpentines interiores de calentamiento revestidos de plomo, calentados por gases de combustión u otros gases residuales calientes, y se eleva su temperatura a 150° manteniéndose la temperatura de los serpentines de calentamiento sobre 190°. El refrigerador de reflujo está sustituido por un tubo metálico no aislado y en el fondo del recipiente de disociación se introduce una lenta corriente de vapor. En cuanto la masa ha alcanzado 150°, se inte-

rumpe el calentamiento y la alimentación de vapor y media hora después se extrae el ácido. La solución de betún y tetralina es tratada de manera conocida, calentando el betún a 350°, previa destilación de la tetralina. Se obtienen 620 kgs. de ácido al 70,8% y 405 450 kgs. de betún.

Si se combina el continuo mantenimiento, mediante enfriamiento de reflujo o alimentación de vapor de agua, de la cantidad de agua necesaria para la hidrólisis con una extracción progresiva y se extrae en el primer grado, a 150° aproximadamente, con agua y 410 con un disolvente de las propiedades de los derivados del petróleo, como bencina de laca, (160-190°) y luego con disolventes más pesados, como los derivados del aceite de alquitrán de hulla (220-270°), se consigue también una satisfactoria descomposición de asfaltos artificiales que contienen resinas de petróleo y otros compuestos 415 que hasta aquí no pudieron ser aislados. También se obtienen según la invención los restos oclusos del aceite inicial, en cuya refinación se han obtenido los correspondientes asfaltos artificiales.

Se comprobó que al emplearse en la primera fase de disolución hidrocarburos de petróleo, como por ejemplo bencina de laca o petróleo, se separan del barro por disolución los restos del aceite mineral contenidos en el asfalto artificial y las resinas de aceite mineral, quedando un residuo muy viscoso y negro, evidentemente de estructura policíclica, que contiene - sin duda por su peso específico y su elevada viscosidad - aun tanto ácido sulfúrico que hasta 420 aquí no pudo realizarse su tratamiento. En la segunda fase del nuevo procedimiento el mismo, sin embargo, puede ser disuelto en el pesado aceite de alquitrán y en otros disolventes pesados, por ejemplo en tetralina, de modo que el resto de ácido no se deposita. La invención conduce a un tratamiento total del correspondiente asfalto 425 artificial en el cual el procedimiento progresivo según la invención constituye un tratamiento previo porque es recomendable destilar 430 los extractos de ambas fases previa eliminación del disolvente y en la segunda fase previa eliminación del ácido residual, a veces en



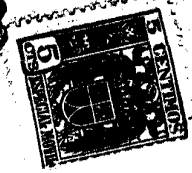
157313

435 el vacío. Convenientemente la destilación se realiza a la vez pro-
gresivamente, especialmente la del producto de la primera fase de
disolución. Se obtiene así del extracto de la primera fase un acei-
te de densidad relativamente baja (aceite 1) y del extracto de la
segunda fase un aceite más denso (aceite 2). Simultáneamente se ob-
tiene cok. Los aceites obtenidos pueden en seguida ser empleados en
440 el tratamiento ulterior del asfalto artificial y en el presente pro-
cedimiento ; con el aceite 1 se pueden tratar otro asfalto artificial,
los restos de petróleo y las resinas de petróleo y con el aceite 2
se puede tratar el resto del asfalto artificial, como muestra más
detalladamente el ejemplo siguiente.

445 Ejemplo 6 :

Se calientan a 150° (temperatura en la envoltura de calentamien-
to 195°) 100 kgs. de asfalto artificial íntimamente mezclados con
50 kgs. de bencina de laca (160-195°) y 25 kgs. de agua en un reci-
piente de pared doble con enfriamiento de reflujo y retorno de una
450 conveniente cantidad de agua destilada. Se deja reposar una hora a-
proximadamente y se elimina luego la capa superior verde compuesta
por una solución de aceite mineral, de resina de aceite mineral y
de bencina de laca. Se puede extraer otra vez con 25 kgs. aproxima-
damente de bencina de laca. Las cantidades de ácido ya depositadas
pueden también ser extraídas inmediatamente después de la primera
455 fase o al final del proceso. Una vez concluida la primera fase se
añaden aproximadamente 40 kgs. de aceite de alquitrán de hulla (220-
270°) y se interrumpe el funcionamiento del refrigerador de reflujo.
A 150° se introduce el vapor de agua en el recipiente hasta que toda
460 la bencina de laca haya salido del mismo. Luego se deja reposar y se
separa el resto de ácido sulfúrico, en nuestro caso 8 kgs. En la ul-
terior elaboración de los extractos de ambas fases se recuperan los
disolventes que pueden volverse a emplear. La redestilación de los
extractos proporciona dos clases de aceite y de cok, y más precisa-
465 mente : 12 kgs. de aceite 1, densidad a 15° 0,940, y 16 kgs. de acei-
te 2, densidad a 15° 0,980, así como 10 kgs. de cok, 4 kgs. de gas





y pérdida y 73 kgs. de ácido sulfúrico al 69 1/2%.

Ejemplo 7 :

Se procede como en el ejemplo 6, pero se sustituye la bencina
470 de laca de la primera fase, por completo o en parte, con aceite 1
o se hace preceder la extracción con bencina de laca por una extrac-
ción con aceite 1, mientras que en la segunda fase el aceite de al-
quitrán es sustituido por completo o en parte con aceite 2. Para
mantener la cantidad mínima de agua necesaria se emplea, según con-
475 venga, refrigeración de reflujo o introducción de vapor, y la ulte-
rior subdivisión de los extractos en otras fracciones puede realizar-
se mediante lixiviación o destilación fraccionada. De este modo pue-
den obtenerse resinas y emulsivos y otros productos además de acei-
tes lubricantes.

480 La presente invención hace además posible tratar también resi-
nas que contengan una mayor cantidad de impurezas, por ejemplo las
obtenidas de la regeneración de aceite usado. Estas contienen fre-
cuentemente, como impurezas, carbono, parcialmente en disolución co-
loidal, jabones metálicos o salicato de magnesio y aluminio, además
485 de otras impurezas inorgánicas, como por ejemplo el sulfato de cal-
cio, laminillas metálicas o una mezcla de impurezas orgánicas e inor-
gánicas, o también impurezas orgánicas, por ejemplo hollín y los
compuestos de elevado grado de polimerización obtenidos especialmen-
te, en la regeneración de aceites minerales ya empleados, de las
490 partes oxidadas de dichos aceites usados. Además de la desventaja
de las impurezas en sí, estas impurezas fijan, por razón de su pro-
pia actividad o también oclusos, tanto agua como ácidos sulfúricos e
hidrocarburos. El producto hidrocarburado sometido al tratamiento se
encuentra sin embargo - a consecuencia de la destrucción, conseguida
495 mediante la invención, de los emulsivos, como ácido sulfónico y otros
compuestos del ácido sulfúrico - en solución tan fluida que, además
del ácido, deposita las impurezas y que éstas, a un elevado grado de
concentración del ácido, flotan a modo de capa intermedia o sobrena-
dan acumuladas sobre el ácido, mientras que superiormente se encuen-

500 tra el aceite desacidificado. La capa intermedia puede ser extraída separadamente y las partes de hidrocarburos que contiene pueden también ser recuperadas, por ejemplo por extracción, previa neutralización por ejemplo con cal de la parte ácida coexistente. Con la extracción adicional de estos residuos, también con una mezcla de agua y disolvente, se recuperan de dichos residuos las cantidades en ellos incorporadas de betún y de ácidos y además, mediante empleo de vapor caliente, las cantidades incorporadas de disolvente.

Ejemplo 3 :



510 Se mezclan íntimamente 500 kgs. de asfalto artificial de regeneración de aceite mineral con 40 kgs. de petróleo (aceite de alquitrán, tetralina o cualquier otro disolvente adecuado) y 50 kgs. de agua. En un recipiente de pared doble cuya cámara de calentamiento es mantenida sobre una temperatura de 200° aproximadamente se
515 hace hervir lentamente la masa, volviéndose a enfriar el agua destilada y pudiéndose regular la temperatura del depósito de reacción, mediante una correspondiente graduación de la cantidad de reflujo, sobre la temperatura de disociación del ácido sulfónico. Se deja
520 reposar media hora aproximadamente. Se extrae la capa superior ^{contiene} que/
525 disueltas en el disolvente las partes oleosas (betún 1, porque obtenido por primero), luego se elimina el ácido sulfúrico depositado en el fondo y se somete la capa intermedia - que contiene los productos de polimerización además del betún, disolvente y ácido sulfúrico - a una extracción con un disolvente que contiene agua, por ejemplo con 20 kgs. de esencia de bálsamo de tolú y 5 kgs. de agua (agua de benzol, agua de tricloroetileno o similares). Por fin, se extrae mediante vapor de calentamiento el resto del disolvente más ligero que quedó en el residuo de extracción (betún 2 porque obtenido en segundo lugar) y queda como residuo de extracción una masa apenas fusible, pero bien combustible, que no contiene ya disolvente,
530 ni betún, ni ácido. Tanto del extracto de disolvente del recipiente de disociación como del extracto tomado del extractor se elimina el disolvente. Como el ácido del extractor (ácido 2) está demasiado

157313

535 diluido para poder ser reconcentrado, se vuelve convenientemente a aplicarlo con nuevo asfalto artificial en lugar de una parte del agua de dilución. Se obtienen 200 kgs. de betún 1, 8 kgs. de betún 2, 100 kgs. de ácido al 68%, 6 kgs. de ácido al 21% y 170 kgs. de residuo (producto de polimerización).

Ejemplo 9 :



540 Se mezclan 500 kgs. de asfalto artificial de refinación de aceite para automóviles - que contiene sulfato de calcio (habiéndose añadido cal para precipitar el asfalto artificial) - con 300 kgs. de benzol pesado (160-215°) y 80 kgs. de agua. En un recipiente de pared doble, cuya cámara de calentamiento es mantenida sobre una
545 temperatura de 195°, se lleva la masa a 160° introduciendo una lenta corriente de vapor de agua. Se interrumpe y se deja reposar durante media hora. Luego se elimina la solución clara de betún en benzol sulfúrico (betún 1) eliminándose a continuación el ácido, siempre que sea claro (ácido 1) y se extrae el residuo con 20 kgs. de
550 benzol y 8 kgs. de agua. Luego se elimina el benzol con vapor caliente del sulfato de cal. En el extractor se encuentran betún 2 y ácido 2. De los betunes 1 y 2 se elimina y se vuelve a emplear el disolvente, se vuelve a concentrar el ácido 1 y se emplea el ácido 2 con agua para mezclar nuevo asfalto artificial. Se obtienen 200
555 kgs. de betún 1, 8 kgs. de betún 2, 150 kgs. de ácido 1 al 70,2%, 14 kgs. de ácido 2 al 27% y 87 kgs. de sulfato de calcio.

En el caso de producto hidrocarburado que contenga residuos insolubles se puede también considerar por adelantado, según la invención, el tratamiento adicional de estos últimos y tenderse a una
560 calidad de residuo obtenido especialmente adecuada para el tratamiento. Si se realiza la descomposición del producto en presencia de ácido sulfúrico libre y empleando un disolvente que posea las características de los derivados del petróleo, removiendo a una temperatura de 170-190°, y la extracción de los productos de polimerización de cok así obtenidos con un disolvente ligero, se evita que
565 los elementos de la carga no químicamente combinados con el ácido

o ya separados formen una emulsión estable especialmente difícil de fraccionar y, por otra, que obturan los filtros necesarios para su separación mecánica, como de otro modo ocurre fácilmente a consecuencia de la clase de las impurezas. Esta realización de la invención se basa en el reconocimiento del hecho de que, además de las materias asfálticas, constituye la causa de estas dificultades el carbono libre a consecuencia de la finura de su estado. El mismo, como emulsivo muy activo, dificultaba el fraccionamiento de la emulsión provocando directamente, por su finura, la rápida obturación de los filtros. Mediante la invención se consigue aglomerar el carbono libre en un precipitado de gruesos granos, de modo que los anteriores inconvenientes no se producen ya, mientras que las materias asfálticas son polimerizadas y coquizadas en la misma descomposición del asfalto artificial, a la temperatura empleada, por el ácido sulfúrico libre después de haber sido aisladas dentro de amplios límites mediante elección de un disolvente de las características de los derivados del petróleo. La combinación de las materias asfálticas polimerizadas y aisladas con el carbono en un precipitado de gruesos granos se consigue de manera especialmente radical cuando a la carga se le añaden durante la mezcla fragmentos de cok. Los fragmentos de cok actúan no por último en contra de la tendencia de las materias asfálticas a depositarse sobre las paredes del recipiente, incorporándose constantemente las materias depositadas durante la remoción. Simultáneamente los fragmentos de cok facilitan la formación de los gruesos granos del precipitado de polimerización. La remoción impide, en el depósito, la formación de masas provistas de cohesión.

570

575

580

585

590

Al mezclarse la carga, los componentes oleosos de los asfaltos se disuelven en el disolvente ; simultáneamente se produce una disociación de los compuestos del ácido sulfúrico, porque los asfaltos artificiales de regeneración no contienen más que un ácido sulfúrico diluido que, al emplearse un reflujo parcial, es concentrado lentamente. Al progresar la concentración del ácido se produce a 170-190° la polimerización de las materias asfálticas contenidas en los asfal-

595



600 tos artificiales y éstos forman, juntamente con el carbono libre que
también contienen, el residuo de cok de estructura granulosa fácil
de filtrar. La solución obtenida como producto de la filtración es
depurada del ácido en ella depositado y el disolvente es separado
por filtración. Se obtiene un aceite negro y viscoso del tipo del
605 aceite para cilindros. El residuo de filtración es sometido a una
extracción con agua y un disolvente ligero y secado por fin con
vapor pudiéndose emplear para fines de calentamiento. El producto
de la extracción es separado del ácido sulfúrico diluido, separado
por lavado del cok y depurado de disolvente. El aceite viscoso ob-
610 tenido es añadido al aceite previamente obtenido.

Ejemplo 10 :



Se introducen en un recipiente esmaltado y calentado provisto
de agitador y de un refrigerador de reflujo regulable 400 kgs. de
asfalto artificial de regeneración con 400 kgs. de petróleo y 40
615 kgs. de fragmentos de cok. Ahora se calienta lentamente removiendo
la carga verificándose a una temperatura de 130° aproximadamente
destilación de agua. Una parte de este agua es devuelta a la carga
por el refrigerador de reflujo. Al aumentar el calentamiento se ve-
rifica la disociación de los compuestos de ácido sulfúrico. Los pro-
620 ductos de disociación se disuelven en el disolvente como los compo-
nentes oleosos del asfalto artificial. A 170° se ha destilado tanta
agua que la concentración del ácido sulfúrico basta para polimeri-
zar las materias asfálticas presentes, adoptando los productos de
polimerización por la acción del agitador, juntamente con el carbo-
625 no libre, una estructura granulosa revistiendo los fragmentos de
cok añadidos en principio. Ahora se vacía el contenido de la calde-
ra en un recipiente de extracción provisto de un tamiz. La solución
con el ácido sulfúrico libre atraviesa el tamiz y es sometida a des-
tilación después de depositarse y extraerse el ácido, obteniéndose
630 17 kgs. de ácido sulfúrico destilado de 73% H₂SO₄ y 220 kgs. de a-
ceite viscoso. Se recupera el disolvente. El residuo que queda en
el tamiz es sometido ahora a extracción con agua y bencol y secado
luego con chorro de vapor. El producto de la extracción proporciona

635 81 kgs. de ácido sulfúrico al 39% y, previa destilación del benzol,
18 kgs. de aceite viscoso. El residuo seco se eleva a 138 kgs., de
los cuales tienen que restarse 40 kgs. de fragmentos de cok.

NOTA



Se reivindican como de la propia y nueva invención :

- 640 1). La propiedad y explotación exclusivas de un procedimiento para el tratamiento de asfaltos artificiales como los obtenidos, por ejemplo, en la refinación de aceites minerales con ácido sulfúrico en presencia de agua mediante mezcla con un disolvente de alquitrán, caracterizado por calentarse a temperaturas de hasta 200° y preferiblemente de 150-160° un disolvente de todas las sustancias orgánicas presentes después de la disociación, incluida la mezcla de
645 asfalto artificial, agua y disolvente que contiene materias asfálticas, con un contenido mínimo de agua determinado mediante ensayo previo - del producto hidrocarburado que se quiere tratar.
- 650 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la mezcla realizada eventualmente con un ligero calentamiento queda, después del calentamiento a presión propia a aproximadamente 140-180°, largo tiempo, preferiblemente dos horas, a esta temperatura.
- 655 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por calentarse aun el betún separado del ácido a 320-350° aproximadamente.
- 660 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1), 2) o 3), caracterizado por realizarse el calentamiento a las temperaturas de disociación de los compuestos presentes del ácido sulfúrico, y preferiblemente de ácidos sulfónicos, con un disolvente, que hierve a una temperatura superior a la del mencionado intervalo de temperatura de disociación, de todas las sustancias orgánicas presentes después de la disociación, incluidas las materias asfálticas, y con una cantidad de agua que por una parte es suficientemente grande para contrarrestar la acción coquizante que el ácido presente ejerce sobre

157313

- 665 los hidrocarburos , y, por otra parte, ~~sufrir~~ ^{limitada} para producir un comienzo de ebullición de la mezcla al empezar el intervalo de la temperatura de disociación de los ácidos sulfónicos, después de lo cual, se separan las sustancias bituminosas del disolvente previa extracción del ácido separado.
- 670 5). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que durante el calentamiento a 150-160°, realizado indirectamente sólo después de mezclarse el asfalto artificial con el disolvente y con la cantidad de agua determinada por el correspondiente contenido de ácido sulfónico del asfalto artificial, se devuelve al recipiente de separación por enfriamiento de reflujo agua de destilación evitando toda considerable interrupción del reflujo, para mantener la cantidad mínima de agua necesaria para la destrucción de los ácidos sulfónicos.
- 675 6). Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de que una parte o el entero reflujo de agua es sustituido por la introducción de vapor de agua en el recipiente de disociación.
- 680 7). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de extraerse progresivamente el asfalto artificial a cerca de 150°, y más precisamente en el primer grado con agua y un disolvente de las propiedades de los derivados del petróleo, como bencina de laca (160-190°) y luego con disolventes más pesados, como los derivados del aceite de alquitrán de hulla (220-270°), manteniéndose la cantidad de agua necesaria para la hidrólisis mediante enfriamiento de reflujo o introducción de vapor de agua.
- 685 8). Procedimiento según la reivindicación 7), caracterizado por emplearse en lugar del disolvente, por completo o en parte, los aceites obtenidos de los productos de extracción.
- 690 9). Procedimiento según una de las reivindicaciones 4) y 8), caracterizado por obtenerse los hidrocarburos fijados por impurezas activas presentes, como carbono coloidal o en menudos granos, además de agua y ácido, en una capa intermedia que se forma, mediante ulterior ^{por} tratamiento de la capa intermedia, por ejemplo/extracción.
- 695



157313

700 10). Procedimiento según la reivindicación 9), caracterizado por consistir el tratamiento ulterior de la capa intermedia en una extracción , también con una mezcla de agua y disolvente, después de la cual se elimina el resto de disolvente del residuo de extracción por medio de vapor caliente.

705 11). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por realizarse la descomposición del asfalto artificial con remoción y empleando un disolvente de las propiedades de los derivados del petróleo y en presencia de ácido sulfúrico libre, a una temperatura de 160-190°, y efectuandose la extracción de los productos de polimerización de cok así obtenidos empleando un disolvente ligero.

710 12). Procedimiento según la reivindicación 11), caracterizado por añadirse fragmentos de cok al mezclarse la carga.

13). Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por constituir esencialmente :

UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE ASFALTOS ARTIFICIALES.

Consta la presente memoria descriptiva de ventitrés hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara, a las que se adjunta un plano para su mejor comprensión.

Madrid, 27 de Mayo de 1942.

RODOLFO DE LA TORRE
P. R.

[Handwritten signature]



Fig. 1

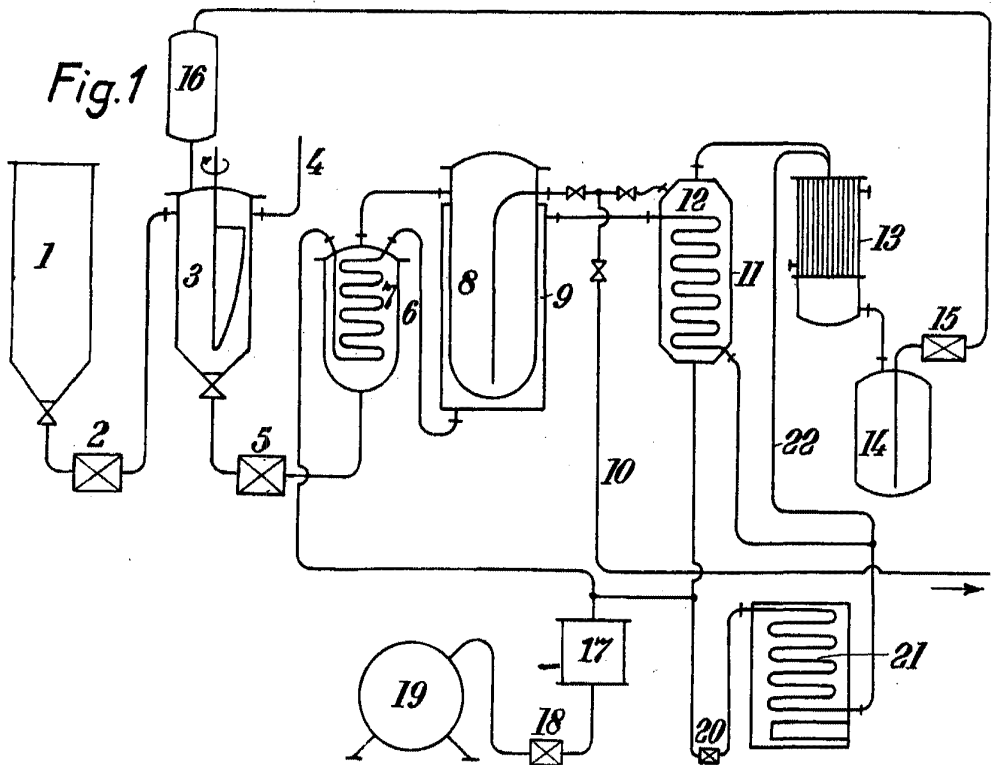


Fig. 2

