

435-330

REF.: Affaire 1475

Int. Cl.: C10M, B01D

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de un

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Residencia: 4, Avenue de Bois-Préau, 92502

RUEIL-MALMAISON, Francia

Enunciado: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL Nº 425.285 por: UN
PROCEDIMIENTO DE REGENERACION DE UN ACEITE
LUBRICANTE

Prioridad: de la solicitud de patente francesa
Nº 74 07894 del 6-3-74

1 En la solicitud de patente principal se describe un
procedimiento de purificación y regeneración de aceites lubri-
cantes usados por filtración de sus soluciones a través de
membranas semi-permeables, según una técnica de ultrafiltra-
5 ción o de diálisis.

 Por ultrafiltración se entiende una técnica que con-
siste en poner un líquido impuro en contacto con una primera
cara de una membrana semi-permeable, bajo una presión más
elevada que la que prevalece sobre la otra cara de la membrana
10 y en recoger el filtrado obtenido. En el caso de una diálisis,
no es indispensable aplicar presiones diferentes por cada
lado de la membrana; por el contrario se debe mantener un
disolvente de aceite en contacto con la segunda cara de la
membrana.

15 Aunque las técnicas anteriormente mencionadas, cuando
se aplican a los aceites lubricantes usados, en particular a
las composiciones usadas de aceites minerales para motores,
permiten obtener una eliminación satisfactoria de la mayor
parte de los aditivos presentes en el aceite, se ha revelado
20 que algunos compuestos metálicos o metaloídicos, principal-
mente los compuestos de plomo, cobre y fósforo, no eran rete-
nidos de manera suficiente por la membrana y se volvían a
encontrar por consiguiente en cantidad excesiva en el aceite
filtrado.

25 Uno de los objetos del invento es obtener por filtra-
ción a través de una membrana un aceite que contenga menos
impurezas metálicas y metaloídicas que con la técnica anterior

 Otro objeto es obtener un aceite purificado con una
composición más próxima a la del aceite nuevo.

30 Otros objetos se pondrán de manifiesto a los especia-

1 listas.

El procedimiento del invento, que permite obtener los resultados anteriormente mencionados, consiste en someter el aceite lubricante usado a un calentamiento entre los 200 y 500°C, preferentemente entre los 220 y 400°C., en hacerlo pasar a continuación a través de una membrana, por ejemplo una membrana de ultrafiltración o de diálisis.

En una versión preferida del invento, el tratamiento térmico anteriormente mencionado se realiza en presencia de vapor de agua para mantener una atmósfera inerte y evitar reacciones secundarias de oxidación. La inyección de agua permite igualmente limitar el coquizado cuando el tratamiento se realiza en un horno tubular.

El tiempo de calentamiento del aceite por encima de los 200°C se sitúa habitualmente entre 1 segundo y 6 horas o más tiempo. A temperaturas elevadas, por ejemplo de 300 a 500°C, se prefieren los cortos periodos, por ejemplo de 1 segundo a 5 minutos; entre 200 y 300°C, los periodos son, preferentemente, de 10 minutos a 2 horas o más.

Se ha comprobado que un tratamiento por debajo de los 200°C, por ejemplo a 160-170°C, no se conseguían obtener los excelentes resultados del invento.

Las presiones se sitúan habitualmente entre 0,1 y 50 barías absolutas y preferentemente entre 1 y 40 barías.

De acuerdo con un modo operatorio preferido, se utiliza ventajosamente de 0,001 a 1 litro, preferentemente de 0,01 a 0,2 litros de agua (volúmenes, medidos en estado líquido) por litro de aceite líquido. Resultados satisfactorios pueden igualmente obtenerse fuera de estos límites.

Una forma preferida de operar consiste en hacer pasar

1 la mezcla de aceite y agua por uno o varios tubos dispuestos
en un horno; también se puede operar llevando la masa de
aceite a la temperatura de tratamiento y haciendo pasar una
corriente de vapor de agua por el aceite, en presencia o no
5 de agua líquida.

De acuerdo con una variante del procedimiento, se
añade cal al aceite, por ejemplo de 0,1 a 3 partes en peso
de cal por 100 partes en peso de aceite.

10 A la salida de la zona de calentamiento, el efluente
se enfria y, si es necesario, fracciona. Este fraccionamiento
tiene por objeto eliminar la fracción volátil constituida
por el agua y/o los hidrocarburos ligeros inicialmente pre-
sentes en el aceite o producidos en pequeña cantidad en el
tratamiento térmico. Este fraccionamiento puede realizarse
15 por ejemplo mediante el paso por una columna de evaporación
instantanea.

El aceite puede entonces someterse al tratamiento
de ultrafiltración o dialisis.

20 La ultrafiltración se realiza por medio de membranas resis-
tentes a los hidrocarburos, es decir insolubles en estos úl-
timos y que no experimenten deformación molesta en su contacto

Las membranas preferidas tienen una zona de corte
comprendida entre 5.000 y 300.000, preferiblemente entre
10.000 y 100.000.

25 Como membranas ultrafiltrantes se pueden utilizar
las que están basadas en los siguientes materiales:

30 La celulosa, los ésteres celulósicos, el politetra-
fluoretileno, el polipentaeritritol, el poliestireno sulfona-
do, las sales de amonio cuaternario derivadas de dialcohol-
aminopoliestireno; los polielectrolitos complejos reticulados

1 ionicamente derivados de un polímero de grupos sulfónicos y de
un polímero de grupos amonio cuaternario, siendo preferiblemente
estos polímeros independientemente insolubles en el agua y en los
hidrocarburos; las poliariletersulfonas sulfonadas; el polietile-
5 no, el polipropileno, los polímeros de 2-clorobutadieno; los co-
polímeros de butadieno-estireno; el caucho natural vulcanizado;
los copolímeros de isopreno-isobuteno; los copolímeros de acri-
lonitrilo y de monómeros iónicos, especialmente los que han expe-
rimentado un tratamiento térmico acuoso. Bien entendido, en estos
10 diversos polímeros, el peso molecular y el contenido de grupos
iónicos son tales que las membranas utilizadas en la invención
sean insolubles en los aceites tratados.

Membranas así utilizables han sido descritas en las
patentes francesas 2.105.306, 2.105.502 y patentes belgas
15 785.741 y 783.835.

Por zona de corte de una membrana filtrante, se designa
el peso molecular aproximativo que constituye el límite entre
los pesos moleculares de las proteínas retenidas por la membrana
y los pesos moleculares de las proteínas no retenidas por la mem-
20 brana, siendo la presión de filtración de la solución acuosa de
estas proteínas de 2 barías aproximadamente.

Por otro lado, se ha encontrado que la filtración de acei-
te usados en solución se efectúa ventajosamente sobre mezclas de
aceite-disolventes con un contenido en aceite comprendido entre
25 10 y 50% (% en volumen, v/v), preferiblemente comprendido entre
15 y 35% (v/v). Como disolventes se pueden utilizar hidrocar-
buros o derivados halogenados de hidrocarburos.

Sin embargo, se puede, en particular en el caso de
aceites muy fluidos y/o de temperaturas elevadas, operar sin
30 disolvente.

1 La ultrafiltración o el dialisis se realiza a una
temperatura compatible con la resistencia de la membrana, lo
más corriente entre 10 y 80°C, y bajo una presión suficiente
para mantener el disolvente en estado líquido. La presión apli-
5 cada sobre el aceite impuro en contacto con la primera cara
de la membrana es preferiblemente superior a la presión apli-
cada sobre la otra cara de la membrana, debiendo ser la dife-
rencia de presión inferior a la que provocaría una perfora-
ción o una deformación de la membrana. En la mayoría de los
10 casos esta diferencia es de 0,5 a 15 barías.

De acuerdo con un modo de realización preferido se
opera haciendo circular el aceite en contacto con la membrana
por ejemplo a una velocidad de 0,2 a 20 metros/segundo, pro-
cediendo a un reciclado del aceite no filtrado o enviando
15 éste a otras células de ultrafiltración.

El filtrado se somete seguidamente a un fraccionamien-
to para separar el aceite purificado del disolvente, cuando
se ha empleado éste. Se puede operar de cualquier manera como,
por ejemplo, mediante evaporación en una columna de evapora-
20 ción instantánea o mediante el peso por un evaporador.

Los aceites usados a los cuales se aplica más parti-
cularmente el invento son aceites minerales que contienen ma-
terias extrañas tales como materias carbonosas, partículas
metálicas procedentes del desgaste de las superficies lubri-
25 ficadas, derivados del plomo procedentes de los aditivos para
carburantes; aditivos diversos añadidos a los aceites, o pro-
ducidos por su descomposición, por ejemplo:

- Aditivos dispersantes-detergentes, por ejemplo: sa-
licilatos, sulfonatos, fenatos, fosfonatos y tiofosfonatos
30 de calcio, bario y magnesio.

1 Los aditivos sin cenizas como los copolímeros acrílicos y metacrílicos con compuestos tales como la vinilpiridina y la vinilpirrolidona, las poliamidas y los derivados alcoholados de la succinimida.

5 - Aditivos antioxidantes y antidesgaste tales como fenoles y aminas aromáticas, ditiofosfatos metálicos, compuestos orgánicos sulfurados, compuestos clorados, fosfatos, fosfitos, fosfonatos, fosfinatos.

- Aditivos anti-espumantes: aceites de siliconas.

10 - Aditivos de índice de viscosidad:

Polímeros de olefinas: Poliisobutenos, copolímeros de etileno/propileno

Polímeros de ésteres: Poliacrilatos, polimetacrilatos, polifumaratos.

15 Los aceites usados de motores de automóviles contienen igualmente jabones de plomo que resultan de la acción de productos ácidos formados por oxidación o alteración de los constituyentes del lubricante con los compuestos de plomo que resultan de la combustión de los carburantes etilados.

20 Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran el procedimiento del invento.

EJEMPLO 1

25 Se somete un aceite usado, procedente del vaciado de los órganos mecánicos de los vehículos (motores, cajas de cambio y diferenciales) a un calentamiento a 170°C bajo presión atmosférica para vaporizar el agua y los hidrocarburos ligeros que contiene. El aceite así deshidratado y desprovisto de los hidrocarburos se envía seguidamente a un horno tubular de una longitud de 15 metros y un diámetro interior de 30 5 milímetros, a un caudal de 5 litros/hora, en mezcla con

1 agua introducida a un caudal líquido de 0,4 litros/hora,
a una presión de 3 barías absolutas. La mezcla penetra en el
horno a la temperatura de 200°C y alcanza rápidamente la tem-
peratura de 350-365°C, temperatura a la cual se mantiene de
5 continuo hasta su salida del horno.

Se enfria rápidamente el efluente del horno, y se le
somete a una destilación a vacío, para eliminar el agua y las
partes volátiles, hasta 200°C a 1 mm de Hg.

10 El aceite obtenido se somete a continuación a una
operación de ultrafiltración:

Se diluyen 30 litros de este aceite con 170 litros
de n-hexano y la mezcla se hace pasar por un aparato de ul-
trafiltración provisto de un dispositivo de recirculación de
líquido. La velocidad de paso de la mezcla aceite + hexano
15 por la superficie de la membrana es de 1,1 m/seg. La presión
diferencial por uno y otro lado de la membrana es de 2 barías.
La membrana, con una superficie útil de 1,1 m², está consti-
tuida por un polielectrolito complejo a base de una mezcla
de dos copolímeros, por una parte de acrilonitrilo y metalil-
sulfonato de sodio y por otra de una vinil-piridina cuaterni-
20 zada al sulfato de metilo. Su permeabilidad al agua a 2 barías
es de 20 m³/día.m². Su zona de corte es de 20.000. La tempe-
ratura es de 23°C.

Se recogen 150 litros de filtrado (caudal medio: 935
25 litros/día.m²) que se evapora por destilación bajo una presión
reducida hasta 5 cm Hg en un evaporador de capa fina. Se ob-
tienen así 22,5 litros de un residuo de destilación que cons-
tituye el aceite purificado (productividad: 141 litros/día.m²).

EJEMPLO 2

30 En un reactor provisto de un dispositivo de calenta-

1 miento, de un tubo de llegada de vapor sobrecalentado y de
un condensador, se trata una mezcla de 50 kg del mismo aceite
usado que en el Ejemplo 1, y 0,5 kg de cal apagada. La tempe-
ratura de la mezcla aceite-cal se lleva progresivamente a 270°
5 C mientras se hace llegar una ligera corriente de vapor so-
brecalentado. La corriente de vapor arrastra las fracciones
de hidrocarburos más volátiles que forman la fase sobrenadante
después de enfriamiento en el condensador. El caudal de vapor
se regula de tal modo que la fracción de hidrocarburo conden-
10 sada recogida al final de la operación sea del orden del 5%,
lo cual corresponde sensiblemente al contenido en hidrocarburo-
ros no quemados (gasolina y gas oil) presentes en el aceite
usado tratado. Después de 30 minutos, el calentamiento se in-
terrumpe y el aceite se enfría manteniendo la corriente de
15 vapor de agua hasta que la temperatura baja a 150°C.

Después de un completo enfriamiento, este aceite se
diluye entonces con 150 litros de una fracción de gasolina
que destila entre 60 y 80°C. La mezcla se lleva entonces a
un aparato de ultrafiltración y la operación se realiza
20 según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

A continuación se proporciona (Tabla I) el contenido
en elementos minerales, expresado en partes por millón.

- A/ del aceite bruto, después de calentamiento a 170°C (des-
hidratación y eliminación de hidrocarburos).
- 25 B/ del mismo aceite, calentado a 170°C, sometido directamente
a continuación a la ultrafiltración en las condiciones in-
dicadas anteriormente.
- C/ del mismo aceite sometido a tratamiento térmico y a trata-
miento de ultrafiltración, tales como los indicados en el
30 Ejemplo 1.

1 D/ del mismo aceite sometido a tratamiento térmico tal como se describe en el Ejemplo 2, y luego al tratamiento de ultrafiltración del Ejemplo 1.

TABLA I

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
5 Boro	10	<5	<5	<5
Hierro	200	8	<5	<5
Plomo	620	270	<5	<5
Estaño	10	<5	<5	<5
10 Cobre	35	32	<5	<5
Magnesio	85	<5	<5	<5
Silicio	35	23	15	8
Aluminio	10	<5	<5	<5
Cromo	10	<5	<5	<5
15 Calcio	460	55	<50	<50
Bario	1150	<50	<50	<50
Zinc	540	90	<50	<50
Fósforo	520	385	<50	<50

20 El examen de la Tabla I pone en evidencia la mejora de calidad del aceite mediante la utilización de un tratamiento térmico previo a la operación de ultrafiltración.

En resumen, el Primer Certificado de Adición que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un aceite lubricante usado conteniendo compuestos de metales o metaloides, por filtrado a través de una membrana semi permeable según la patente principal, caracterizas porque
30 dicho aceite se calienta primeramente a una temperatura de 200 a 500°C., antes de filtrarse a través de la membrana.

1 2.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un
aceite lubricante, según la reivindicación 1, caracterizadas
5 porque la membrana es una membrana de ultrafiltración y porque
se aplica una presión más fuerte sobre el aceite que sobre la
cara opuesta de la membrana.

 3.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente prin-
cipal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un acei-
te lubricante, según la reivindicación 2, caracterizadas porque
10 la membrana de ultrafiltración tiene una zona de corte compren-
dida entre 5.000 y 300.000.

 4.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal Nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un
aceite lubricante, según la reivindicación 2, caracterizadas
15 porque la membrana de ultrafiltración tiene una zona de corte
comprendida entre 10.000 y 100.000.

 5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de
un aceite lubricante, según una de las reivindicaciones 1 a 4,
20 caracterizadas porque la filtración se realiza con aceite diluido
por un disolvente.

 6.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de
un aceite lubricante, según la reivindicación 5, caracterizadas
25 porque el disolvente es un hidrocarburo.

 7.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de
un aceite lubricante, según una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizadas porque la temperatura de filtración es de 10 a 80°C.

30 8.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente

principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un aceite lubricante, según una de la reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque la filtración se realiza haciendo circular aceite en contacto con la membrana a una velocidad de 0,2 a 20 metros/segundo.

9.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un aceite lubricante, según una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizadas porque el calentamiento a 200-500°C se realiza en presencia de agua.

10.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un aceite lubricante, según la reivindicación 9, en las que la temperatura se encuentra comprendida entre 220 y 400°C.

11.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un aceite lubricante, según la reivindicación, 9 caracterizadas porque el calentamiento en presencia de agua se realiza a 300-500°C en un horno tubular.

12.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un aceite lubricante, según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizadas porque se utiliza de 0,001 a 1 volumen de agua por volumen de aceite, midiéndose los volúmenes en estado líquido.

13.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un aceite lubricante, según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque el aceite se calienta mezclado con cal.

14.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 425.285 por: un procedimiento de regeneración de un aceite lubricante, según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizadas porque después de calentamiento pero antes de la filtración, el aceite se somete a un fraccionamiento para eliminar las fracciones más volátiles que el aceite lubricante por si mismo.

15.- Se reivindica por último como objeto que ha de recaer el primer certificado de adición que se solicita
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 425.285 por: UN PROCEDIMIENTO DE REGENERACION DE UN ACEITE LUBRICANTE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 de Marzo 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

