

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	459661	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			10 JUN. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C10G		

64	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION DE LOS LODOS ACIDOS, PROCEDENTES DEL REFINO DE ACEITES MINERALES CON ACIDO SULFURICO, EN PRODUCTOS BITUMINOSOS.	

71	SOLICITANTE (ES)
ULIBARRI, S.A.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Avenida Generalísimo 60, Madrid-16.	

72	INVENTOR (ES)
D. José Antonio Gómez Miñana; D. Vicente Martínez Santos; D. José Castro del Río; D. Juan Andrés López Blenner y D. Antonio Marrón Escudero.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.	

En el refino químico con ácido sulfúrico de aceites minerales usados, se origina una serie de subproductos compuestos fundamentalmente por: productos de oxidación, de degradación, restos de aditivos, residuos carbonosos, metales diversos, contaminantes hidrocarbonados, ácidos sulfónicos, ácido sulfúrico usado, etc.

El objeto de esta Patente es indicar un proceso mediante el cual se consigue la transformación de dichos subproductos, cuya existencia es causa de problemas de muy diversa índole, en productos con una rentabilidad comercial y de aplicación dentro del campo de los productos asfálticos y bituminosos.

La eliminación de estos sub-productos se efectúa de muy diversas maneras. A continuación se indican sucintamente las diferentes formas de eliminación:

- Arrojàndolo en terrenos, terraplenes o fosas valdías construidas especialmente para ello.
- Otras refinerías optan por el sistema de arrojarlos en alta mar.
- Utilización como combustible, homogeneizándolos con gas-oil o fuel-oil. Este sistema entraña serios problemas, tanto desde el punto de vista técnico ya que es preciso evitar las serias corrosiones que se pueden producir, como desde el punto de vista de contaminación del medio ambiente que los humos originados en la combustión, cuyo contenido en azufre puede ser hasta del 20 %, pueden producir en una amplia zona circundante al sistema de combustión.

Otro sistema de eliminación por combustión consiste en la fabricación de briquetas, mezclando los lodos ácidos con carbón y cal.

- 5 - Recuperación del ácido sulfúrico contenido en los lodos ácidos para su reutilización en tratamientos posteriores y combustión del resto de los subproductos cuya acidez se ha visto muy disminuida por la separación de la mayor parte de la acidez presente.
- 10 - Mezcla con tierras decolorantes usadas y combustión de dicha mezcla, con lo cual se recupera el poder calorífico de los componentes hidrocarbonados absorbidos por las tierras decolorantes y los constituyentes de los lodos ácidos disponiéndose con ello de una fuente de energía.
- 15 - Descomposición térmica de los lodos ácidos con objeto de obtener anhídrido sulfuroso, el cual, purificado y secado, se oxida posteriormente a anhídrido sulfúrico en proceso catalítico, obteniéndose a continuación la conversión de este gas en ácido sulfúrico concentrado o fumante.
- 20 - La pirólisis de los lodos ácidos es un sistema mediante el cual se consigue la recuperación de tres tipos distintos de productos: gas de pirólisis que se puede quemar, líquido pirolizado con posibilidades de rectificación y unas cenizas de pirólisis que generalmente tratan industrias especializadas en este campo de residuos sólidos.
- Las diferentes etapas de que consta el proceso objeto de la Patente, son las siguientes:
- 25 - 1 - Lavado con agua de los lodos ácidos.
- 2 - Separación de las fases obtenidas en la etapa anterior de lavado.
- 3 - Neutralización de los productos insolubles en agua.
- 4 - Neutralización de la solución acuosa ácida obtenida en el lavado inicial.
- 30 - 5 - Lavado con agua del producto resultante de la neutrali-

zación de los productos insolubles en agua (o de la neutralización efectuada en la etapa 3).

- 6 - Separación y eliminación de las aguas de lavado de la etapa anterior.
- 5 - 7 - Deshidratación del producto asfáltico obtenido.
- 8 - Destilación a Vacío con objeto de eliminar los hidrocarburos ligeros más volátiles.

Como se ha indicado anteriormente, el objeto de la presente Patente es la transformación o reconversión de los subproductos obtenidos en el tratamiento con ácido sulfúrico de los aceites minerales usados en otros productos de tipo asfáltico o bituminoso.

La descripción detallada de las distintas etapas enumeradas anteriormente se efectúa a continuación, en combinación con el dibujo adjunto el cual ilustra un diagrama de flujos del proceso de la invención.

La etapa de lavado inicial (1) tiene por objeto eliminar el ácido sulfúrico existente así como todos aquellos compuestos sulfonados solubles en agua.

Este lavado con agua se realiza en las siguientes condiciones:

- Relación lodos/agua/vol/vol 1/2 a 1/8
- Temperatura 25 - 95°C
- Tiempo agitación Mínimo 20 minutos
- 25 - Mezclado lodos y agua Agitación
- Separación aguas ácidas Decantación

Con objeto de conseguir la máxima eficacia en esta 1ª etapa se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- 30 - Adición de los lodos ácidos (2) lentamente sobre el agua (3)

y en agitación.

5 - Los lodos ácidos (2) son una masa compacta y viscosa. El sistema de agitación debe conseguir la máxima disgregación de los lodos con objeto de que el agua tome íntimo contacto con los lodos y se consiga una buena efectividad del lavado.

- La temperatura del lavado debe ser la indicada o incluso superior con objeto de conseguir la máxima disolución de productos solubles y por otra parte realizar una desgasificación de los lodos.

10 - El lavado es más efectivo realizándolo en varias etapas, dos o tres, con lo cual se disminuye la acidez residual de los lodos y se consigue una mayor eliminación de los productos solubles. En estos lavados fraccionados se puede ir incrementando la temperatura con relación al anterior.

15 Finalizada la etapa de lavado, de una sola vez o fraccionada, se deja el sistema en reposo con objeto de conseguir la separación (4) de las fases orgánica y acuosa.

20 La solución acuosa ácida (5), por su mayor densidad, decanta en la fase inferior y se puede eliminar por purga. Con este sistema se separa el mayor porcentaje quedando parte del agua ácida ocluida en los lodos. La eliminación de este agua ocluida se consigue con buena efectividad mediante el empleo de separadores vibratorios de una o varias etapas.

25 El producto obtenido (6) después del lavado con agua (1) y separación (4) de la solución acuosa ácida (5) se somete a neutralización (7) con hidróxido sódico diluido (8) en las siguientes condiciones:

30 - Dilución con agua, % s/origen 100 - 225
- Hidróxido sódico al 30 % 10 - 35 %
- Temperatura neutralización, °C 20 - 85

- Separación aguas de neutralización Por decantación

En esta etapa de neutralización (7) las consideraciones a tener en cuenta son las siguientes:

5 Es conveniente la dilución con agua (9) del producto debido a su escasa fluidez.

El consumo de hidróxido sódico (8) es variable y depende de:

- Volumen de agua consumida en la 1ª etapa de lavado.
- Número de lavados efectuados.
- 10 - Temperatura de la operación de lavado.
- Efectividad en la eliminación de la solución acuosa ácida.

La separación de las aguas de neutralización (10) se puede efectuar por los dos sistemas indicados anteriormente: por decantación se elimina la mayor parte y mediante separador vibratorio se consigue separar gran parte de la retenida.

20 Con esta neutralización (7) con hidróxido sódico se consigue la transformación de los compuestos sulfónicos presentes en los lodos en sus correspondientes sulfonatos y además se neutraliza la acidez inorgánica residual remanente en los lodos después del lavado inicial.

El producto (11) obtenido después de esta etapa presenta aspecto asfáltico y su contenido en agua es variable, del orden del 30-50 %, dependiendo de la efectividad de las eliminaciones de agua efectuadas.

25 Con objeto de conseguir una mejor calidad del producto final, el producto obtenido después de la neutralización una vez separadas las aguas de la etapa, se somete a un lavado energético con agua no(mostrado) en las siguientes condiciones:

- Agua de lavado, % s/origen 80 - 250
- 30 - Temperatura, °C 35 - 90

- Tiempo de lavado 50 minutos

Efectuado este lavado se separan mediante decantación y separador vibratorio la mayor cantidad posible de agua empleada en la operación.

5 Con este lavado se consigue fundamentalmente:

- Eliminar la mayor parte de los sulfonatos solubles en agua.
- Eliminar la mayor parte de las sales inorgánicas (sulfato sódico) formadas en la neutralización de la acidez residual inorgánica.

10 La etapa siguiente consiste en la eliminación por deshidratación (12), del agua retenida u ocluida en el producto (11). El contenido en agua suele ser variable y dependiente de la efectividad en la separación de las soluciones acuosas en las etapas anteriores.

15 La deshidratación debe efectuarse manteniendo el producto en agitación lenta con objeto de favorecer la rotura de pequeños embolsamientos de agua existentes en la masa del producto. Es también aconsejable la purga periódica del sistema para eliminación del agua decantada. La temperatura de deshidratación es de unos 250°C aproximadamente.

20 Finalizada la etapa de deshidratación (12) se obtiene un producto asfáltico (13) negro, brillante y con unas buenas características de elasticidad y adhesividad.

25 Sus propiedades de Punto de Reblandecimiento (anillo y bola) y Penetración suelen ser típicas de un asfalto blando.

30 Estas características, así como las restantes que caracterizan los productos bituminosos o asfálticos, pueden modificarse mediante destilación a vacío (con mostrador) del producto obtenido, separándose los componentes volátiles más ligeros adquiriendo el producto final una mayor dureza.

Los hidrocarburos ligeros obtenidos pueden destinarse a combustible.

Las condiciones de trabajo en la destilación a vacío pueden ser variables en función de las características que se deseen obtener en el producto final.

Las utilizadas en el estudio objeto de esta Patente han sido:

- Calefacción por fluido térmico a 200-240°C.
- Bomba de vacío.
- Presión: 40-70 mm Hg absolutos.

Los rendimientos finales son los siguientes:

- Producto bituminoso, % sobre origen 40-70
- Combustible ligero, % 3-8

Todas las soluciones acuosas de Proceso obtenidas en las distintas etapas (lavado inicial, neutralización y lavado del producto neutro) se neutralizan con solución de hidróxido sódico, carbonato cálcico, lechada de cal o cualquier otro agente neutralizante económico con objeto de su posterior eliminación, sin peligros de contaminación.

El producto obtenido con el Proceso objeto de esta Patente presenta las siguientes características físico-químicas medias:

Densidad a 25°C	NLT-122/72	1,04 - 1,08
Penetración (25°C; 100 gr; 5 seg)	NLT-124/72	35 - 65
Punto de Reblandecimiento °C (Anillo y Bola)	NLT-125/72	130 - 160
Punto de Inflamación Clevelan, °C	NLT-127/72	Mín. 160
Pérdida por calentamiento	NLT-128/72	Máx. 5 %
Solubilidad en tricloroetileno	NLT-130/72	Mín. 85 %
Cenizas	NLT-132/72	Máx. 10 %

Punto de fragilidad Fraas, °C NLT-182/72 Máx. - 15

NLT: Norma de Ensayo del Laboratorio del Transporte y Mecánica del Suelo "José Luis Escario".

5 El producto obtenido según el proceso de la invención puede clasificarse dentro del grupo de betunes oxidados.

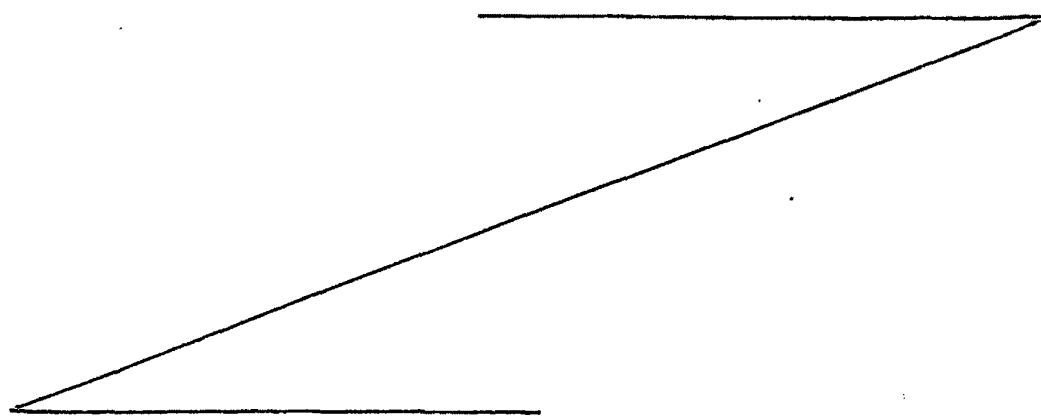
Algunas de las aplicaciones de este tipo de betún se indican a continuación:

- Como mejorador de características de otros tipos de betunes oxidados con objeto de conferir mayor plasticidad a los betunes duros y evitar los problemas ocasionados por su fragilidad a baja temperatura.

El producto obtenido por la mezcla de betunes duros con el betún obtenido mediante el proceso indicado, tendrá una menor fragilidad y un punro de Reblandecimiento alto.

- Como impermeabilizante en construcción y sellado de juntas.
- Disuelto en disolventes apropiados puede utilizarse como pintura asfáltica para recubrimientos.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para la transformación de los lodos ácidos, procedentes del refino de aceites minerales con ácido sulfúrico, en productos bituminosos, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) lavar con agua dichos lodos ácidos para reducir la acidez inorgánica y separar compuestos sulfónicos solubles en agua; (b) separar las fases orgánica y acuosa de la etapa anterior; (c) neutralizar la fase orgánica insoluble en agua, para transformar los compuestos sulfónicos presentes en los lodos en sus correspondientes sulfonatos y 10 neutralizar la acidez inorgánica residual remanente en los lodos después del lavado de la etapa (a); (d) lavar con agua el producto bituminoso obtenido en la etapa anterior, para eliminar sales orgánicas e inorgánicas formadas en la etapa de neutralización; (e) deshidratar el producto bituminoso; y (f) destilar en vacío el producto resultante, para separar los componentes volátiles más ligeros y obtener un producto de características constantes.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el lavado de la etapa (a) se efectúa con una relación lodos/agua de 1/2 a 1/8 v/v aproximadamente.

25 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el lavado de la etapa (a) se efectúa a una temperatura de 25 a 95°C aproximadamente y durante un tiempo de por lo menos 20 minutos aproximadamente.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el lavado de la etapa (a) se efectúa con agitación constante de la masa de lodos y agua.

30 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

ME

caciones anteriores, caracterizado porque el lavado de la etapa (a) se efectúa en varias fases, con preferencia en dos o tres.

5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la neutralización de la etapa (c) se efectúa con hidróxido sódico diluido.

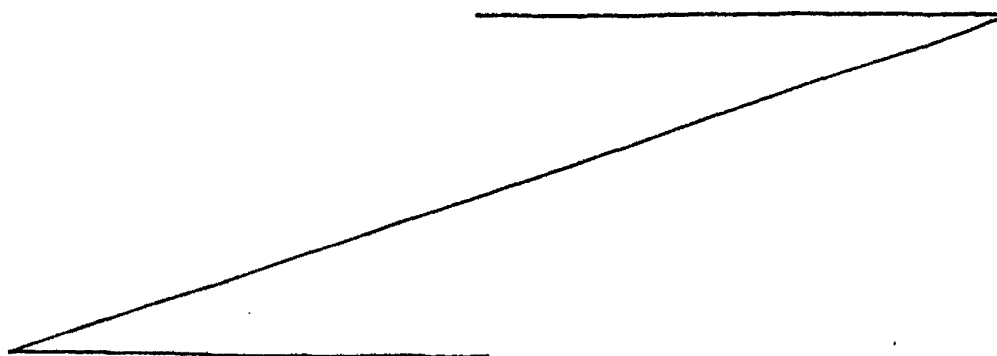
7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque en la neutralización de la etapa (c) se diluye con agua debido a la escasa fluidez del producto a neutralizar.

10 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 6 y 7, caracterizado porque se neutraliza a una temperatura de 20 a 85°C aproximadamente.

15 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el lavado de la etapa (d) se efectúa a una temperatura de 35 a 90°C y durante un tiempo de unos 50 minutos aproximadamente.

20 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación de la etapa (e) se efectúa a una temperatura de unos 250°C aproximadamente.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la destilación en vacío de la etapa (f) se efectúa a una temperatura de 200 a 240°C aproximadamente y una presión de 40 a 70 mm Hg absolutos aproximadamente.



mCe

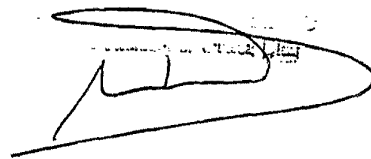
5 12ª.- Procedimiento para la transformación de los lodos ácidos, procedentes del refino de aceites minerales con ácido sulfúrico, en productos bituminosos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

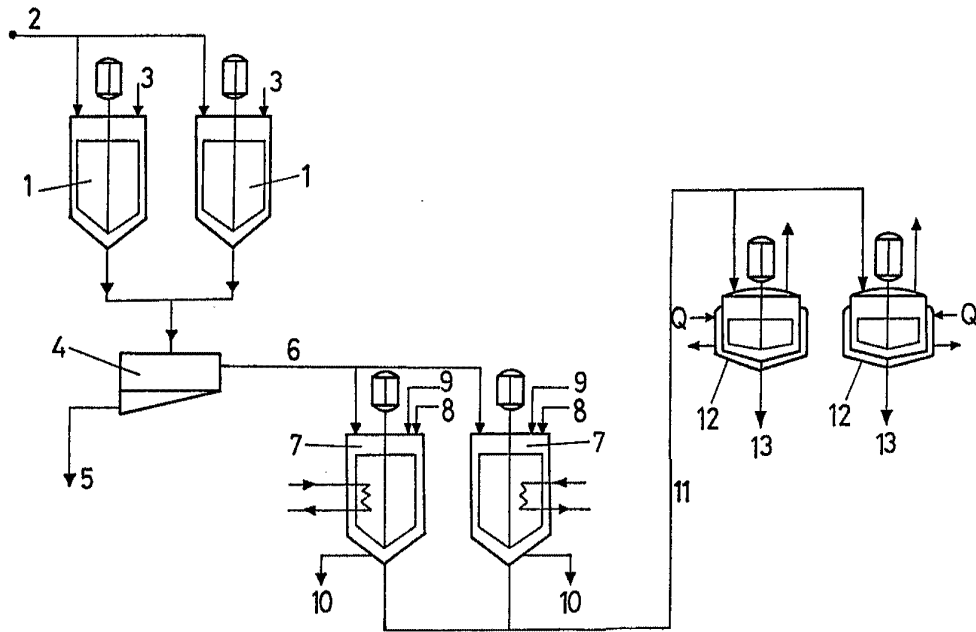
Madrid

10 JUN. 1977

ULIBARRI, S.A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be 'ULIBARRI'.

mle



10 JUN. 1977

Madrid

ESCALA VARIABLE.