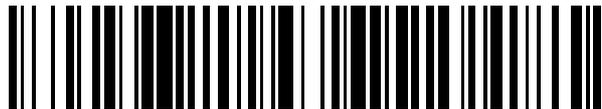


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 680**

51 Int. Cl.:

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

C09K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2007 PCT/AT2007/000024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2007 WO07085031**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2007 E 07701271 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 1979091**

54 Título: **Método para la preparación de un ligante de aceite**

30 Prioridad:

25.01.2006 AT 1102006

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

14.09.2018

73 Titular/es:

**COMMERZIALBANK MATTERSBURG IM
BURGENLAND AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
JUDENGASSE 11
7210 MATTERSBURG, AT**

72 Inventor/es:

PHILIPP, FRANZ, JOSEF

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 681 680 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de un ligante de aceite

- 5 La invención se refiere a un método para la preparación de un ligante de aceite de estructura granular y poros abiertos con una matriz cerámica de silicato, utilizando residuos de la industria papelera y arcilla en la masa bruta.
- Un método para obtener un ligante de aceite similar se conoce del documento DE 37 28 812 A1, siendo el método o bien las sustancias de partida relativamente costosos.
- 10 A partir del documento EP 353 605 A1 se conoce un ligante similar en el que se utilizan sustancias de partida minerales, agentes de porosidad y, eventualmente, otras sustancias catalíticamente activas como sustancia de partida, lo cual es asimismo relativamente costoso.
- 15 En la práctica se conoce todavía toda una serie de diferentes ligantes de aceite que se componen de o bien se preparan a partir de material inorgánico o también de material orgánico. Ligantes de aceite consistentes en material inorgánico son, por ejemplo, de origen silicático natural tales como tierra de diatomeas o bien tierra infusoria, piedra pómez o similar, o materiales naturales elaborados para formar productos silicáticos, en cada caso predominantemente en forma de granulado. Ligantes de aceite formados a partir de material orgánico se componen, por ejemplo, entre otros, de material sintético, p. ej., poliuretano, polipropileno.
- En el documento JP 6100284 A se dan a conocer granulados absorbentes de aceite que se preparan mediante granulación y secado de una mezcla a base de aglutinante inorgánico, con contenido en arcilla, orgánico, y un polvo fino con contenido en agente hidrófobo lipofílico. El polvo inorgánico comprende una mezcla a base de lodos de escoria, lodos de piedra pulverizada, residuos de la industria papelera o cenizas volantes, y arcilla. Una mezcla de virutas de la sierra, vermiculita o perlita con el polvo fino inorgánico aumenta la porosidad. El granulado, que tiene aceite ligado, se sinteriza y se almacena o se vuelve a utilizar después de haber sido impregnado de nuevo con agentes lipofílicos.
- 25 A partir del documento JP 5761034 A se conoce un material poroso como ligante de aceite que se obtiene a partir de virutas de la sierra y de una mezcla de tierra de sílice en forma de polvo y arcilla. Después de la transformación de la mezcla agitada a una forma deseada tiene lugar, después del secado, una calcinación a temperatura elevada y, a continuación de ello, un tratamiento del material calcinado con un líquido de hidrofobización.
- 30 A partir de los documentos JP 2018290 A y JP 7265696 A se conocen absorbentes de aceite que se componen de residuos de la industria papelera a los que se asocia zeolita, eventualmente con ayuda de un aglutinante, p. ej., polietilenglicol.
- Todos los ligantes de aceite conocidos precedentemente indicados tienen en común, sin embargo, el que para su preparación son necesarias medidas de método complejas, así como el empleo de materiales en parte relativamente costosos. Además, el aspecto del uso de una posible proporción elevada de sustancias residuales tales como, por ejemplo, lodo de clarificación, en la preparación de ligantes de aceite no tiene una consideración satisfactoria. Además, las posibilidades de uso de los ligantes de aceite precedentemente conocidos, así como la eficiencia de la unión del aceite en relación a la porosidad a veces moderada, no son satisfactorias.
- 40 Los ligantes de aceite se han vuelto, en el marco de la protección medioambiental, particularmente en el caso de contaminaciones de aceites minerales del agua o la tierra, agentes ineludibles para eliminar o al menos limitar las causas de la contaminación que conducen, por ejemplo, a la marea negra. Este aspecto, al igual que una eliminación ecológica de sustancias residuales se ha establecido por misión en este caso la solicitante, también en un intento de reciclar sustancias residuales, utilizando conjuntamente sustancias residuales para producir ligantes de aceite con muy amplias posibilidades de aplicación, así como una elevada capacidad de unión del aceite.
- 45 Por consiguiente, misión de la invención es proporcionar un método industrialmente favorable para la preparación de un ligante de aceite de estructura granular y poros abiertos que cumpla todas las condiciones en relación con la capacidad de unión del aceite y las propiedades del material eluido, y en donde se utilicen sustancias residuales.
- 50 Por la expresión "ligante de aceite" o bien "agente ligante de aceite" se entiende en lo que sigue no solo ligantes para aceites minerales, productos oleosos o hidrocarburos líquidos, sino también productos químicos.
- 60 Este problema se resuelve en el caso de un método del tipo mencionado al comienzo debido a que, en cada caso referido a la masa bruta total, 35 – 60% en peso de lodo de clarificación con un contenido en agua entre 70 y 85% en peso, 25 – 55% en peso de residuos de la industria papelera con un contenido en agua entre 35 y 55% en peso, 10 – 25% en peso de arcilla y eventualmente 1 – 3% en peso de zeolita, 1 – 2% en peso de cal viva y/o hasta 3% en peso de cenizas volantes se combinan para formar una mezcla homogénea y, después, la masa bruta obtenida se

elabora para formar partículas con un diámetro medio de 4 – 6 mm, tras lo cual tiene lugar un secado de las partículas que, a continuación de ello, se calcinan a 950 – 1050°C.

5 La proporción de lodo de clarificación puede, sin embargo, rebasar por abajo, en particular en relación con posibilidades de empleo y fabricación especiales del ligante de aceite, también todavía 35% en peso, referido a la masa bruta total, en hasta 15% en peso, de modo que después la proporción de lodo de clarificación pasa a estar, en conjunto, en el intervalo entre 20 – 60% en peso.

10 La ventaja del ligante de aceite preparable conforme al método estriba, por una parte, en que con ello tiene lugar un aprovechamiento extremadamente conveniente de sustancias residuales y, por otra parte, se genera un ligante de aceite que cumple todas las premisas, en particular la capacidad de unión de aceite y propiedades del material eluido de un ligante de aceite, por ejemplo del tipo III según la norma alemana.

15 El método de acuerdo con la invención se caracteriza, además, porque para la formación de la mezcla que comprende componentes orgánicos y minerales se emplean al menos los componentes minerales con un tamaño de partícula < 100 µm.

20 Una forma de realización de la invención consiste en emplear lodo de clarificación comunal, parcialmente deshidratado, con un contenido en agua de aproximadamente 70 a 85% en peso y una proporción de material orgánico de aproximadamente 40 a 60% en peso, referido a la masa seca total. Además, de acuerdo con la invención, se emplea un residuo de la industria papelera, cuyo contenido en agua oscila entre 35 y 55% en peso, con una proporción de material orgánico de aproximadamente 70 a 90% en peso, referido a la masa total.

25 De acuerdo con la invención, está previsto que la arcilla se emplee en forma de polvo de arcilla con un tamaño de partículas de < 100, en particular 60 µm.

30 De acuerdo con una forma de realización del método, de acuerdo con la invención la cal viva y/o cenizas volantes reemplazan en una proporción correspondiente a los residuos de la industria papelera. En cualquier caso, tanto la cal viva como las cenizas volantes, sirven como donantes de iones y estabilizadores para la viscosidad de la mezcla.

35 Según otra característica del método de acuerdo con la invención, la arcilla se reemplaza hasta en un 3% en peso, referido a la porción de arcilla, por una lignina o una mezcla previa de derivado de lignina-arcilla, que contiene ventajosamente hasta 10% en peso de lignina o un derivado de lignina, referido a la porción total de la mezcla previa.

Según otras características del método de acuerdo con la invención, la masa bruta se extrude, bajo la formación de partículas en forma de espagueti, o la masa bruta se puede continuar elaborando también bajo la formación de gránulos.

40 Los ligantes de aceite preparados conforme al método según la invención presentan una densidad aparente entre 0,4 y 0,75 kg/l, así como una capacidad de unión de aceite de 0,7 a 1,0 l de aceite por kg de ligante de aceite.

45 El lodo de clarificación comunal a emplear en la mezcla a preparar se deshidrata en parte hasta un contenido en agua entre aproximadamente 70 y 85% en peso, determinado según DIN o bien ÖNORM, por ejemplo mediante una filtro prensa de cámaras o centrifugación. En una primera etapa del método, el lodo de clarificación parcialmente deshidratado, los residuos de la industria papelera, arcilla molida hasta < 100, en particular 60 µm y zeolita, cuya mezcladura tiene lugar ventajosamente de antemano en común, se mezclan intensamente entre sí en los intervalos cuantitativos indicados en una instalación mezcladora para la preparación de una masa bruta de elevada homogeneidad.

50 La mezcladura puede tener lugar por tandas. Una dosificación por tandas y asimismo una mezcladura (a fondo) por tandas de los componentes de la mezcla, posibilitan una medida máxima de homogeneidad de la masa bruta. Una prueba del grado de homogeneidad es una distribución estadística exacta de los componentes individuales en cualquier cantidad parcial arbitraria de la masa bruta reciente tal como se utiliza entonces para el tratamiento ulterior.

55 La masa bruta que, legalmente, por definición, representa una sustancia bruta secundaria, es una masa pastosa rígida en estado acabado que presenta una homogeneidad predominantemente en el intervalo de los 10 (< 100) µm (> 50%) al intervalo de 100 µm.

60 En caso necesario, a la arcilla puede añadirse por mezcladura lignina o bien un derivado de lignina o mezcla de lignina o bien derivado de lignina/bentonita, en proporciones en peso de hasta 3%, reduciéndose la proporción de arcilla en esta cantidad.

65 La masa bruta obtenida se continúa entonces elaborando con un dispositivo de granulación para la producción de un granulado con una granulación conforme a la norma después de la calcinación (90% < 4 mm). Sin embargo, la masa

bruta también puede elaborarse para formar estructuras cilíndricas, en forma de espagueti, sin fin, mediante una estructura de tornillo sinfín, en donde la extrusión, por ejemplo con una boquilla de tamizado, cuya anchura de agujero es de 4,5 – 5 mm y, asimismo en el marco del tratamiento ulterior mediante calcinación y eventualmente rotura a un diámetro conforme a la norma de un granulado obtenido finalmente con una granulación previamente indicada.

La conformación de la masa bruta puede tener lugar, sin embargo, también mediante la técnica de fabricación de ladrillos, en donde, sin embargo, en este caso, los cuerpos en forma de ladrillo obtenidos deben ser desmenuzados después de la calcinación en cualquier caso para formar un granulado con una granulometría conforme a la norma.

La masa bruta elaborada se calcina eventualmente después de un pre-secado en un horno, p. ej., en un horno rotativo tubular o en un horno túnel, en particular, en el caso de un tratamiento técnico de la fabricación de ladrillos de la masa bruta, ascendiendo la temperatura de calcinación a aprox. 950 – 1050° C. Durante la calcinación de la masa bruta se volatilizan el agua y los componentes orgánicos del lodo de clarificación y los residuos de la industria papelera. Como resultado, finalmente está presente un producto granular (tamaño de grano < 4 mm) y un material cerámico de silicato muy poroso. Este producto obtenido se puede aportar directamente para su uso como ligante de aceite.

En relación con las propiedades y la función de los componentes de mezcladura se hace observar, en particular, lo siguiente:

Lodo de clarificación

El lodo de clarificación presenta, después de la deshidratación, en función del método, un contenido en agua (determinado según la norma DIN o bien ÖNORM) de aproximadamente 70-85% en peso. La proporción de material orgánico se encuentra en el caso del lodo de clarificación comunal en aproximadamente 40-60% en peso de la masa seca. La función del lodo de clarificación se ha de provocar como material de autopirogenación (conjuntamente con los residuos de la industria papelera) en la calcinación de una porosidad correspondiente del ligante de aceite. La proporción mineral del lodo de clarificación coopera en la matriz cerámica del ligante de aceite.

Residuos de la industria papelera

Los residuos de la industria papelera aquí utilizados presentan contenidos en agua de aprox. 35-55% en peso. La proporción orgánica se encuentra en aproximadamente 70-90% en peso (de la masa seca). Los residuos de la industria papelera son un material de autopirogenación como el lodo de clarificación y sirven asimismo como agente de formación de poros. Porciones minerales cooperan en la matriz cerámica del ligante de aceite.

Polvo de arcilla

Una función esencial del polvo de arcilla es la formación de la matriz cerámica (de la estructura cerámica) del ligante de aceite durante la calcinación. Adicionalmente, la arcilla reduce la movilidad de las sustancias nocivas, en particular en la masa bruta. Desde un punto de vista mineralógico, en el caso de este componente se trata esencialmente de arcillas esencialmente ílticas-caoliníticas, exentas de calcita/aragonita y dolomita de una composición media.

Zeolita

Polvo de zeolita sirve para la unión de sustancias nocivas (determinados metales pesados), así como para reducir el olor de la masa bruta. Al mismo tiempo, coopera en la formación de la matriz cerámica.

Cal viva y cenizas volantes:

Estos dos componentes sirven como regulador del agua y, con ello, para la estabilización y regulación de la viscosidad de la mezcla, pero asimismo como donantes de iones.

Aditivo mineral-orgánico

El aditivo compuesto de una mezcla de lignina y bentonita fomenta la formación de la estructura cerámica (porosidad y matriz cerámica) y coopera en la reducción de la movilidad de las sustancias nocivas, en particular de la masa bruta.

Como demuestran ensayos de microscopía electrónica de barrido, el producto generado por la calcinación, mediante la expulsión en forma de gas del agua como vapor de agua y, ante todo, mediante la calcinación de las sustancias orgánicas, representa un producto cerámico muy poroso, empleable como ligante de aceite, con poros en general abiertos con diámetros de poro en el intervalo de 1 a 100 µm. La densidad aparente del ligante de aceite se encuentra, en función de las relaciones de mezcladura y del modo de tratamiento de la masa bruta entre 0,42 y 0,75 kg/l.

La granulometría es conforme a la norma:

ES 2 681 680 T3

> 4 mm < 10%

0,125 – 4 mm > 90%

5 < 0,125 mm < 10%

La capacidad de unión de aceite oscila entre 0,7 y 1,0 l de aceite estándar/kg de ligante de aceite.

Ejemplos para las propiedades de producto de ligantes de aceite preparados de acuerdo con la invención:

10 Ejemplo 1:

Ligante de aceite A:

15 a) Composición de la mezcla:

Lodo de clarificación, comunal, parcialmente deshidratado (centrífuga)	Residuos de la industria papelera	Polvo de arcilla (< 60 µm)	Polvo de zeolita (< 60 µm)
20 56%	28%	15%	1%

b) Composición química:

25 Resultados de la medición con RFA

Medición		
Óxido	%	%
TiO ₂	0,88	0,88
Al ₂ O ₃	20,9	20,9
Fe ₂ O ₃	8,31	8,29
SiO ₂	56,1	55,9
MnO	0,17	0,17
MgO	2,62	2,59
CaO	2,77	2,76
Na ₂ O	0,05	0,03
K ₂ O	3,40	3,42
P ₂ O ₅	3,57	3,56
Cr ₂ O ₃	0,036	0,036
Suma	98,83	98,49
Pérdida por Calcinación	0,02	0,02

Lodo de clarificación: contenido en agua 81,5% en peso; porción orgánica en la masa seca 56,7% en peso; residuos de la industria papelera: contenido en agua 54,9% en peso

30 c) Método de preparación: extrusión y calcinación en horno rotativo tubular

d) Composición de minerales del ligante de aceite, componentes principales (difractometría por rayos X):

35 Cuarzo: aprox. 17% en peso;
Hematita: aprox. 85 en peso;
Feldespato (plagioclasa, feldespato potásico) de baja cristalinidad, así como compuestos aluminosilicáticos similares al feldespato, +/- amorfos por rayos X y otros compuestos amorfos por rayos X

40 e) Datos del ligante de aceite:

Densidad aparente 420 g/l	Capacidad de unión de aceite 1 kg de ligante de aceite une 0,700 l de aceite
------------------------------	---

45 El ligante de aceite cumple todas las premisas (en particular, capacidad de unión del aceite y propiedades del material eluido) de un ligante de aceite del tipo II según la norma alemana.

Ejemplo 2:

ES 2 681 680 T3

Ligante de aceite B:

Composición de la mezcla:

5	Lodo de clarificación, comunal, parcialmente deshidratado (filtro prensa de cámaras)	Residuos de la industria papelera	Arcilla* (< 60 µm)	Zeolita** (< 60 µm)
	56%	28%	15%	1%

10

Lodo de clarificación: contenido en agua 74,2% en peso; porción orgánica en la masa seca 56,7% en peso;
* polvo de arcilla; ** polvo de zeolita

15

Método de preparación: Extrusión y calcinación en el horno rotativo tubular
Ejemplo 3:

a) Composición de la mezcla:

20

Lodo de clarificación	: 37,7% en peso
Residuos de la industria papelera	: 47,0% en peso
Arcilla	: 10,5% en peso
Cal viva	: 1,5% en peso
Cenizas volantes	: 3,0% en peso
Lignina	: 0,3% en peso

25

b) Datos del ligante de aceite:

b1) Granulometría:

Parámetro	Unidad	Resultados
Porción de grano grueso > 4 mm	% en peso	< 0,1
4 mm – 0,5 mm	% en peso	82,0
0,5 mm – 0,125 mm	% en peso	17,8
Porción de grano fino < 0,125 mm	% en peso	0,2

30

b2) Densidad aparente
690 g/l

b3) Capacidad de unión de aceite
1 kg de ligante de aceite une 0,997 l de aceite

El ligante de aceite cumple todas las premisas (en particular, capacidad de unión del aceite y propiedades del material eluido) de un ligante de aceite del tipo III según la norma alemana.

35

b4) Resultados del examen del material eluido:

40

Valor del pH	11
Conductividad eléctrica	600 µS/cm
TOC	4,9 mg/l
Índice de fenol	< 0,01 mg/l
Arsénico	< 0,01 mg/l
Plomo	< 0,02 mg/l
Cadmio	< 0,002 mg/l
Cromo-VI	< 0,01 mg/l
Cobre	0,03 mg/l
Níquel	0,013 mg/l
Mercurio	< 0,0005 mg/l
Zinc	0,01 mg/l
Fluoruro	0,47 mg/l
Amonio	< 0,5 mg/l
Cianuros, fácilmente liberables	< 0,01 mg/l
AOX	0,033 mg/l
Porción soluble en agua	0,49%

55

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la preparación de un ligante de aceite de estructura granular y poros abiertos con una matriz cerámica de silicato, utilizando residuos de la industria papelera y arcilla en la masa bruta, **caracterizado por que**, en cada caso referido a la masa bruta total, 35 – 60% en peso de lodo de clarificación con un contenido en agua entre 70 y 85% en peso, 25 – 55% en peso de residuos de la industria papelera con un contenido en agua entre 35 y 55% en peso, 10 – 25% en peso de arcilla y eventualmente 1 – 3% en peso de zeolita, 1 a 2% en peso de cal viva y/o hasta 3% en peso de cenizas volantes se combinan para formar una mezcla homogénea y, después, la masa bruta obtenida se elabora para formar partículas con un diámetro medio de 4 – 6 mm, tras lo cual tiene lugar un secado de las partículas que, a continuación de ello, se calcinan a 950 – 1050°C.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** para la formación de la mezcla que comprende componentes orgánicos y minerales se emplean al menos los componentes minerales con un tamaño de partícula < 100 µm.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** se emplea lodo de clarificación comunal, parcialmente deshidratado, con un contenido en agua de aproximadamente 75 a 80% en peso y una proporción de material orgánico de aproximadamente 50 a 60% en peso, referido en cada caso a la masa seca total.
- 20 4. Método según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** se emplea un residuo de la industria papelera con una proporción de material orgánico de aproximadamente 70 a 90% en peso, referido a la masa total.
- 25 5. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la arcilla se emplea en forma de polvo de arcilla con un tamaño de partículas de < 100 µm, en particular 60 µm.
- 30 6. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** cal viva y/o cenizas volantes reemplazan en una proporción correspondiente a los residuos de la industria papelera.
- 35 7. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la arcilla se reemplaza hasta en un 3% en peso, referido a la porción de arcilla, por una lignina o una mezcla previa de derivado de lignina-arcilla.
8. Método según la reivindicación 7, **caracterizado por que** la lignina o una mezcla previa de derivado de lignina-arcilla contiene hasta 10% en peso de lignina o un derivado de lignina, referido a la porción total de la mezcla previa.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la masa bruta se extrude, bajo la formación de partículas en forma de espagueti.
10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la masa bruta se continúa elaborando bajo la formación de gránulos.