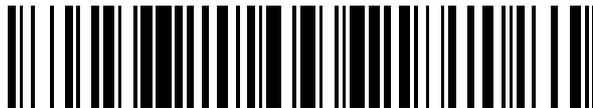


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 696 986**

21 Número de solicitud: 201730953

51 Int. Cl.:

C10G 17/02 (2006.01)

C10G 29/00 (2006.01)

C10G 31/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

21.07.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.01.2019

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

14.03.2019

Fecha de concesión:

22.05.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.05.2019

73 Titular/es:

GRUPO TRADEBE MEDIOAMBIENTE, S.L.

(100.0%)

Punta Sollana, 12

48508 ZIERBENA (Bizkaia) ES

72 Inventor/es:

SAN PEDRO DE URQUIZA, Alvaro

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Francisco Javier

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE HIDROCARBUROS PESADOS QUE CONTIENEN CALCIO Y OTROS METALES PESADOS Y PRODUCTO OBTENIDO**

ES 2 696 986 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 696 986**

21 Número de solicitud: 201730953

57 Resúmen:

Procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que contienen calcio y otros metales pesados y producto obtenido.

El procedimiento prevé la participación de cualquier mezclador industrial (8) al que se añaden una solución acuosa (1) de un oxoácido de los anfígenos con un oxoácido de los nitrogenoides y un ácido sulfónico aromático o mezclas (2) de éstos y que son mezcladas con la fracción pesada (3) o residuo de hidrocarburo a tratar, de manera que esta mezcla es calentada a través de cualquier sistema de calentamiento convencional (9), a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C y una vez llevada a cabo la reacción, el producto resultante se hace pasar a un decantador o máquina centrifugadora, donde tiene lugar la etapa de separación (4) de la fase orgánica (5) de la fase acuosa (6).

De esta forma se obtiene una fase orgánica directamente utilizada como combustible (7) que contiene menos de 0,5% en peso de sólidos poliméricos y su viscosidad figura por debajo de 100 mm²/s a 50°C.

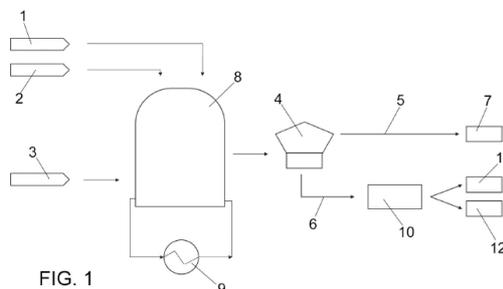


FIG. 1

ES 2 696 986 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

**PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE HIDROCARBU-
ROS PESADOS QUE CONTIENEN CALCIO Y OTROS METALES PESADOS Y**

PRODUCTO OBTENIDO

5

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que contienen calcio y otros metales pesados, como por ejemplo los rechazos asociados al consumo de fuel-oil en motores, en orden a depurar dichos residuos y obtener un combustible como resultado de la aplicación de dicho procedimiento.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El fuel oil pesado es una combinación compleja de hidrocarburos, compuestos de
20 azufre y compuestos órgano-metálicos obtenido como el residuo de los procesos de

cracking en las refinerías. Este fuel terminado consiste en hidrocarburos saturados con números de carbono predominantemente en el rango C15-C50.

En la preparación previa de este combustible para su utilización en los motores de fueloil y dado que suele tener presencia de agua y sedimentos, es indispensable realizar una etapa de preparación antes de inyectarlo en el motor.

Esta preparación se realiza mediante separadoras verticales de platos. El combustible es alimentado a las separadoras que de forma continua generan un combustible ya purificado y además un residuo constituido por el agua y los sedimentos que se pretenden eliminar del fueloil y que aparecen mezclados con abundantes restos de combustible.

Aparte de este flujo principal de residuo hay que añadirle el procedente de las purgas y limpiezas del circuito de preparación, incluidos los filtros previos a la inyección así como los detergentes y otros productos de limpieza utilizados en la sala de máquinas. En ocasiones se añade a este residuo el aceite usado generado en los cambios de aceite periódicos del motor.

Un posible uso de este fuel es como combustible. Sin embargo, el elevado contenido de metales y otras impurezas lo hace difícil de usar debido al alto nivel de emisiones (en un entorno cada vez más restrictivo), un desgaste elevado en sistemas de inyección así como al elevado residuo sólido tras la combustión. El combustible obtenido mediante este proceso presenta serios problemas de estabilidad tal y como se refleja en los ensayos de envejecimiento acelerado.

La técnica de tratamiento de residuos de hidrocarburos se describe, por ejemplo en las patentes núm. WO201421368, WO2007149292, WO2011014686, WO2011143770, US20050234284, WO2014121368, WO2011143770, GB299925, US2434528. Algunas de estas describen un proceso para la reducción del contenido en agua y sedimentos mediante un tratamiento de decantación y posterior centrifugación. El método de separación es similar a la separación por gravedad. La fuerza motriz es mayor al ser resultado de la rotación del líquido: en el caso de la sedimentación, donde la fuerza motriz es el resultado entre las diferencias en densidad de las partículas sólidas y líquidas, la separación se logra con una fuerza del orden de 1000 a 20000 veces mayor que la gravedad. El residuo separa en una fase acuosa, una fase sólida que contiene las impurezas más pesadas y una fase con poca agua y sedimentos. Esta se somete además a un tratamiento centrifugación y un filtrado

posterior antes de que pueda usarse como un combustible.

El proceso mencionado anteriormente tiene la desventaja de no eliminar los compuestos contaminantes cuyas densidades no sean lo suficientemente diferenciadas al no alcanzar la velocidad terminal de sedimentación de la partícula en el campo centrífugo.

Existe también numerosa bibliografía en las patentes nombradas para la descontaminación de aceites lubricantes usados y su reciclaje para recuperar las bases lubricantes obteniendo como subproductos o residuos (dependiendo del tratamiento) del proceso fracciones combustibles. En algunos de estos procesos se menciona como parte del pretratamiento del aceite el uso de ácido sulfúrico o fosfórico para reducir el contenido en metales. Estos tratamientos son eficaces como paso previo a un tratamiento térmico y no resuelven por si mismos ni los problemas de estabilidad ni los de acidez del flujo resultante, parámetros, ambos, críticos para el cumplimiento de cualquier normativa de calidad del combustible. Estos tratamientos térmicos por otra parte, si bien muy efectivos para la descontaminación de los aceites lubricantes usados y residuos de similares características, no son efectivos para los residuos de la purificación del fuel oil. Producto obtenido de los fondos de las

columnas de destilación de las refinerías y que sólo se podría “ tratar” térmicamente en mayor profundidad mediante unidades de coque para producir destilados ligeros y coque.

5 También existe bibliografía sobre el uso de ácidos carboxílicos para la extracción de Na, siendo muy efectivo en la reducción de Na pero no tanto en la del resto de contaminantes que permanecen en el producto tratado en niveles superiores a los permitidos pese a reiteradas iteraciones del tratamiento.

10 De este modo, sigue habiendo una necesidad para un procedimiento eficaz para la eliminación del calcio y otros contaminantes de fracciones pesadas que contienen calcio y otros contaminantes y producción de combustible que cumpla la normativa internacional ISO 8217 Tabla 2 y que evita los inconvenientes mencionados.

15

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la eliminación de calcio y otros contaminantes de fracciones pesadas que los contienen, resultante de la

purificación del fuel oil pesado usado como combustible en motores de barco y cogeneración, comprendiendo el procedimiento:

La mezcla de una solución acuosa de un oxoácido de los anfígenos con un oxoácido
5 de los nitrogenoides y un sulfónico aromático o mezclas de éstos; con la fracción pesada a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, y la separación de la fase orgánica de la fase acuosa.

La obtención de una fase orgánica directamente utilizada como combustible que
10 contiene menos de 0,5% en peso de sólidos poliméricos y su viscosidad figura por debajo de 100 mm²/s a 50°C.

El origen principal del residuo a tratar son las centrifugas a cabeza de los sistemas
15 de combustible pesado de los motores de buques. Con el objeto de proteger el motor y alargar su vida útil además de evitar fallos en los mismos y debido a las particularidades del combustible empleado es necesario el empleo de esta purificación previa a la inyección del fuel en el motor. Los combustibles empleados mayoritariamente se recogen en la Tabla 2 de la normativa ISO 8217, si bien los combusti-
20 bles en motores de cogeneración, donde existe la misma casuística, se rigen por

normativas nacionales.

El uso de anfígenos es muy eficaz en la eliminación de metales, el uso de nitroge-
noides y aromáticos evita efectos secundarios como la polimerización de compues-
5 tos insaturados que solidifican y hacen difícil su tratamiento posterior. El procedi-
miento de la presente invención da como resultado una fracción pesada con baja
viscosidad. El material sólido eliminado mediante la separación es menos de 0,5%
en peso de la fracción de aceite pesado total.

10 La mezcla de ácidos es ventajosa también ya que permite gran flexibilidad y confia-
bilidad, necesario debido a la gran variabilidad del residuo original por su naturaleza.

La fracción pesada baja en metales obtenida se caracteriza por una baja viscosidad
y por la ausencia de una cantidad relevante de sólidos poliméricos (por debajo de
15 0,5% en peso). La ausencia de metales es un logro muy importante ya que permite
el uso directo del combustible sin someter la fracción pesada a otros tratamientos,
por ejemplo, paso a través de una unidad de reducción de fuel o unidad de coque.

La baja viscosidad del producto obtenido permite una menor necesidad de calorías

para llevar al combustible a la franja de viscosidad de inyección óptima, con el ahorro energético que ello supone y el consiguiente impacto positivo para el medioambiente.

- 5 Los ácidos anfígenos usados según la presente invención son ácidos del periodo 3 y 4. Los del periodo 3 son aquellos que tienen entre 1-2 átomos de azufre o mezclas de éstos. En una realización, el ácido se selecciona de la lista: ácido hidroxidohidrurodioxidoazufre, ácido dihidroxidodioxidoazufre, ácido heptaoxodisulfúrico o piro-sulfúrico, ácido trioxoselénico, ácido heptaoxodiselénico y ácido hidroxidohidru-rooxidoazufre o mezclas de éstos.
- 10

Los ácidos nitrogenoides usados son aquellos del periodo 2 y 3. Contienen entre 1-2 átomos de nitrógeno o fósforo o mezclas de éstos.

- 15 Preferiblemente el ácido se selecciona de la lista: ácido hidroxidodioxidonitrógeno, ácido hidroxidooxidnitrógeno, ácido trihidroxidooxidofósforo, ácido dihidroxidohidru-rooxidofósforo, ácido trihidroxidofósforo, ácido dihidroxidohidrurofósforo y ácido hidroxidodihidru-rooxidofósforo o mezclas de éstos.

- La importancia del uso de aromáticos en la mezcla de ácidos es evitar la agregación de asfaltenos, constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O y su posterior deposición. Los ácidos aromáticos usados según la presente invención son los ácidos sulfónicos. Aromáticos, preferiblemente el ácido se selecciona de la lista: ácido fenilsulfónico o ácido bencensulfónico, ácido 1-fenantrensulfónico, ácido p-metilbencensulfónico, ácido p-fenolsulfónico, ácido 2-hidróxibencensulfónico y ácido o-fenolsulfónico o mezclas de éstos.
- 5
- 10 La solución acuosa de la mezcla de ácidos así como la proporción de cada uno variará, en función de la composición del residuo para garantizar el resultado final, en un gran intervalo de concentración. Sin embargo es preferible usar una solución en la que la concentración del ácido esté entre 1% y 20% en peso.
- 15 La formulación de oxoácidos se realiza en una cantidad que normalmente es al menos estequiométrica con respecto contenido en metales. Por otra parte la de aromáticos lo es con el contenido de heteroátomos.

La temperatura del tratamiento está generalmente comprendida entre 60°C y 85°C.

La fracción pesada y la solución acuosa de la formulación ácida se mezclan intensivamente durante un periodo de tiempo comprendido preferiblemente entre unos pocos minutos y unas pocas horas, dependiendo del dispositivo de mezcla. Normalmente, un tiempo de contacto comprendido entre 30 minutos y 6 horas es suficiente para obtener una eliminación eficaz los metales. La mezcla se puede llevar a cabo al usar cualquier mezclador industrial, por ejemplo un mezclador estático o un tanque agitado. Después del contacto con la mezcla ácida, el agua y la fase orgánica se separan, según los procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo usando un decantador o una máquina centrífuga.

La fase orgánica obtenida tras tratamiento con la mezcla de ácidos se caracteriza no sólo por un nivel muy bajo de sólidos, sino también por una pequeña cantidad de cenizas y por una baja viscosidad.

15

Preferiblemente la cantidad de ceniza es menor de 0,1% p/p.

La viscosidad a 50°C de la fase orgánica después del tratamiento es preferiblemente menos de 100 mm²/s, más preferiblemente menos de 80 mm²/s.

En un aspecto de la invención es ventajoso que la viscosidad a 50°C de la fase orgánica esté por debajo de 100 mm²/s.

5

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego plano en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La figura 1.- Muestra un diagrama esquemático de una instalación para la puesta en práctica del procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que contienen calcio y otros metales pesados objeto de la invención.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

A la vista de la figura reseñada, puede observarse como en el proceso de la invención se ha previsto la participación de cualquier mezclador industrial (8), por ejemplo un mezclador estático o un tanque de agitado.

En dicho tanque o mezclador industrial (8) se añaden una solución acuosa (1) de un oxoácido de los anfígenos con un oxoácido de los nitrogenoides y un ácido sulfónico aromático o mezclas (2) de éstos y que son mezcladas con la fracción pesada (3).

Esta mezcla es calentada a través de cualquier sistema de calentamiento convencional (9), a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C.

Una vez llevada a cabo la reacción, el producto resultante se hace pasar a un decantador o máquina centrifugadora, donde tiene lugar la etapa de separación (4) de la fase orgánica (5) de la fase acuosa (6).

De esta forma se obtiene una fase orgánica directamente utilizada como combusti-

ble (7) que contiene menos de 0,5% en peso de sólidos poliméricos y su viscosidad figura por debajo de 100 mm²/s a 50°C.

Por su parte, la fase acuosa (6) será sometida a un proceso de tratamiento físico-químico, en orden a separar el agua (11) de los lodos (12) presentes en dicha mezcla.

Tal y como se ha dicho con anterioridad, los oxoácido de los anfígenos se seleccionan del grupo formado por: ácido hidroxidohidrurodioxidoazufre, ácido dihidroxidodioxidoazufre, ácido heptaoxodisulfúrico o piro-sulfúrico, ácido trioxoselénico, ácido heptaoxodiselénico y ácido hidroxidohidrurooxidoazufre o mezclas de éstos.

Por su parte, los ácidos nitrogenoides se seleccionan del grupo formado por: ácido hidroxidodioxidonitrógeno, ácido hidroxidooxidnitrógeno, ácido trihidroxidooxidofósforo, ácido dihidroxidohidrurooxidofósforo, ácido trihidroxidofósforo, ácido dihidroxidohidrurofósforo y ácido hidroxidodihidrurooxidofósforo o mezclas de éstos.

En cuanto a los ácidos aromáticos, se seleccionan del grupo formado por: ácido fenilsulfónico o ácido bencensulfónico, ácido 1-fenantrensulfónico, ácido p-

metilbencensulfónico, ácido p-fenolsulfónico, ácido 2-hidróxibencensulfónico y ácido o-fenolsulfónico o mezclas de éstos.

En cuanto a la fase orgánica, tras la etapa de mezclado en el mezclador industrial (8), dicha fase constituye la fase superior, estando la concentración de ácido en agua comprendida entre 1 y 20% en peso, mientras que su temperatura estará comprendida entre 60°C y 90°C.

EJEMPLOS PRÁCTICOS

10

El combustible, después y antes del tratamiento se caracterizó usando los siguientes procedimientos: el contenido en metales se midió usando un espectrómetro de absorción atómica tras dilución del fuel en una mezcla de destilados ligeros, todos los contenidos de metales se expresaron en porcentaje en peso/peso. La viscosidad cinemática se midió usando el viscosímetro adecuado sumergido en un baño de aceite a 50°C y se expresa en mm²/s. El contenido de ceniza se determinó por medio de calcinación completa de la muestra a 800°C durante un mínimo cuatro horas y se expresa en porcentaje en peso/peso (p/p). Se ha revisado la posible formación de sólido de polímero mediante filtración de la mezcla a 100°C usando un

filtro con tamaño de poro de 1.6 micrómetros.

Ejemplo comparativo 1

- 5 Se caracterizó una fracción pesada rica en metales obtenida de una mezcla de residuo representativa obteniendo un contenido de ceniza (residuo sólido tras la calcinación a 800°C) de 1,35% p/p y un viscosidad de 90 mm²/s, a 50°C. El procedimiento del tratamiento fue el siguiente: la fracción pesada (100 g) se calentó hasta una temperatura de 90°C y se añadió una solución de ácido hidroxidohidrurooxidoazufre en agua (25 g, 8% p/p) y se mezcló a 90°C durante quince minutos.
- 10 Entonces, la mezcla se centrifugó a 4.500 rpm durante 5 minutos y se separaron las dos fases (orgánica y acuosa). La fase orgánica se separó en la fracción superior y se caracterizó obteniendo un valor de cenizas de 0,05% p/p y un valor de viscosidad de 78 mm²/s a 50°C. En este caso se observó la presencia de una fase sólida
- 15 polimérica en el fondo del tubo centrífugo, bastante por encima de 1%.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el ejemplo 1 usando una solución de ácido dihidroxidohidrurofósforo (25 g,

10,5% p/p). La fase orgánica se separó en la fracción superior. El contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 0,16% p/p y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 80 mm²/s. En este caso se observó la presencia de una fase sólida polimérica en el fondo del tubo centrífugo, bastante por encima de 1%.

5

Ejemplo comparativo 3

Se repitió el ejemplo 1 usando una solución de ácido p-metilbencensulfónico (25 g, 7,5% p/p). La fase orgánica se separó en la fracción superior. El contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 1,1% p/p y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 80 mm²/s. La mezcla se filtró sin problemas y la cantidad del sólido retenida en el filtro fue menos de 0,5% p/p

10

Ejemplo comparativo 4

15 Se repitió el ejemplo 1 usando una mezcla de ácido hidroxidohidrurooxidoazufre, dihidroxidohidrurofósforo y p-metilbencensulfónico (25 g, 12% p/p). La fase orgánica se separó en la fracción superior. El contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 0,05% p/p y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 75 mm²/s. La mezcla se filtró sin problemas y la cantidad del sólido retenida en el filtro fue menos

de 0,5% p/p.

Ejemplo comparativo 4A

- 5 Se repitió el ejemplo 4 usando 12,5 g de una mezcla de ácido hidroxidohidrurooxidoazufre, dihidroxidohidrurofósforo y p-metilbencensulfónico (21% p/p). La fase orgánica se separó en la fracción superior. El contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 0,02% y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 78 mm²/s la mezcla se filtró sin problemas y la cantidad del sólido retenida en el filtro
- 10 fue menos de 0,5% p/p.

Ejemplo comparativo 4B

- Se repitió el ejemplo 4 usando 50 g de mezcla de ácido hidroxidohidrurooxidoazufre,
- 15 dihidroxidohidrurofósforo y p-metilbencensulfónico más diluido (2,6% p/p) calentando la mezcla a 60°C. La fase orgánica se separó en la fracción superior, el contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 0,035% y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 80 mm²/s la mezcla se filtró sin problemas y la cantidad del sólido retenida en el filtro fue menos de 0,5%p/p.

Ejemplo comparativo 4C

Se repitió el ejemplo 4 usando una temperatura de mezcla de 25°C. La fase orgánica se separó en la fracción superior. El contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 0,6% y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 85 mm²/s. En este caso se observó la presencia de una fase sólida polimérica en el fondo del tubo centrífugo, bastante por encima de 1%.

10 Ejemplo 5

Se repitió el ejemplo 1 usando una solución de ácido 1-fenantrensulfónico, ácido dihidroxidooxidoazufre y ácido dihidroxidohidrurofósforo y ácido bencensulfónico (25 g, 12,5% p/p). La fase orgánica se separó en la fracción superior. El contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 0,05% p/p y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 80 mm²/s la mezcla se filtró sin problemas y la cantidad del sólido retenida en el filtro fue menos de 0,5% p/p.

Ejemplo 6

Se repitió el ejemplo 1 usando una solución de ácido dihidroxidodioxidoazufre, ácido trihidroxidooxidofósforo y ácido bencensulfónico (25 g, 10% p/p). La fase orgánica se separó en la fracción superior. El contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 0,20% p/p y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 85 mm²/s la mezcla se filtró sin problemas y la cantidad del sólido retenida en el filtro fue menos de 0,5% p/p.

Ejemplo 7

10

Se repitió el ejemplo 1 usando una solución de ácido trihidroxidofósforo, ácido hidroxidohidrurooxidoazufre y ácido 1-fenantrensulfónico (25 g, 11,5% p/p). La fase orgánica se separó en la fracción superior. El contenido de ceniza de la fase orgánica final fue 0,06% p/p y la viscosidad a 50°C de la fase orgánica final fue 80 mm²/s. La mezcla se filtró sin problemas y la cantidad del sólido retenida en el filtro fue 20 menos de 0,5% p/p.

REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que contienen calcio y otros metales pesados, que estando concebido para llevar a cabo
5 la eliminación de calcio y otros contaminantes de fracciones pesadas de un residuo resultante de la purificación del fuel oil pesado usado como combustible en motores de barco y cogeneración, caracterizado porque en el mismo se definen las siguientes fases operativas:

10

- Mezcla de una solución acuosa (1) de un oxoácido de los anfígenos con un oxoácido de los nitrogenoides y un ácido sulfónico aromático o mezclas (2) de éstos; con la fracción pesada (3) a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C,

15

- Separación (4) de la fase orgánica (5) de la fase acuosa (6).
- Obtención a partir de dicha etapa de separación (4) de una fase orgánica directamente utilizada como combustible (7).

20

2^a.- Procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que contienen calcio y otros metales pesados, según la reivindicación 1, caracterizado porque los oxoácido de los anfígenos se seleccionan del grupo formado por: ácido
5 hidroxidohidrurodioxidoazufre, ácido dihidroxidodioxidoazufre, ácido heptaoxodisulfúrico o piro-sulfúrico, ácido trioxoselénico, ácido heptaoxodiselénico y ácido hidroxidohidrurooxidoazufre o mezclas de éstos.

3^a.- Procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que
10 contienen calcio y otros metales pesados, según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos nitrogenoides se seleccionan del grupo formado por: ácido hidroxidodioxidonitrógeno, ácido hidroxidooxidnitrógeno, ácido trihidroxidooxidofósforo, ácido dihidroxidohidrurooxidofósforo, ácido trihidroxidofósforo, ácido dihidroxidohidrurofósforo y ácido hidroxidodihidrurooxidofósforo o mezclas de éstos.

15

4^a.- Procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que contienen calcio y otros metales pesados, según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos aromáticos se seleccionan del grupo formado por: ácido fenilsulfónico o ácido bencensulfónico, ácido 1-fenantrensulfónico, ácido p-

metilbencensulfónico, ácido p-fenolsulfónico, ácido 2-hidróxibencensulfónico y ácido o-fenolsulfónico o mezclas de éstos.

5^a.- Procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que
5 contienen calcio y otros metales pesados, según la reivindicaciones 1 a 4, caracteri-
zado porque tras la etapa de mezclado, la fase orgánica es la fase superior y la
concentración de ácido en agua está comprendida entre 1 y 20% en peso.

6^a.- Procedimiento para el tratamiento de residuos de hidrocarburos pesados que
10 contienen calcio y otros metales pesados, según la reivindicaciones 1 a 4, caracteri-
zado porque tras la etapa de mezclado, la fase orgánica es la fase superior mante-
niéndose ésta a una temperatura comprendida entre 60°C y 90°C.

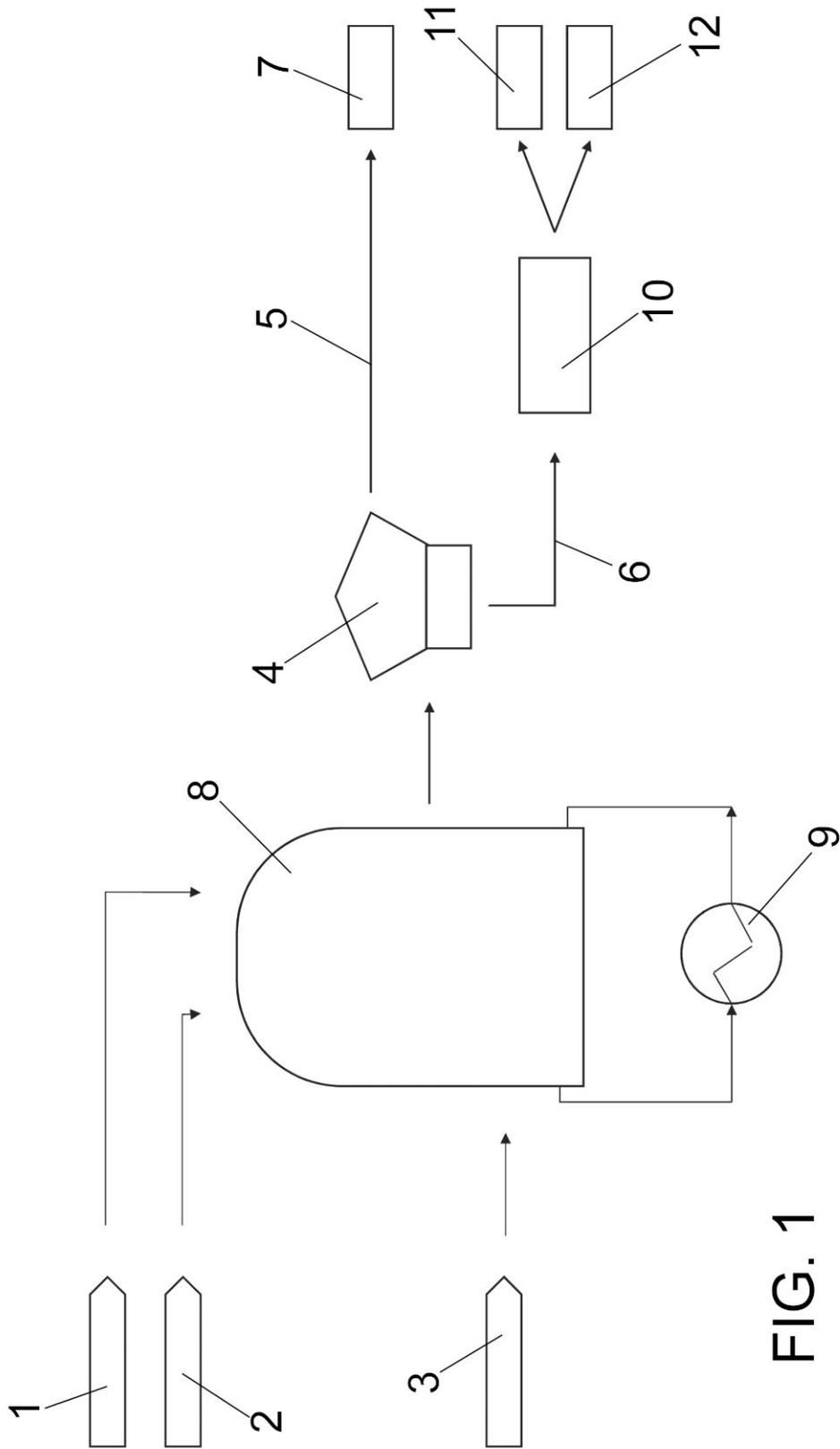


FIG. 1