

5

MATERIAL BITUMINOSO A PARTIR DE LODOS ACEITOSOS Y/O COMPUESTOS DE FRACCIONES DE HIDROCARBUROS Y SU MÉTODO DE OBTENCIÓN

CAMPO DE LA INVENCIÓN

- 10 El nuevo material bituminoso RIB es un material producido a partir de componentes hidrocarbonados y/o lodos aceitosos que permite ser empleado como ligante bituminoso, para producir un material compuesto en donde la fase continua la constituye el nuevo material bituminoso RIB y el agente reforzante o fase dispersa son partículas de roca de diversos tamaños.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

- En las etapas de producción y/o procesamiento de crudos se forman grandes cantidades de corrientes residuales y lodos aceitosos, situación que impulsa a generar nuevas estrategias para la disposición y/o aprovechamiento de los mismos, con el objetivo de
- 20 asegurar la sostenibilidad operativa y medio ambiental en el logro de mantener la producción de crudos en esquemas optimizados (Relación Beneficio /Costo).

- La presencia de compuestos tóxicos en los lodos aceitosos y/o fracciones de hidrocarburos sin tratamiento adecuados generan impacto al medio ambiente y la salud de los seres vivos. Típicamente, estos residuos deben ser sometidos a diferentes métodos fisicoquímicos con
- 25 el único fin de poder disponerlos cumpliendo con la normativa legal vigente. Se han desarrollado diferentes métodos de tratamiento de lodos tales como landfarming (tratamiento en tierra), incineración, solidificación/estabilización, extracción con solvente, tratamiento ultrasónico, pirolisis, fotocátalisis, tratamiento químico y biodegradación (biorremediación). A través de estas tecnologías, los componentes tóxicos pueden ser
- 30 reducidos y por tanto minimizado su posible impacto sobre la salud y el medio ambiente. Sin embargo, pocas tecnologías pueden alcanzar un balance satisfactorio entre cumplimiento de las estrictas regulaciones ambientales y bajos costos de tratamiento (da Silva, Alves and de França, 2012; Hu, Li and Zeng, 2013). Debido a esto, en algunos casos, las empresas acumulan los lodos en estanques al aire libre o en tanques por largos periodos
- 35 de tiempo antes de darles tratamiento final. Dado lo anterior, la necesidad de desarrollar tecnologías que permitan una eficiente disposición de manera económica de estos residuos o un uso final es crítica para la industria petrolera, así como para el medio ambiente y la salud humana.

- Se han estudiado alternativas de procesamiento para lodos originados en los procesos de
- 40 exploración y producción, y refinación del petróleo como su uso en materiales de construcción vial, incluyendo la estabilización de suelos, diseño de pavimentos de bajos volúmenes de tránsito. La posibilidad de emplear los residuos aceitosos para su aplicación en vías ha sido estudiada desde hace más de una década, aunque la información disponible es limitada. Los residuos del petróleo pueden ser usados en carreteras como supresores

5 de polvo, en deshielo de la superficie, para proporcionar una mejor superficie o simplemente para su eliminación, siempre y cuando se cumplan las regulaciones establecidas para cada caso. Una de las primeras aplicaciones se remite al uso de fondos de tanques de almacenamiento de crudo y arenas producidas de tratamientos de recobro mejorado en el sur del Valle de San Joaquín en California, Estados Unidos, para la fabricación de
10 materiales para pavimentación de vías. Debido a las propiedades cohesivas observadas en los fondos de tanques de almacenamiento y la excesiva producción de arenas impregnadas de aceite, estos fueron mezclados con agregados del sector obteniendo un producto con un mínimo impacto ambiental (Pinto *et al.*, 2011). Las características de la mezcla final obtenida cumplieron con las especificaciones de resistencia mínima establecidas para
15 mezclas en frío. El producto se consideró muy satisfactorio para vías de bajo volumen de tráfico y algunas vías internas de los campos petroleros, con una vida útil estimada entre 3-5 años.

Otra alternativa de procesamiento estudiada consiste en la elaboración de mezclas asfálticas en caliente usando lodo aceitoso para reemplazar parte del agregado mineral, o
20 como modificador del ligante asfáltico (Taha *et al.*, 2001). El método para reemplazar parte del agregado empleando lodos consiste en sustituir un porcentaje de los agregados por los lodos, y someter las mezclas a análisis ambientales y de resistencia mecánica para establecer la integridad de los materiales obtenidos empleando el lodo reciclado. Las mezclas son formuladas mediante el método de diseño Marshall, determinando sus
25 propiedades de estabilidad y flujo. Los resultados experimentales indicaron que las mezclas con un contenido de hasta 22% de lodo aceitoso podrían cumplir con los criterios necesarios para su uso como capa de rodadura o capa base en pavimentos asfálticos. Para la adición de los lodos aceitosos como modificador del ligante asfáltico, se adiciona en diferentes concentraciones el para determinar una concentración óptima, a la cual las propiedades del
30 asfalto no se vean afectadas de manera significativa impactando además las propiedades de las mezclas asfálticas. Los asfaltos modificados con residuos aceitosos del petróleo han sido caracterizados en sus propiedades de punto de ablandamiento, penetración, estabilidad, punto de chispa, y estabilidad - flujo en mezclas asfálticas. Se encontró que a una concentración de 4% de lodo en el asfalto, las propiedades del asfalto y la mezcla
35 asfáltica son aceptables permitiendo de esta manera reducir la cantidad de residuos aceitosos mediante su uso en la fabricación de ligante asfáltico.

También se ha estudiado el uso de residuos de tanques de almacenamiento de crudo como ligante para el mejoramiento y construcción de carreteras sin pavimentar (Taha *et al.*, 2007). Los residuos empleados se caracterizan por estar compuestos de 55% a 65% en peso de
40 hidrocarburos, 25% a 35% en peso de agua, entre 5% y 20% en peso de sólidos, presentando valores superiores a los establecidos para metales como el zinc y plomo. Las mezclas elaboradas con residuos y agregados minerales, sin adición de asfalto, siguiendo el diseño Marshall (ASTM 1559), fabricadas en caliente, con calentamiento únicamente del residuo, y elaboradas en frío arrojan valores aproximados 6,5% para el contenido óptimo
45 de residuo con respecto del peso total. Las mezclas con el contenido óptimo de residuo presentan valores aceptables para propiedades como flujo, porcentaje de vacíos, vacíos del agregado mineral, y vacío llenos con asfalto, cumpliendo con los requerimientos del

- 5 Instituto del Asfalto de Estados Unidos para vías de bajo tránsito (3,3 kN), tránsito medio (5,3 kN), o para uso como capas base.

El análisis de lixiviabilidad de diferentes mezclas elaboradas con lodos aceitosos de refinería con mezclado a temperatura ambiente y en caliente, como reemplazo de una porción de agregados o del asfalto, o empleando únicamente los lodos como ligante, 10 siguiendo el método Marshall, ha arrojado valores adecuados para contenido de materiales tóxicos y de componentes orgánicos, de acuerdo con los límites establecidos por la USEPA. Los resultados de análisis radiológico para evaluar su reactividad, han sido despreciables en comparación con los correspondientes a minerales naturales radiactivos.(Al-Futaisi *et al.*, 2007) De acuerdo con los resultados se concluye, que el uso de lodos aceitosos como 15 reemplazo del cemento asfáltico para elaboración de mezclas asfálticas constituye una aplicación ambientalmente segura.

Los resultados obtenidos por diferentes investigadores confirman el uso adecuado de los lodos aceitosos como capa de rodadura en vías de bajos volúmenes de tránsito, o como capa base en pavimentos flexibles, sin embargo, se resalta la alta variabilidad de las 20 mezclas evaluadas por los diferentes procesos de mezclado.(Taha *et al.*, 2007; Abouee Mehrizi *et al.*, 2019) Entre los aspectos que afectan de manera directa o indirecta la variabilidad de las mezclas asfálticas elaboradas con residuos aceitosos se encuentran la presencia de agua, características de los agregados, viscosidad del aceite/bitumen, y condiciones de mezclado. La presencia de agua es significativamente perjudicial para 25 obtener las características deseadas en el producto final. A pesar de la variabilidad de los materiales y procesos, los resultados han demostrado que las mezclas obtenidas cumplen la mayoría de los estándares establecidos para mezclas asfálticas.

En términos ambientales, la aparente falta de lixiviabilidad de los metales del lodo observada en estas aplicaciones sugiere que los metales no son atacados fácilmente por 30 soluciones ácidas débiles evitando su migración o disolución en el agua. Además, se ha encontrado, que la estabilización de metales en mezclas asfálticas es más efectiva que en el proceso de estabilización/solidificación empleando cemento.

Teniendo en cuenta la información relacionada al estado de la técnica, se evidencia que las mezclas estudiadas empleando lodo aceitoso presentan alta variabilidad y con valores 35 aceptables para las propiedades analizadas, con mejores resultados para mezclas elaboradas en caliente y en las que el lodo reemplaza una parte ya sea del agregado pétreo o del ligante asfáltico. La presente invención se caracteriza por lograr obtener un material con propiedades de ligante hidrocarbonado que pueden ser ajustadas de acuerdo con las necesidades de la aplicación final, con buen desempeño para su aplicación en frío, tibio, y 40 en caliente, a partir de uno o la mezcla de varios residuos aceitosos generados en diferentes procesos de la industria del petróleo. Además, constituye un producto que puede ser empleado en la fabricación de mezclas asfálticas sin adición de ligante asfáltico tradicional.

Esta aplicación además de generar ahorros considerables en el transporte y tratamiento de materiales, permite conservar los recursos naturales y reducir su impacto en el medio 45 ambiente.

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Descripción del diagrama de bloques paso a paso de la metodología.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 1.1 Material bituminoso RIB

El nuevo material bituminoso RIB es un material producido a partir de lodos aceitosos y/o componentes hidrocarbonados. Constituye principalmente una mezcla de tres componentes principales a saber: un componente base presente en mayor proporción, un segundo componente tipo fluxante que permite modificar la manejabilidad del producto, y
15 un tercer componente con alta capacidad ligante como mejorador de la capacidad cohesiva.

El nuevo material bituminoso RIB se clasifica como un ligante hidrocarbonado, empleándose en procesos de mezclado en frío, para producir un material compuesto en el que el RIB es la fase continua y el agente reforzante o fase dispersa son partículas de roca de disímiles tamaños.

20 El material bituminoso RIB de la presente invención puede ser utilizado, aunque no limitado, para:

- Aumentar eficiencia en el proceso constructivo vial
- Sostenibilidad operativa mediante el reciclaje de corrientes residuales
- Disminuir costos de producción y mantenimiento
- Mitigación del impacto al medio ambiente

25

El nuevo material bituminoso RIB está constituido principalmente pero no limitado, por la mezcla equilibrada de tres residuos aceitosos en la que **el residuo base**, es el principal componente, el residuo fluxante permite modificar la manejabilidad del producto, y un tercer residuo con alta capacidad ligante actúa como mejorador de las propiedades cohesivas del
30 hidrocarburo residual del material compuesto.

Cada uno de los residuos de la mezcla, se clasifica de acuerdo con su contenido de humedad, hidrocarburos livianos, hidrocarburos pesados y sólidos. Las propiedades de los hidrocarburos dependen de la naturaleza del crudo del cual provienen los diferentes residuos aceitosos. De manera general, los hidrocarburos livianos se considera que son
35 aquellos que se volatilizan en ambiente controlado a temperaturas inferiores a 100°C. Los hidrocarburos en este grupo se caracterizan por estar constituidos de carbonos entre C1 a C6. Los hidrocarburos pesados se caracterizan por su alto peso molecular, en el crudo son estructuras que presenta heteroátomos, están presentes en mayor cantidad en los residuos aceitosos con gravedades API inferiores a 22,3° API. Se consideran sólidos a la fracción
40 que no se volatiliza a una temperatura superior a 450°C.

Considerando los residuos, sin contenido de agua (base seca) se establecen las siguientes propiedades de los materiales a mezclar: **El residuo base** tiene propiedades de contenido

5 de sólidos no superior al 70% y entre los hidrocarburos más del 25% son hidrocarburos livianos, como los residuos generados en procesos de algunas piscinas, lechos de secado, salida de tricanter, catch tank y tanques de almacenamiento de crudos. **El residuo fluxante** tiene un contenido de sólidos inferior a 30% y entre los hidrocarburos, más del 25% son hidrocarburos livianos, corresponden a residuos de procesos como separadores API, plantas deshidratadoras, fondos de tanques de slurry, tanques de almacenamiento de lodos, decantadores, entre otros. **El residuo de alta capacidad ligante** debe tener un contenido de sólidos inferior al 10% y entre los hidrocarburos más del 10% son hidrocarburos pesados, como los encontrados en los lodos de tanques de fondos de vacío.

La tabla 1 a continuación, presenta algunas propiedades generales de los diferentes tipos de residuos o lodo aceitosos.

Tabla 1. Propiedades generales de los diferentes tipos de residuos

Propiedades	Residuo base	Residuo fluxante	Residuo con alta capacidad ligante
API del aceite (° API)	N.A.	10-31,3	1-22,3
Contenido de humedad (%)	<60	<60	<50
Insolubles en tricloroetileno / sólidos (%)	<70	<30	<10
Contenido de hidrocarburos (% en base seca)	15-50	50-80	80-100
Cenizas (%)	5-20	<15	<10
Aceite residual destilación 180 °C (% vol)	20-30	20-50	<5
Relación sólidos+humedad/hidrocarburos	0,4 - 9,0		
Relación sólidos/hidrocarburos en base seca	0,2 - 4		
Residuo libre de sólidos			
Hidrocarburos insolubles en n-heptano	<20	<20	15-45
Hidrocarburos insolubles en n-pentano	0-25	0-25	15-50

Además, las propiedades físicas, reológicas, y la capacidad ligante de los residuos o la mezcla de residuos, pueden ser ajustadas mediante la adición de asfaltos naturales y otros agentes modificadores, entre los que se pueden encontrar polímeros orgánicos, polímeros inorgánicos, óxidos de metales, y anhídridos de ácidos. Estos agentes pueden generar cambios en la tensión interfacial, reacciones de oxidación, reacciones de polimerización, entre otros, de acuerdo con las propiedades deseadas del producto final. Con la adición del asfalto natural se pretende principalmente aumentar el contenido de hidrocarburos en el producto final. Los óxidos de metales y anhídridos de ácidos, promueven la oxidación de los hidrocarburos presentes en los residuos aceitosos. Los polímeros orgánicos e inorgánicos, modifican principalmente las propiedades reológicas como la capacidad de respuesta del ligante ante esfuerzos de diferente tipo y permiten el desarrollo de reacciones de polimerización.

5 1.2 Método de obtención

La metodología de obtención se divide en tres etapas:

Etapas 1. Acondicionamiento y pre tratamiento térmico

1. Separar los sólidos de gran tamaño que puedan estar presentes en el residuo aceitoso.
- 10 2. Calentar los residuos aceitosos tipo base, y fluxante, en horno para su acondicionamiento y mejorar su manejabilidad, a temperaturas entre 100 y 130 °C, por un tiempo de 30 a 60 min.
- 15 3. Triturar el residuo con alta capacidad ligante, tamizarlo por malla #40. Generalmente este tipo de residuo constituye un sólido, por lo que se recomienda triturarlo y tamizarlo para garantizar homogeneidad en su posterior mezclado. Si corresponde a un fluido muy viscoso, se debe calentar en horno a la temperatura a la cual este fluya generalmente entre 110 y 140 °C, antes de incorporarlo a la mezcla de residuos base y fluxante, cuando el procedimiento lo indique.

20 Etapas 2: Mezclado y tratamiento térmico

4. Mezclar los residuos base (60%-85%) y fluxante (40%-15%) con agitación entre 600 a 1000 rpm, y temperatura entre 110 °C y 150 °C, por un período entre 30 a 120 min, dependiendo de las características del (los) residuo(s) aceitoso(s). Se debe lograr una consistencia de fluido viscoso homogéneo.
- 25 5. Adicionar el residuo con alta capacidad ligante (5%-15%) con agitación entre 600 a 1200 rpm a temperatura entre 110 y 180 °C. Se mantiene la agitación por un periodo entre 30 a 60 min después de la adición. En este punto es posible obtener un ligante hidrocarbonado con algunas propiedades similares a las de un asfalto líquido para uso en aplicaciones en frío.

30

Etapas 3: Tratamiento termoquímico

Dependiendo de las propiedades esperadas de penetración, punto de ablandamiento, ductilidad para el producto final, en esta etapa se es posible adicionar diversos agentes modificadores como asfalto natural o de refinería, óxidos de metales, anhídridos de ácidos, y polímeros. Esto con el fin de obtener un producto con mayor viscosidad, más baja penetración, y mayor resistencia al ahuellamiento y fatiga. Puede adicionarse uno, varios, o todos los agentes modificadores de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

6. Adicionar el asfalto natural en proporciones entre 5 a 15% en peso de la mezcla de residuos, con agitación entre 600 a 1000 rpm a temperaturas entre 130 y 150 °C, se continua con la agitación por 30 a 60 min.
- 40 7. Adicionar el polímero orgánico como SBS, o inorgánico como ácido polifosforico, en proporciones entre 0,3 y 1,5% en peso, a temperaturas entre 150 y 180 °C, con agitación entre 800 y 1200 rpm durante 30 a 90 min.
8. Adicionar los óxidos de metales como óxido férrico, y anhídridos ácidos como anhídrido maleico, en proporciones entre 0,3-2% en peso, a temperaturas entre 110
- 45

- 5 y 150 °C, con agitación de 600 a 1000 rpm, continuando con la agitación por un periodo entre 60 y 120 min.
9. Evaluar las propiedades del producto obtenido mediante ensayos rápidos como penetración, punto de ablandamiento, ductilidad.
10. Ajustar los porcentajes de los diversos agentes modificadores empleados para aumentar o disminuir los valores deseados de penetración y punto de ablandamiento y repetir el procedimiento con las nuevas proporciones.

Caracterizar el ligante hidrocarbonado obtenido de acuerdo con las propiedades requeridas y que apliquen de acuerdo para su uso final. Además, se recomienda evaluar su consistencia, viscosidad, punto de inflamación, ductilidad, durabilidad, adhesividad, 15 contenido de humedad, contenido de hidrocarburos, y contenido de sólidos.

Se obtiene un producto ajustado en viscosidad, y en su composición principalmente de contenido de agua (5% a 20%), hidrocarburos livianos y pesados (60% a 85%), y sólidos (10% y 25%). Se deben realizar pruebas de compatibilidad entre los residuos a mezclar, para garantizar la homogeneidad del producto y su estabilidad, en periodos de 20 almacenamiento hasta de 60 días.

Para los productos obtenidos para uso en caliente se deben evaluar sus propiedades de resistencia mecánica en mezclas asfálticas elaboradas en caliente mediante el método Marshall, como los cuantificados a partir de los ensayos de estabilidad y flujo.

