

16 1822

16 1822

- 1 -



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

-- PATENTE DE INVENCION --

por veinte años en España, a favor de

D. Paul Víctor Henri Pascal, Doctor en

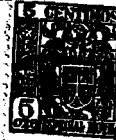
Ciencias, residente en Damblainville

(Calvados) - Francia, por

• PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA PIROGENACION DES-
FENOLANTE DE MATERIAS CARBONOSAS, EN PARTICULAR EN LA
DE LOS ESQUITOS BITUMINOSOS DEL CARBON, DE LOS LIGNITOS
O BRAUNKOHLN DE LAS TURBAS Y MATERIAS ANALOGAS •.

Inventor: D. Paul Víctor Henri Pascal, de
nacionalidad francesa.

Con prioridad de la solicitud francesa P.V.469.048,
del 12 de junio de 1942.



- El presente invento se refiere a la pirogenación desfenolante o destilación desfenolante y a baja temperatura de materias carbonosas; se refiere en particular (porque en su caso la aplicación parece ser más interesante), pero no exclusivamente, entre dichos procedimientos, a la pirogenación desfenolante de materias carbonosas naturales, tales como los esquistos bituminosos, el carbón, los lignitos o braunkohlen, las turbas y análogas.
5. Tiene por fin primordial conseguir el que dichos procedimientos hagan bajar considerablemente, y hasta anulen el contenido de fenoles - y en caso necesario de azufre - de los alquitranes que se obtienen en el curso de la pirogenación de dichas materias.
10. Consiste, principalmente, en efectuar la pirogenación desfenolante de las materias carbonosas a tratar, calentándolas a presión atmosférica y a temperaturas de aproximadamente 200 a 650° C, al contacto con sustancias orgánicas reductoras, cuya cantidad, relativamente pequeña, por ejemplo de aproximadamente 10 a 20% del peso de las materias a tratar, se fija esencialmente por el contenido inicial de oxígeno de las materias a tratar.
15. Aparte de esta disposición principal, el invento consiste en ciertas otras disposiciones que se emplean de preferencia al mismo tiempo y de las cuales se tratará más detalladamente a continuación, en particular en otra disposición que consiste en obtener las sustancias orgánicas reductoras, puestas en contacto con las materias carbonosas a pirogenar en las condiciones antes citadas, de los productos elaborados en el interior del mismo aparato de pirogenación o de los alquitranes conseguidos mediante una pirogenación análoga anterior.
- 20.
- 25.
- 30.



El invento se comprenderá perfectamente con ayuda de la descripción complementaria que sigue, la cual desde luego se da principalmente a título indicativo.

35. Después de haber granulado preferentemente las materias iniciales a un calibre de uno o de algunos centímetros, a fin de mejorar los contactos, se las introduce en un horno o aparato de pirogenación, construido de cualquier manera apropiada y, de preferencia, de modo que las materias a calentar sean llevadas hacia un punto caliente, por medios mecánicos (tornillo de Arquímedes, cadena de cubilotes o de raspadores etc.) o por vía gravimétrica (plano inclinado, chicaneas, cadena de palas, etc.).

40. En un punto apropiado del horno, o sea en el sitio donde la temperatura es vecina de 200 a 350^o C, se introducen, a la presión ordinaria, sustancias orgánicas reductoras, líquidas o sólidas, las cuales, puestas de este modo en contacto con las materias a tratar, participan en la pirogenación a temperaturas que van aumentando, y aseguran la desfenolación y, en caso dado, la desulfuración de los alquitranes recogidos en el curso del tratamiento, actuando sobre dichas materias, en 45. vías de descomposición térmica, o sobre los productos intermedios, liberados por dicha descomposición.

50. Como sustancias reductoras líquidas, se emplean ventajosamente hidrocarburos líquidos, tales como fueloils o carburos de hidrógeno de cualquier otra clase, procedentes de algún otro tratamiento o preparados fuera del horno de pirogenación o extraídos de los productos elaborados en el interior de dicho horno, o bien obtenidos mediante el " topping " del aceite o de los alquitranes recogidos a consecuencia del tratamiento.

55. La naturaleza y la cantidad de las sustancias reductoras



65.

a utilizar depende de la naturaleza de la materia carbonosa tratada y en particular de su contenido de carbono. Dicha cantidad es sin embargo relativamente pequeña y en general corresponde a una proporción del 10 al 20% del peso de las materias iniciales tratadas. Se menciona dicha proporción a título indicativo, pero no limitativo. La cantidad de substancias reductoras es más elevada en el caso de lignitos y turbas que tratándose de carbón. En cambio la proporción de 10 a 20% conviene perfectamente, cuando se utilizan hidrocarburos pesados, tales como fuel, alquitranes procedentes de

70.

petroleos, o de carbones o recuperados, como productos de pirogenación, de las mismas materias carbonosas. Si se quieren al mismo tiempo desfenolar y desulfurar los alquitranes conseguidos, desde luego los hidrocarburos pesados que se utilizan deben contener una cantidad mínima de azufre. Se puede comprobar entonces que las partes ligeras obtenidas contienen también bastante menos azufre.

75.

La temperatura a la cual las substancias reductoras son puestas en contacto con las materias carbonosas en el horno de pirogenación o con sus productos de descomposición, no debe ser demasiado baja, a fin de que dichas substancias puedan actuar como medio reductor, ni demasiado elevada, para que su acción reductora pueda seguir teniendo eficacia.

80.

Para tener en cuenta todas esas circunstancias, que varían además de un caso a otro, y sin que esta advertencia tenga carácter limitativo, se debe en principio proceder de modo que el contacto entre la materia carbonosa y la substancia reductora tenga lugar antes de que dicha materia haya alcanzado una temperatura de 200 a 350° C., es decir, la zona en la cual empieza la pirogenación eficaz. De esta suerte se hace benefi-

85.

90.



ciar de la acción reductora a la materia carbonosa en curso de transformación y a los primeros productos liberados por la pirogenación.

95. Cuando se recurre a la acción reductora de una sustancia orgánica, líquida o sólida, su introducción en el horno se debe efectuar en un punto bastante frío para que dicha sustancia no se vaporice totalmente a raíz de su introducción, pero suficientemente caliente para que dicha sustancia se haga bastante fluida para poder repartirse entre
100. las materias a tratar, incluso hasta penetrarlas y a fin de que pueda despedir vapores susceptibles de alcanzar seguidamente todo los constituyentes reductibles.
105. Si por ejemplo se utilizan como elemento reductor hidrocarburos pesados, conviene añadirlos en un punto del horno, donde la temperatura es vecina de 200° C.
110. Por otra parte es conveniente, aunque no absolutamente necesario, efectuar la introducción de la sustancia reductora, sea esta la que fuere, más allá de la zona de salida de la humedad contenida en las materias iniciales, para evitar la dilución del reductor o su arrastre por el vapor del agua.
115. Se ha dicho más arriba que es preferible dar previamente a las materias iniciales la forma de granos de un centímetro o de algunos centímetros para hacer que se beneficie al centro de cada fragmento del contacto con la sustancia reductora, a raíz del aditamento de ésta. Sin embargo, la forma que se dé a la materia carbonosa, es relativamente indiferente, ya que el procedimiento objeto del presente invento, no requiere de modo tan apremiante la finura de la materia
- 120'. como en los métodos conocidos de mojar las materias carbonoso-



125. sas, antes de su pirogenación, con una gran proporción de aceites pesados.

130. Cuando se procede a la pirogenación desfenolante de las materias carbonosas en las condiciones indicadas más arriba, hasta a unos 650° C, se obtiene un condensado alquitrenoso abundante, a menudo totalmente desfenolado y desulfurado, en el cual se reúnen los productos de reducción del alquitrán ordinario y los productos condensables que puedan proceder de un cracking parcial de la substancia reductora.

135. Los gases no condensables se benefician igualmente de una reducción parcial, su contenido de anhídrido carbónico baja generalmente y por consiguiente su poder calorífico mejora considerablemente. Dichos gases pueden utilizarse ventajosamente para la calefacción de aparatos o instalaciones. El rendimiento de productos condensables, hecha la deducción de los productos resultantes del cracking de la substancia reductora es además a menudo mucho más elevado que el conseguido por una destilación directa no reductora.

140. Además ocurre casi siempre que el fraccionamiento del aceite total obtenido, suministra una proporción de pesados suficientes para que se los pueda devolver al ciclo sin necesidad de una nueva aportación de carburos reductores. Así la reacción, una vez iniciada por una aportación única de hidrocarburos pesados reductores, suministra a cada ciclo una cantidad su-

145. ficiente de aquéllos (tomados en parte de los productos de destilación reductora de la materia carbonosa y en parte de los productos del cracking de los hidrocarburos empleados para la reducción), de tal modo, que se puede operar a partir del segundo ciclo, siguiendo un tratamiento continuo que se ha hecho autónomo.

150.



La parte de los hidrocarburos pesados reductores que no queda sometida a destilación, mejora el rendimiento y la capacidad calorífica del cok obtenido.

155. Como ejemplos de aplicación - sin que las indicaciones numéricas tengan carácter restrictivo o limitativo - de otras variantes, dentro de las reglas generales anteriores, se dan a continuación, a títulos de ejemplos, los resultados de diversas destilaciones reductoras, llevadas a cabo en un convertidor estático.
160. Ejemplo 1^o.- Un esquisto impregnado al contacto de lignitos daba, al ser destilado a 550°C, 34% de aceite; el aceite tenía una densidad de 0,800 y contenía 23% de fenol.
165. Destilado con 25% de un fuel ligero (densidad 0,922) empezando la destilación antes de alcanzarse 240°C, suministró 57% de aceite total, de 0,80 de densidad. Del aceite total un 20,7% procedía del cracking del fuel; la aportación del esquisto aumentó por lo tanto hasta 36,5%. El contenido de fenol del aceite total es de 0%, la desfenolación fué por lo tanto total; el contenido de azufre quedó reducido a un valor insignificante.
170. Reduciéndose la adición de fuel a 19,5%, el aceite total contiene 4% de materias resinosas rojas que no son fenólicas, y las cuales, por otra parte no pasan al topping: deduciéndose los productos de cracking del fuel, el esquisto ha suministrado todavía 35% de aceite no fenólico.
175. La destilación del aceite total deja en esos diferentes casos un fuel que empieza a pasar a 240° C, y el cual es utilizable para una operación ulterior.
180. Su proporción es, en los dos casos anteriores de 42 y de 35,6%, es decir más de lo necesario para continuar el trata-



miento sin aportación de fuel.

Ejemplo 2^a.- Un lignito xiloide pobre rinde, mediante destilación 8% de aceite con 40% de fenoles.

185.

Destilado con 18% del fuel anterior, suministra 28% de aceite total, del cual un 12% proceda del lignito inicial, cuyo rendimiento ha aumentado por consiguiente de la mitad. El aceite total contiene 4% de su peso de fenoles, o sea 9% aproximadamente en lugar del 40% en la parte procedente del lignito.

190.

Mediante una segunda operación hecha del mismo modo, el contenido de fenoles se redujo al 2% del peso del aceite total.

195.

El fraccionamiento del aceite total deja 22,5 del peso del líquido como fuel que pasa a más de 240^a.C, o sea más de lo necesario para reanudar o seguir las operaciones sin una nueva aportación de substancia reductora.

Ejemplo 3^a.- Un lignito oxidado al aire no suministra más del 5% de aceite con 35% de fenoles.

200.

Destilado con 15% de fuel rinde 23,4% de aceite total, del cual 9% corresponde al mismo lignito, se obtiene un 23,4% de aceite total, del cual 9% corresponde al mismo lignito; la desfenolación es total y el rendimiento de aceite ha casi duplicado, es decir igual a la cantidad que daba el lignito antes de su alteración.

205.

También en este caso el aceite total suministra 19% del peso del líquido en forma de fuel ligero, es decir más de lo necesario para reanudar o continuar las operaciones, sin necesidad de una nueva aportación de substancias reductoras.

210.

Con el procedimiento de pirogenación, objeto del presente invento, los alquitranes formados o recogidos son intensamen-



ta desfenolados o desulfurados, gracias a la observación de ciertas condiciones indispensables, pero sencillas y económicas.

215. Este tratamiento no tiene ninguna analogía con los procedimientos de reducción de materias carbonosas, a distintas temperaturas, mediante la acción de gases reductores o de vapores reductores que actúan bajo presión, mientras que, con arreglo al presente invento, se recurre esencialmente a sustancias carbonosas líquidas o sólidas que se emplean a la presión corriente. Se ha propuesto ya efectuar la destilación de materia carbonosas en presencia de formistas.

220. El tratamiento objeto de la presente invención tampoco debe confundirse con los métodos de mojar materias carbonosas, antes de su pirogenación, con cantidades crecidas de aceite pasado que actúa como transportador del calor o como elemento aglomerante, para compensar una deficiente capacidad de cokificación de dichas materias.

N O T A.

230. En resumen: La Patente de invención, cuyo registro se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

235. 1ª.- Procedimiento de pirogenación desfenolante de materias carbonosas en particular de esquistos bituminosos del carbón, de los lignitos o braunkohlen, de turbas o análogas, caracterizado por el hecho de que se calientan las materias a tratar, a la presión atmosférica o a temperaturas de aproximadamente 200 a 650° C, al contacto con sustancias orgánicas reductores, líquidas o sólidas, en particular hidrocarburos reductores, cuya cantidad, relativamente débil y por ejemplo de aproximadamente 10 a 20% del peso de las materias a tratar, queda determinada principalmente por el con-

240.



tenido inicial de oxígeno de las materias a tratar.

245.

2ª.- Procedimiento de pirogenación desfenolante de materias carbonosas, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se retiran las sustancias reductoras, puestas en contacto con las materias a pirogenar, de los productos elaborados en el interior del mismo aparato de pirogenación ó de los alquitranes conseguidos mediante una pirogenación análoga precedente.

250.

3ª.- Procedimiento de pirogenación desfenolante, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se utilizan como sustancias reductoras los hidrocarburos líquidos, tales como los fueloils o los carburos de hidrógeno o de cualquier otra clase, procedentes de otro tratamiento o preparados fuera del aparato de pirogenación o bien tomados de los productos elaborados en el interior de dicho aparato o conseguidos mediante el topping del aceite o de los alquitranes recogidos en consecuencia del tratamiento.

255.

4ª.- Procedimiento de pirogenación desfenolante, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que para desfenolar y desulfurar los alquitranes obtenidos mediante el tratamiento se utilizan hidrocarburos pesados, tan pobres de azufre como sea posible.

260.

265.

5ª.- Procedimiento de pirogenación, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, cuando las sustancias reductoras son puestas en contacto con las materias carbonosas a tratar, antes que dichas materias hayan alcanzado una temperatura de 200 a 300º C, es decir, antes de que empiece francamente la pirogenación.

270.

6ª.- Procedimiento de pirogenación desfenolante, según la reivindicación 5ª caracterizado por el hecho de que, al utili-



zarse como sustancias reductoras los hidrocarburos pesados, la puesta en contacto de éstos con las materias a tratar, se efectúa en un punto del aparato de pirogenación, donde la temperatura es de alrededor de los 2000 C.

275.

7ª.- Procedimiento de pirogenación desfenolante, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la introducción de la sustancia reductora en el aparato de pirogenación tiene lugar en un punto que se halla más allá de la zona de salida de la humedad contenida en las materias iniciales.

280.

8ª.-Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita, "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA PIROGENACIÓN DESFENOLANTE DE MATERIAS CARBONOSAS, EN PARTICULAR EN LA DE LOS ESCURRIOS BITUMINOSOS DEL CARBÓN, DE LOS LIGNITOS O BRAUNKOHLEN DE LAS TURBAS Y MATERIAS ANALOGAS".

285.

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de once páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de junio de 1943.

290.

Alfonso Ungria