

P.- 44.896

380 167

P 6433 Sp

RSPH/122

SECCION TECNICA

GRUPO CLASIFICACION

CLASE E-10 C-10

CLASE B G

Memoria descriptiva

13



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de~~ nacionalidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE COMPONENTES
QUE FORMAN CENIZAS DE UNA SUSPENSION ACUOSA DE HOLLIN"
(Clase Internacional C10g C10b)

9.6.70

- 1 -

13 JU



5

La invención se refiere a un procedimiento para la separación de componentes formadores de cenizas a partir de una suspensión acuosa de hollín derivada de un procedimiento de gasificación en el que son gasificados hidrocarburos y/o carbono libre, y los gases así producidos son puestos en contacto con agua.

10

Se obtienen suspensiones acuosas de hollín en el enfriamiento rápido y/o depuración de productos gaseosos calientes obtenidos por oxidación parcial de hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos y carbono con oxígeno y vapor de agua. Las suspensiones citadas pueden ser tratadas además añadiendo a la fase acuosa una sustancia auxiliar en la que el hollín puede ser absorbido con la formación de una fase no acuosa que comprende sustancia auxiliar y hollín. Como sustancia auxiliar puede emplearse un aceite mineral o bitumen.

15

20

25

La sustancia auxiliar expulsa agua de la superficie de las partículas de hollín. El procedimiento de absorción de las partículas de hollín en la sustancia auxiliar es iniciado y activado por el movimiento turbulento de la fase líquida. Según la naturaleza y cantidad de la sustancia auxiliar empleada, las partículas de hollín, mientras son absorbidas, pueden permanecer unidas unas a otras, formando así aglomerados, actuando dicha sustancia auxiliar de agente aglutinante. Por lo general, en el procedimiento de absorción de las partículas, la sustancia auxiliar muestra cierta selectividad, y como resultado una parte de las materias contaminantes presentes en el hollín no es absorbida, o no es incluida en los aglomerados.

30

9.6.70

380167



Además de un agente aglutinante, una sustancia tensioactiva puede ser una sustancia auxiliar importante en la aglomeración. Una sustancia auxiliar de este tipo es capaz de hacer hidrófobas a las partículas sólidas. También es posible hacer que las partículas sólidas sean oleofílicas. En ambos casos se favorece la expulsión del agua por el agente aglutinante y puede aumentarse la selectividad con respecto a los materiales contaminantes.

Por conveniencia, la fase no acuosa de sustancia auxiliar y hollín será denominada en adelante en la Memoria "aglomerados". No obstante, para el procedimiento según la invención no es esencial que la(s) sustancia(s) auxiliar(es) aglomere a las partículas de hollín en forma de gránulos individuales.

El movimiento turbulento en el líquido puede ser efectuado por medio de un agitador. Se forma una zona turbulenta muy adecuada en el espacio anular entre dos superficies cilíndricas coaxiales cuando la superficie cilíndrica interior gira alrededor de su eje. En este caso puede considerarse que la zona turbulenta consta de varias zonas o etapas, por medio de lo cual se excluye la comunicación directa, o cortocircuito, entre la abertura de entrada y la abertura de descarga, y por lo cual los aglomerados se hacen, en gran proporción, de forma similar. En la Memoria descriptiva de la Patente Británica Nº 1.024.475 se describe un aparato adecuado de esta clase.

Con varios tipos de hollín, y particularmente con hollín procedente de un procedimiento de gasificación en el que se emplean productos residuales de petróleo como material de alimentación, se ha comprobado que por medio

13 JUN



de las técnicas conocidas anteriormente descritas no es posible evitar que los contaminantes del hollín sean absorbidos en gran proporción también por la sustancia auxiliar. Los materiales contaminantes a los que se hace referencia en la invención son metales o compuestos metálicos derivados de compuestos organometálicos que existen en muchos petróleos crudos y fracciones de petróleo.

En una combustión se forma ceniza a partir de estos últimos compuestos, y esta ceniza no es volátil. En las aplicaciones en las que los aglomerados producidos son, por ejemplo, añadidos al combustible en los procedimientos de gasificación, o empleados como agente reductor de combustible en procedimientos metalúrgicos, o bien empleados como material de base para la fabricación de carbón activo, se prefiere que haya poco o ningún metal o compuesto metálico presente en los aglomerados.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento perfeccionado para el tratamiento de suspensiones de hollín derivadas de procedimientos de gasificación, teniendo el hollín producido por el procedimiento un contenido reducido de metales o compuestos metálicos. Otros objetos de la invención se pondrán de manifiesto en la siguiente Memoria descriptiva.

La presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para la separación de componentes formadores de cenizas a partir de una suspensión acuosa de hollín derivada de un procedimiento de gasificación en el que son gasificados hidrocarburos y/o carbono libre, y los gases así producidos son puestos en contacto con agua, procedimiento en el que la suspensión es puesta en contac-

380167

13 JUN 1970



to íntimamente, en una primera zona, con un gas que contiene oxígeno, después la suspensión acuosa de hollín es separada de dicho gas y llevada a través de una segunda zona, juntamente con al menos una sustancia auxiliar capaz de absorber partículas de hollín, zona en la que dicha suspensión es mantenida en movimiento de forma turbulenta, y finalmente una fase que comprende hollín y sustancia auxiliar es separada de una fase acuosa enriquecida en componentes formadores de cenizas.

Como gas que contiene oxígeno se prefiere emplear aire o aire enriquecido en oxígeno.

Se ha comprobado experimentalmente que el contacto de la suspensión de hollín con un gas que contiene oxígeno tiene un notable efecto en la pureza de los aglomerados producidos en la segunda zona. Si una suspensión de hollín, derivada de un procedimiento de gasificación en que se emplea un hidrocarburo residual como combustible, se introduce, juntamente con un gasoil como sustancia auxiliar, en un recipiente con agitación, aproximadamente el 10% de la cantidad de metales suministrados juntamente con la suspensión es descargado del recipiente agitado juntamente con la fase acuosa. Sin embargo, si la suspensión de hollín es puesta en contacto íntimamente con aire antes de ser introducida en el recipiente agitado, entonces aproximadamente el 70% de la cantidad de metales introducidos juntamente con la suspensión es descargado juntamente con la fase acuosa. Así pues, se obtienen aglomerados cuyo contenido de metales es aproximadamente la tercera parte del de los aglomerados fabricados con los mismos materiales de base por un procedimiento según

13 J



la técnica anterior.

Aunque no se comprende bien qué es lo que causa este notable efecto, se cree que los metales o compuestos metálicos presentes en el hollín, por el contacto con el aire, son puestos en un estado en el que son menos fácilmente humectables por el agente aglutinante. Los fenómenos de oxidación pueden ser responsables de este hecho. No obstante, puede ser que también jueguen un papel importante otros fenómenos.

Se prefiere que el contacto con un gas que contiene oxígeno tenga lugar a una temperatura en el intervalo de desde 20 a 160°C, siendo particularmente adecuadas las temperaturas en el intervalo de 60 a 100°C. En este último intervalo de temperaturas no se requiere trabajar a presión. Por lo tanto, el procedimiento de la invención puede ser efectuado a presión sustancialmente atmosférica. No obstante, también pueden emplearse presiones superiores a la atmosférica.

La suspensión acuosa puede estar en contacto con el gas que contiene oxígeno durante 1-10 minutos. Para este objeto, 1 parte en volumen de suspensión acuosa de hollín se pone en contacto con al menos 1 parte en volumen (a temperatura y presión estándar = TPE) de gas que contiene oxígeno. Esta cantidad de gas se selecciona de modo que sea mayor a medida que es más corto el tiempo de contacto, y también cuanto más baja sea la temperatura.

El contacto con gas que contiene oxígeno tiene lugar preferiblemente haciendo burbujear dicho gas a través de la suspensión. En este caso la suspensión está contenida en un recipiente, y en el caso de un procedi-



miento continuo la suspensión se hace pasar a través de éste recipiente. Un recipiente estrecho y alto favorece la mayor duración del tiempo de residencia del gas en el líquido. La suspensión acuosa de hollín derivada de un procedimiento de gasificación contiene hollín en una concentración de bajos tantos por ciento. La concentración de metales en una suspensión es, por ejemplo, de 300 ppm. La cantidad de oxígeno requerida para obtener el efecto pretendido de una mejor separación de los componentes formadores de cenizas del hollín es muy pequeña. La cantidad mínima citada de gas, por ejemplo de 1 m³ de aire (TPE) por m³ de suspensión, no está determinada por lo tanto por el consumo de oxígeno, sino más bien por el tiempo de contacto deseado y el área de la superficie de contacto entre el gas y el líquido. Asimismo, la cantidad mínima citada permite conseguir una intensidad deseada en el movimiento de la suspensión en el recipiente, que tiende a impedir la sedimentación de las partículas de hollín. Se ha comprobado que es favorable que el gas se introduzca a una velocidad lineal de 1-10 cm/sg. También es posible utilizar una columna provista de bandejas adecuadas para poner en contacto líquidos y gases. Son bandejas o platos adecuados los platos perforados y los platos o bandejas en rejilla.

También es posible efectuar el contacto con un gas que contiene oxígeno haciendo pasar la suspensión acuosa, juntamente con dicho gas, a través de una conducción, y separando la suspensión de la corriente gaseosa al final de la conducción. Con este último objeto puede emplearse un ciclón. En la conducción se forma una circu-

5

10

15

20

25

30

9.6.70

380167



lación en dos fases, lo que determina la intensidad deseada del contacto entre el gas y la suspensión.

5 Como la suspensión de hollín puede contener gases disueltos, tales como H_2 , CO , SH_2 , CNH , NH_3 , es deseable extraer sustancialmente dichos gases, aunque estén presentes en proporciones muy pequeñas, por arrastre antes de someter dicha suspensión al tratamiento con un gas que contiene oxígeno. El arrastre puede hacerse por medio de vapor de agua y/o dióxido de carbono. Lo más conveniente es que las temperaturas y presiones empleadas estén en el intervalo utilizado para el contacto subsiguiente con un gas que contiene oxígeno. Los gases extraídos de la suspensión acuosa pueden eliminarse en el aire, o ser tratados después como ya es sabido en la técnica, por ejemplo lavándolos o purificándolos con agua o flúidos adecuados. Cualquier cantidad de SH_2 o CNH que quede en la suspensión después del arrastre es convertida subsiguientemente en la operación de contacto.

10
15
20 Con respecto a la operación de aglomeración apropiada en la segunda zona, puede hacerse referencia, por ejemplo, a las Memorias descriptivas de las Patentes Británicas Nos. 846.219 y 1.024.475.

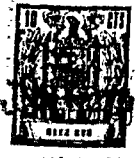
25 La invención será explicada ahora con más detalle por medio de los dibujos, en los que se muestran representaciones esquemáticas de realizaciones del procedimiento según la invención.

30 En la Figura 1, el número 1 representa un dispositivo de reacción en el que se introduce un material de alimentación que contiene hidrocarburos y/o carbono libre, a través de la entrada 2, y oxígeno o un gas que contiene



oxígeno a través de la entrada 3. Por la entrada 4 puede suministrarse vapor de agua. Las proporciones y las condiciones de reacción en el dispositivo 1 de reacción se escogen de tal modo que el material de alimentación sea convertido, hasta donde sea posible y por combustión incompleta, en un gas que contiene hidrógeno y monóxido de carbono. El gas que sale del dispositivo 1 de reacción contiene también hollín. En un cambiador 5 de calor, la corriente gaseosa 6 es puesta en contacto indirecto con una corriente de agua. 7. En un aparato 9 de contacto, la corriente gaseosa enfriada 8 es puesta en contacto directo con una corriente de agua 10. Esta operación da como resultado una corriente gaseosa 11 que ha sido desprovista de hollín, y una corriente de suspensión de hollín en agua, representada por 12.

La suspensión 12 se lleva a un recipiente 13. En dicho recipiente se introduce, por su parte inferior, una corriente 14 de gas que contiene oxígeno, por ejemplo una corriente de aire, y este gas burbujea a través de la suspensión en el recipiente 13, en una dirección ascendente. Por medio de una salida lateral se descarga la suspensión 15 tratada por aire, descargándose del recipiente la corriente gaseosa 16 por la parte superior del mismo. La suspensión 15 citada es introducida en un aparato 17 de aglomeración, que está provisto de un aparato 18 de agitación. Además, en el aparato 17 se introduce, por su parte inferior, una corriente 19 de sustancia auxiliar, por ejemplo gasoil. Del aparato 17 sale una corriente 20 que consta de agua y de aglomerados de hollín y gasoil. En un aparato 21 de separación, por ejemplo un tamiz o un ci-



5 clón, los aglomerados se separan del agua, lo que da como resultado una corriente 22 de aglomerados y una corriente 23 de agua. La corriente 23 de agua contiene las impurezas, principalmente compuestos metálicos, que han sido transportadas juntamente con la corriente gaseosa 6, y que por contacto con aire han sido puestas en un estado en que son humectadas menos fácilmente por la sustancia auxiliar. El agua recuperada en forma de corriente 23 puede ser usada nuevamente, opcionalmente después de un tratamiento posterior para recuperar los metales o compuestos metálicos contenidos en la misma, en el procedimiento descrito, por ej., para poner en contacto y/o enfriar los gases producidos en el dispositivo 1 de reacción.

15 El recipiente 13 puede estar provisto de platos o bandejas, tales como bandejas perforadas o de rejilla.

20 El diagrama de flujo de la Figura 1 puede modificarse por ejemplo por inclusión de un separador para extraer los gases disueltos en la suspensión acuosa de hollín. Lo más conveniente es insertar este separador entre el aparato 9 de contacto y el recipiente 13. En este separador, la suspensión 12 de hollín es sometida primero a un arrastre por medio de vapor de agua y/o dióxido de carbono, antes de ser introducida en el recipiente 13 citado. En otra modificación, la suspensión acuosa de hollín que se obtiene bajo presión es, en primer lugar, evaporada o puesta a la presión atmosférica instantáneamente en un recipiente de evaporación instantánea, quedando en libertad al mismo tiempo la mayor parte de los gases disueltos en la suspensión. Después, la suspensión 12 es tratada

380167



como se ha descrito anteriormente.

En la Figura 2, el número 24 representa un tubo largo, en uno de cuyos lados se introduce una corriente de una suspensión acuosa de hollín, representada por 25. Por el mismo lado se introduce también una corriente 26 de gas que contiene oxígeno, por ejemplo una corriente de aire. La corriente 25 de suspensión corresponde a la corriente 12 antes citada, y la corriente gaseosa 26 a la corriente gaseosa 14 antes citada. En el tubo 24 hay un flujo en dos fases, por ejemplo de suspensión con burbujas de gas. Durante el tiempo de residencia en el tubo 24 tiene lugar el contacto deseado entre la suspensión y el gas que contiene oxígeno. Al final del tubo hay un ciclón 27, en el que se efectúa la separación entre el gas y el líquido, lo que da como resultado una corriente gaseosa 28 y una corriente 29 de suspensión. La corriente gaseosa 28 corresponde a la corriente gaseosa 16 antes citada, y la corriente 29 de suspensión a la corriente 15 antes citada. La combinación del tubo 24 y el ciclón 27 realiza la misma función que el recipiente 13.

La presente invención es particularmente ventajosa en los casos en los que la fase que comprende hollín y sustancias auxiliares es, al menos parcialmente, reciclada al procedimiento de gasificación del que se deriva la suspensión acuosa de hollín; ya que impide una acumulación demasiado alta de metales en el material de alimentación que entra en el dispositivo de reacción.

EJEMPLO I

Un fuel residual que contenía vanadio en una



13 JUN

concentración de 60 ppm fué gasificado por combustión incompleta. Los gases de combustión producidos fueron lavados con agua para la extracción del hollín. La suspensión de hollín en agua así obtenida contenía 1'6 por ciento en peso de hollín. Cuando la suspensión de hollín citada fue tratada de la manera convencional, es decir sin ponerla en contacto con un gas que contiene oxígeno, para producir aglomerados y agua, se comprobó que, después del tratamiento el vanadio introducido juntamente con el material de alimentación estaba contenido en los aglomerados en la proporción de aproximadamente un 90%, y en el agua en una proporción de aproximadamente el 10%.

Se hizo pasar aire a través de parte de la anterior suspensión de hollín, durante 30 minutos a 40°C. La cantidad de aire fué de 1 m³ de aire (TPE) por m³ de suspensión de hollín. La suspensión así tratada se trató para producir aglomerados y agua. Se comprobó entonces que el vanadio introducido juntamente con el material de alimentación estaba contenido en los aglomerados en la proporción de aproximadamente un 30% y en el agua en la proporción de aproximadamente un 70%.

EJEMPLO II

Un fuel residual que contenía vanadio en una concentración de 88 ppm. fué gasificado por combustión incompleta, y los gases de combustión producidos fueron lavados con agua. La suspensión acuosa de hollín así obtenida contenía 0'8 por ciento en peso de hollín. Esta suspensión fué tratada de la forma convencional, es decir sin ponerla en contacto con un gas que contiene oxígeno, pa



13-JU

ra producir aglomerados y agua. Los aglomerados producidos fueron completamente absorbidos en el fuel para ser gasificados en forma de fragmentos minúsculos. Se comprobó que en la etapa del tratamiento en la que se alcanzó un equilibrio completo, la concentración de vanadio en el material de alimentación del dispositivo de reacción había aumentado a 382 ppm. En el estado de equilibrio, la concentración de vanadio en los aglomerados llegó a 1720 ppm. Por consiguiente, se alcanzó aquí un factor de acumulación de vanadio de 4'3. (El factor de acumulación se define por el cociente

5
10

$$\frac{\text{ceniza en el mat. de alimentac. del dispositivo de reacción}}{\text{ceniza en el mat. de alimentac. fresco}}$$

En condiciones de recirculación completa de hollín, el factor de acumulación depende de la extracción de vanadio por el agua.

15

En un experimento con un fuel residual que contenía vanadio en una concentración de 70 ppm, la suspensión acuosa de hollín obtenida fué sometida primero a un arrastre con vapor de agua a presión sustancialmente atmosférica. Después, la suspensión sometida a arrastre fué tratada con aire, y después tratada para producir aglomerados y agua. Con un tiempo de contacto de aproximadamente 3 minutos, se aplicaron 200 m³ (TPE) de aire a 9 m³ de suspensión a 90°C. Los aglomerados producidos fueron igualmente absorbidos por completo en el fuel. Se comprobó que en la etapa del procedimiento en la que se alcanzó un completo equilibrio, la concentración de vanadio en el material de alimentación del dispositivo de reacción había aumentado a 180 ppm. Esto quiere decir que en este

20
25
30

13



caso se alcanzó un factor de acumulación de vanadio de 2'6. La concentración de vanadio en los aglomerados llegó a 960 ppm.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la separación de componentes que forman cenizas de una suspensión acuosa de hollín derivada de un procedimiento de gasificación en el que son gasificados hidrocarburos y/o carbono libre, y los gases así producidos son puestos en contacto con agua, procedimiento en el que la suspensión acuosa es
15 puesta en contacto íntimo, en una primera zona, con un gas que contiene oxígeno, después la suspensión acuosa de hollín es separada de dicho gas y conducida a través de una segunda zona, juntamente con al menos una sustancia auxiliar capaz de absorber partículas de hollín, y en dicha zona la suspensión citada se mantiene en movimiento turbu-
20 lento, y finalmente es separada una fase que comprende hollín y sustancia auxiliar de una fase acuosa enriquecida en componentes formadores de cenizas.

9.5.70

380167



2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que es aire, o aire enriquecido en oxígeno, el gas que contiene oxígeno.

5

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la suspensión acuosa de hollín es puesta en contacto con el gas que contiene oxígeno a una temperatura en el intervalo de desde 20 a 160°C.

10

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la temperatura está en el intervalo de desde 60 a 100°C.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la suspensión acuosa es puesta en contacto con el gas que contiene oxígeno durante 1-10 minutos.

15

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que se pone en contacto 1 parte en volumen de suspensión acuosa de hollín con al menos 1 parte en volumen (a temperatura y presión estándar) de gas que contiene oxígeno.

20

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el gas que contiene oxígeno es hecho burbujear a través de la suspensión acuosa.

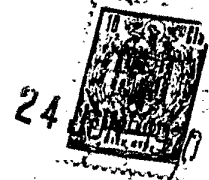
25

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que se hace uso de una columna provista de bandejas o platos adecuados para poner en contacto líquidos y gases.

30

9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el gas que contiene oxígeno y la suspensión acuosa son hechos pasar conjuntamente a través de una conducción, y la suspensión y el gas son

9.6.70



separados al final de dicha conducción.

5

10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la suspensión acuosa, antes de ser puesta en contacto con un gas que contiene oxígeno, es sometida a arrastre con vapor de agua y/o dióxido de carbono.

10

11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión acuosa obtenida después de poner en contacto con agua los gases producidos, es puesta instantáneamente a sustancialmente la presión atmosférica.

15

12.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase que comprende hollín y sustancia auxiliar es reciclada, al menos parcialmente, al procedimiento de gasificación del que se deriva la suspensión acuosa de hollín.

20

13.- Un procedimiento para la separación de componentes que forman cenizas de una suspensión acuosa de hollín.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

25

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

Madrid, 24 JUN. 1970

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.

19.6.70

BLG/.

380167

380167 13

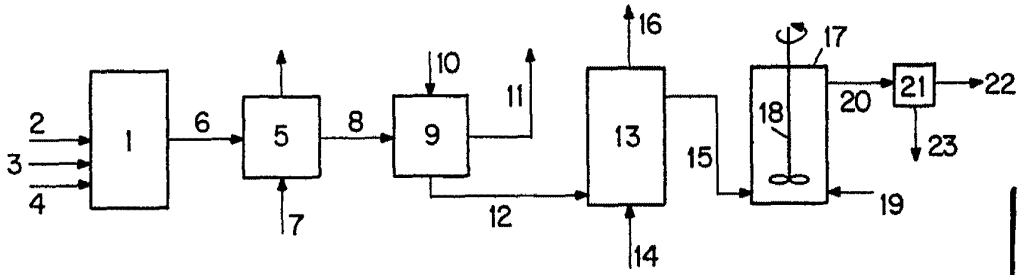


FIG. 1

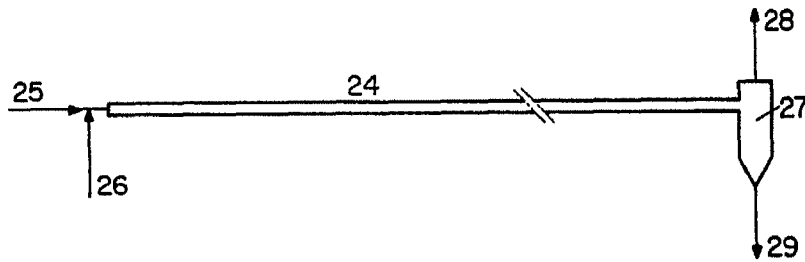


FIG. 2

Alberto
Per Poder.