

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11	NUMERO	464579	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	29 NOV. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 54 235.8	30-11-1976	ALEMANIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C00C/B01D/B01S	
54 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento de obtención de un adsorbente para la purificación de materias gaseosas y líquidas.		
71 SOLICITANTE (S)		
VEBA-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. (Sociedad alemana).		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
4660 GELSENKIRCHEN-BUER (ALEMANIA FEDERAL).		
72 INVENTOR (ES)		
1) Günter DEININGER. 2) Werner SOYEZ. (ambos de nacionalidad alemana).		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.		

1 El invento se refiere a un procedimiento de obtención de un
adsorbente para la purificación de materias gaseosas y lí-
quidas a partir del hollín, resultante en la gasificación,
respectivamente en la combustión previa parcial, de combus-
5 tibles líquidos y sólidos y separable en forma de gránulos
de hollín.

En la gasificación combustión parcial de combustibles se
produce hollín que, condicionado por el procedimiento, se
extrae por lavado con agua desde la corriente de gas. El
10 hollín, presente entonces en el agua de hollín como suspen-
sión duradera, puede poseer una gran superficie específica
y presentar las típicas propiedades del carbón activo.
Una obtención de carbón activo en base de hollín, sin car-
bargo, no se había efectuado en gran volumen por las siguientes
15 razones:

1. La concentración del hollín, dividido finísimamente, que
no está presente en el agua de hollín, importa sólo aproxima-
20 damente 1% de peso. Una obtención del hollín por vía di-
recta (filtración) es costosa. La extracción y desecación
de la torta de filtro con una proporción de agua de 80 has-
ta 95% de peso trae consigo otros problemas.

2. No es posible conducir una instalación de gasificación,
de modo que se garantice una calidad constante del produc-
to derivado hollín. Subsiguientes medidas estabilizadoras
de calidad (procedimientos de activación) no pueden aplicar-
25 se, ya que el hollín, después de la desecación, está pre-
sente en forma de polvo suelto.

1 Como la obtención de hollín por vía directa hasta ahora
era poco interesante económicamente, para la eliminación
necesaria del hollín desde el agua de circulación de -
hollín se recorrieron dos caminos, según los cuales o
bien directamente o a través de un lavado de bencina -
5 anteconectado se enlazaba el hollín al aceite y como -
terrones de hollín y aceite o gránulos de hollín se ex-
traía y se quemaba.
Después de poner en contacto el hollín con el aceite,
respectivamente con el residuo, están destruidas las -
10 propiedades del carbón activo del hollín por revesti-
miento de la superficie libre. Una regeneración -como
es conocido de ensayos en carbón activo cargado de acei-
te- no es posible o sólo lo es en un volumen reducido.
15 Por ello tenía que excluirse la posibilidad de obtener,
a partir de gránulos, una materia prima de carbón acti-
vo aprovechable.
El invento tuvo como base al problema de aprovechar -
los gránulos de hollín, resultantes de modo directo y
20 económico.
Las investigaciones efectuadas dieron por resultado que
los gránulos pueden descomponerse de una manera sorpren-
dentemente sencilla en dos materias de valor -gránulos
residuales y aceite-. El hollín, entonces presente en
25 forma de gránulos,- (gránulo residual) ofrece, compara-
do con el hollín obtenido por vía directa, considerables
ventajas. Mientras que el hollín filtrado resulta con
80 hasta 85% de contenido de agua, poseen los gránulos
residuales una proporción de agua de sólo un máximo de
30

1
5
10
15
20
25
30

30% de peso. Como los gránulos residuales son susceptibles de ser amontonados, no ofrece dificultades la extracción, el almacenaje y el transporte. Por razón de la porosidad puede realizarse sin problemas una desecación -en el caso de que fuera necesaria. Por la estructura abierta de los poros de los gránulos residuales -son especialmente adecuados para campos de aplicación especiales, así como para posteriores medidas de mejoramiento.

Sorprendentemente los mismos ya poseen una superficie específica de hasta 600 m²/g., por lo que pueden emplearse directamente como adsorbente. Además, estos gránulos residuales -en contraposición al hollín filtrado- son accesibles a subsiguientes medidas mejoradoras de la calidad (activación). Los resultados de ensayo demostraron que, por medidas usuales de activación, pueden alcanzarse o sobrepasarse los datos característicos esenciales de los tipos de carbón activo comerciales (superficie específica, capacidad de adsorción).

Según el presente invento, aquí, a través de un camino desusado, puede recuperarse un producto cuyas especificaciones sobrepasan claramente aquellas del hollín obtenido por vía directa. Además, con la solución de técnica de procedimiento, aquí propuesta, pueden eludirse de modo sencillo y ventajoso una gran cantidad de dificultades de los procedimientos de obtención de hollín hasta ahora usuales.

El objeto del invento, es por lo tanto, un procedimien-

1 to para la obtención de un adsorbente, que consiste en
gránulos de hollín, que se producen en la eliminación
del hollín/agua-de-hollín, resultante por la gasifica-
ción parcial/combustión parcial de aceites y residuos -
conteniendo aceite o extractos de carbón, pizarra o -
5 arena, mediante aglomerización con aceite y seguidamen-
te se separan de nuevo del aceite.
El objeto del invento es además un procedimiento para -
la obtención de un adsorbente, que se caracteriza porque
hollín/agua-de-hollín, que se produce en la combustión
10 parcial-gasificación de residuos, resultantes en las -
refinerías o plantas petroquímicas de aceites/contenien-
do aceites, respectivamente extractos de carbón, pizarra
y arena, se aglomera con aceite, formando gránulos de
15 hollín, y los gránulos de hollín seguidamente se separan
de la porción de aceites.
La separación de las porciones de aceites puede efectuar
se por extracción, destilación, tratamiento térmico, -
así como por combinación de estas posibilidades de pro-
20 cedimiento detalladas.
Como disolvente para la extracción entran en considera-
ción hidrocarburos alifáticos, aromáticos o isocíclicos,
por lo menos con 4 átomos de carbono. Es especialmente
adecuada la bencina ligera.
25 Después de la extracción, los gránulos residuales para
la recuperación del disolvente, se someten a una deseca-
ción a temperatura de 300 a 1100°C. Si el tratamiento
térmico se efectúa a temperaturas superiores a 450°C
entonces se efectúa un fraccionamiento de las porciones
30

1 de aceite todavía adheridas, por lo que resulta un aumento de la superficie específica con simultánea mejora de la estructura de los poros en los gránulos residuales. Finalmente puede ejecutarse también una activación de los gránulos residuales -eventualmente por compresión o elaboración en granulado- a temperaturas desde 800 a 1100°C por adición CO, CO₂ y H₂O.

5 El procedimiento según el presente invento se ilustrará por los siguientes ejemplos:

10 Ejemplo 1:

15 El hollín resultante en una gasificación de aceite pesado se elimina por lavado con agua desde la corriente de gas. Para la eliminación del hollín después se devuelve el agua de hollín con residuos de la parte superior, aglomerándose el hollín con el aceite y extrayéndose en forma de gránulos. Estos gránulos se extraen en un extractor, que trabaja continuamente (extractor de banda de bastidor) con una bencina ligera (posición de ebullición de 80 hasta 100°C). Si se aplican tres partes de peso de disolvente a una parte de peso de gránulos, entonces es suficiente una extracción de tres grados para hacer descender el contenido de aceite residual en los gránulos hasta 4,5% de peso. Los productos mixtos, que salen fluyendo, se separan destilativamente en disolvente y aceite. El disolvente se vuelve a conducir a la extracción, el aceite puede emplearse renovadamente para la formación de gránulos o puede entregarse para ulterior elaboración. Los gránulos residuales, cargados de disolvente, después de la extracción se ca-

20

25

30

1 lientan en un tostador. En ello se expulsan los restos
del disolvente todavía adheridos. Después de la elimina-
ción del disolvente, los gránulos residuales, en depen-
5 dencia de los parámetros de extracción previamente dados
presentan una superficie específica de 250 hasta 360m²
/g. El contenido de ceniza de los gránulos residuales-
-en comparación con porciones de ceniza de carbones ac-
tivos técnicos, usuales en el mercado-es muy bajo (alre-
dador de 1,6% de peso requerido a los gránulos residua-
les desecados).

10 Si se ejecuta el tostado a temperaturas superiores a -
450°C, entonces se fraccionan las porciones de aceite
adheridas de los gránulos residuales. Con la condensa-
ción de las mezclas residuales, se ejecuta de modo prác-
15 tico cuantitativamente la recuperación del disolvente
residual, así como del aceite empleado parcialmente en
forma de sus productos de fraccionamiento. La masa de
gránulos se reduce por el tostado aproximadamente por
22 hasta 28% de peso y aumenta la superficie especifi-
20 ca a 600 m² /g. El adsorbente extraído después del tos-
tado está libre de agua y puede almacenarse y transpor-
tarse sin problemas.

25 Los gránulos residuales tostados pueden emplearse direc-
tamente como un adsorbente de buen precio o puede elabo-
rarse por subsiguiente activación para obtener carbón
activo de elevado valor. Como demuestran los resultados
presentes respecto a ello, por activación con CO₂ a 900
y 950°C pueden prepararse activados cuyas superficies -
30 específicas importan desde 1000 a 1.300 m² /g. Estos -

1
5
10
15
20
25
30

valores son típicos para las superficies específicas de carbones activos de alto valor técnico. Los correspondientes factores de azul de metileno, que representan una medida para el rendimiento específico de decoloración de carbones activos, dieron por resultado valores típicos entre 18 y 24 ml. de solución de azul de metileno (0,15%)/100 mg. carbón activo y por ello están situados claramente por encima de los valores de los tipos de carbón activo (técnicos) comparables (10 hasta 14).

Ejemplo 2:

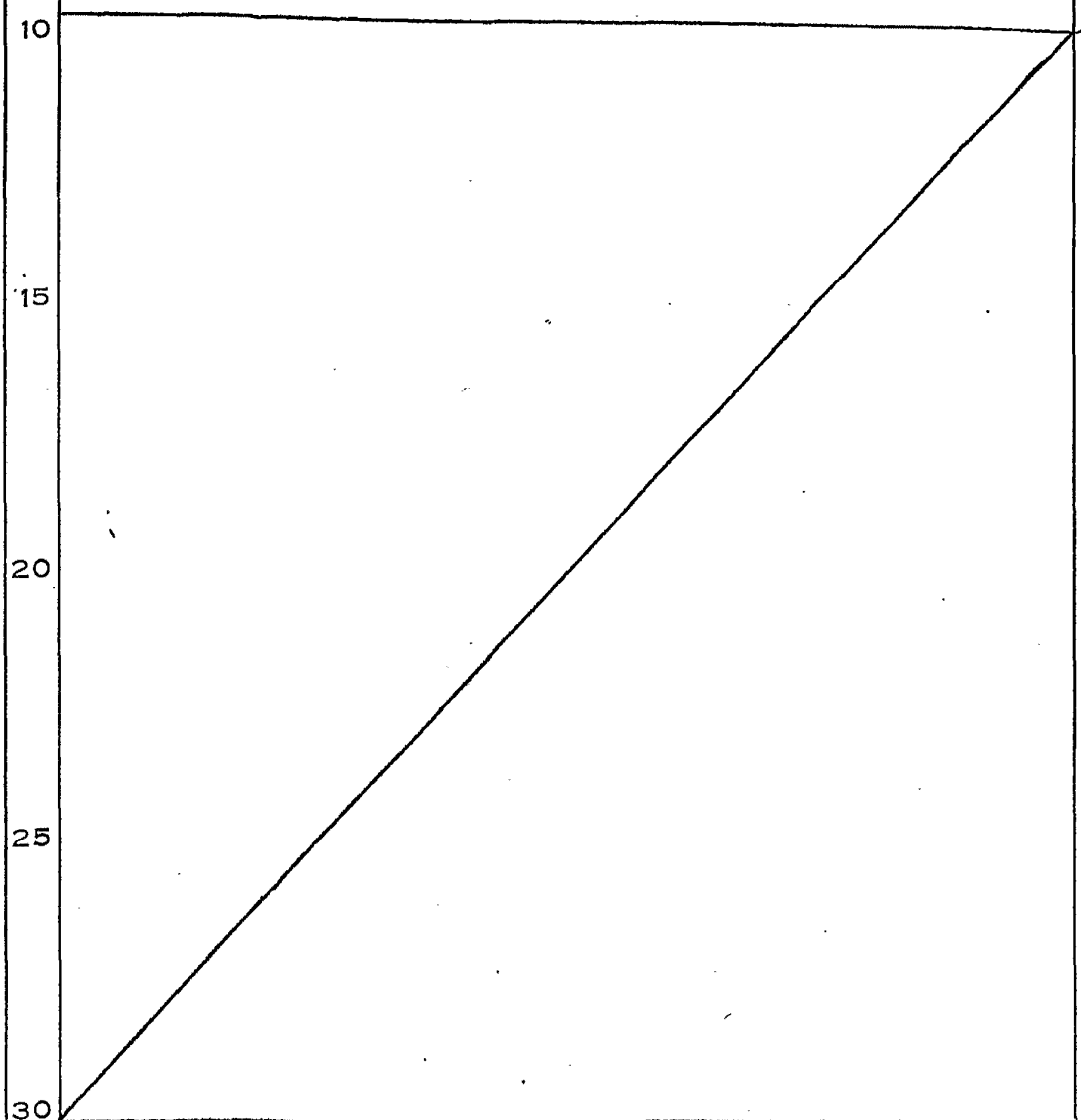
Gránulos de hollín; después de un almacenaje intermedio, para la eliminación de gotitas de agua todavía adheridas, se extrajeron en un extractor de Soxhlet con corte de C₆. El tiempo de extracción importó aproximadamente 1h, excluyendo el tiempo de iniciación y de terminación de los extractores de Soxhlet. Después de la extracción, para el equilibrado se expulsaron restos todavía adheridos de disolvente en condiciones protectoras. Como resultado el balance las porciones extraíbles de aceite de los gránulos, se habían extraído hasta - 98% de peso.

Después de la expulsión del disolvente residual, los gránulos residuales se secaron a 500°C en corriente de N₂. La pérdida de peso de los gránulos residuales por pirolisis de las porciones de aceite residual importó 23% de peso. Los gránulos residuales presentes después del tostado tuvieron una proporción de cenizas de 2,2% de peso y una superficie específica de 620 m²/g.

Otra prueba de los gránulos extraídos se activó a 950°C

1 en un tubo de cuarzo con CO_2 (20 l/h). El tiempo de ac-
tivación importó 30 minutos. En una combustión de 55%
de peso se consiguió una superficie específica (BET) de
1120 m^2/g . El ensayo de azul de metileno dió por resul-
5 tado para esta prueba un valor de 21 ml. de solución -
de azul de metileno (al 0,15%) por ciento mg. de pesa-
da unitaria.

La presente patente de invención recaerá sobre las si-
10 guientes reivindicaciones.



REIVINDICACIONES

1 - Procedimiento de obtención de un adsorbente para la purificación de materias gaseosas y líquidas, caracterizado porque halla; procedimiento de agua de halla; que resulta - en la combustión parcial/quilificación parcial de combustibles líquidos y/o sólidos; se aglomeran con aceites/grasas/ceras; respectivamente con sus residuos; mediante formación de - gránulos de halla y los gránulos de halla seguidamente se separan del medio de aglomeración.

2 - Procedimiento según la reivindicación 1; caracterizado porque la separación del medio aglomerador se efectúa por extracción con disolvente.

3 - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2; caracterizado porque la separación del medio aglomerador se efectúa por destilación seca; eventualmente después de previa extracción de medio disolvente.

4 - Procedimiento de obtención de un adsorbente para la purificación de materias gaseosas y líquidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de nueve hojas de texto foliadas y accíptas a síquino por una sola de sus caras.
Hecho, a 29 de Noviembre de 1977.

CARLOS ROEB
R. P.

Fco.: Alfonso Sánchez