

ESTUDIOS SOBRE LOS CARBONES DE LA SOCIEDAD DURO-FELGUERA

Por iniciativa del Sr. Director Ingeniero, Antonio Lucio Villegas de la Sociedad Duro-Felguera hemos procedido en el Instituto del Carbón de la Universidad de Oviedo y durante los meses de Abril, Mayo y Junio de 1939, al estudio e investigación de ocho muestras de carbones, procedentes de los yacimientos de aquella Sociedad, llamados Mosquitera, Modesta y Fondón con el fin de obtener datos relacionados con

el aprovechamiento de los mismos en los procesos de obtención de combustibles líquidos con los recursos nacionales.

Análisis inmediato y elemental

Muestra núm.	PROCEDENCIA	Humedad por 100	Sobre m. seca		Sobre m. pura	
			Cenizas por 100	Mat. vol. por 100	Carbono por 100	Hidrógeno por 100
1	Mosquitera, lavado . . .	3,17	9,75	35,2	77,92	5,04
2	Mosquitera, capas Venta a Inglesa.. . . .	2,82	5,30	36,9	81,69	5,32
3	Mosquitera, capas Estefania a Fuentes. . .	2,27	8,04	37,8	78,78	5,01
4	Modesta, lavado.	3,44	9,03	34,3	81,70	5,26
5	Fondón, capas San Luis a Falsa.	3,08	5,01	34,8		
6	Fondón, capas Perico a Serradero. . . .	3,91	5,03	35,2		
7	Fondón, capas Escribana a Gascue. . .	4,90	11,58	33,5		
8	Fondón, capas Generales 1. ^a y 2. ^a	2,95	6,75	34,2		

FORMAS DEL AZUFRE

El conocimiento de la naturaleza y distribución de las formas del azufre así como también de los compuestos minerales que producen las cenizas en un carbón, es un tema importante en los procesos de lavado del carbón para su ulterior utilización en la destilación o hidrogenación.

Las tres formas de azufre conocidas en los carbones son:

—Azufre combinado con el hierro como piritita o marcasi-ta (azufre pirítico).

—Azufre combinado con la sustancia orgánica (azufre orgánico).

—Azufre en forma de sulfatos de calcio y de hierro (azufre sulfato).

El análisis de las clases de azufre en las muestras 1 a 6, así como las cantidades de azufre fijo en el semi-cok y el volátil, se recogen en el siguiente cuadro:

Porcentajes calculados sobre muestra seca

Muestra núm.	TOTAL	ORGA- NICO	Pirítico	Sulfato	Volatil	Fijo en el semi-cok por 100	Volatil por 100 del S total
1	1,22	0,45	0,75	0,04	0,39	0,83	31,9
2	1,31	0,33	0,93	0,05	0,39	0,92	29,7
3	1,48	1,16	0,28	0,04	0,55	0,93	37,1
4	1,64	0,55	1,02	0,07	0,66	0,98	40,2
5	1,77	0,99	0,78	indicios			
6	0,80	0,71	0,07	0,02			

La muestra número 1 fué también fraccionada con líquidos densos para determinar la distribución del azufre en las fracciones de diferente peso específico.

La fracción que flota en una mezcla de xilol y tetracloruro de carbono de densidad 1,30 contiene 0,93 % de azufre total y 0,18 % de azufre pirítico. La muestra estaba molida a menos de 100 mallas.

La parte de carbón que se hunde en un líquido de densidad 1,6 (tetracloruro de carbono de 1,585) contiene 9,07 % de azufre total y 8,23 % de azufre pirítico, señalando como es lógico un aumento de la piritita al aumentar el peso específico y las cenizas de cada fracción e indicando también como por una pulverización a menos de 100 mallas es posible obtener una importante eliminación del azufre en el lavado.

Para completar el conocimiento de estos carbones y de los elementos químicos, nitrógeno, azufre y oxígeno que deben ser eliminados durante la hidrogenación, se procede ahora al estudio de su reacción con el hidrógeno.

CURVAS DE LAVADO

Las curvas de distribución de porcentajes en peso de carbón en función de las cenizas o de las densidades, dan una idea de la dificultad relativa de una separación para una determinada densidad, entre carbón puro y estéril o pizarra.

Aunque estas indicaciones están basadas en los datos de flotación con líquidos de densidad creciente y no consideran otros factores tales como la relación entre los tamaños de los granos, la forma de las partículas, tipo de aparato para el lavado, etc., dan sin embargo una indicación de la dificultad de separación en un problema de lavado.

La dificultad de una separación reside y depende primeramente de la cantidad de materia situada cerca de la densidad a la que debe hacerse la separación entre carbón y pizarra. O sea, si debe hacerse la separación a la densidad de 1,50, la cantidad con densidad entre 1,40 y 1,60 es la que determina la buena o mala diferenciación y separación entre el carbón y la pizarra.

Han sido descriptos un cierto número de métodos en la literatura para la interpretación de los datos de separación densimétrica (float and sink) obtenidos en el Laboratorio. El más sencillo, compara las proporciones de carbón con diferente peso específico obtenidas con líquidos densos.

Whitemore del Bureau of Mines, Washington, compara las curvas $\pm 0,10$ de pesos específicos deducida de los pesos acumulados o rendimientos en porcentajes en función de las densidades.

Las curvas de cenizas acumuladas en función de los porcentajes en peso de carbón indican el rendimiento máximo posible obtenido por lavado con el tamaño de grano utilizado en el ensayo. Representa por tanto un rendimiento teórico en el lavado y sirve para determinar la eficacia verdadera de un lavadero.

Los ensayos de flotación con líquidos densos en las mues-

tras número 2 Capa Venta a Inglesa y 3 capas Estefanía a Fuentes han dado los siguientes resultados:

Densidad Carbón núm. 2	Peso por 100	Molido a 100 mallas. Calc. m. seca		
		Cenizas por 100	Peso acumulado por 100	Cenizas acumu- ladas por 100
— 1,30	80,6	3,16	80,6	3,16
1,30 — 1,60	2,0	13,07	82,6	3,38
1,60	17,4	13,10	100	5,07
Total.....	100	5,45		
Carbón núm. 3				
— 1,30	71,0	3,58	71,0	3,58
1,30 — 1,60	10,3	4,05	81,3	3,63
1,60	18,7	28,5	100	8,30
	100	8,04		

La representación gráfica de estos datos permite ver que del carbón M. número 2 es posible obtener para hidrogenación u otro uso un 80 por %, de carbón con 3,0 % de cenizas y del carbón M. número 3 un 80 % con 3,6 % de cenizas.

La repetición de estos ensayos con distintos tamaños permite conocer la mayor o menor influencia de las dimensiones sobre la purificación del carbón, en relación a la obtención de un producto lo más puro posible, para que una planta de hidrogenación pueda tratar así el máximo rendimiento de materia orgánica susceptible de producir petróleo.

La flotación en tetracloruro de carbono de las muestras números 1, 2, 3 y 4 han dado los siguientes datos:

Núm.	Flota en Cl_4C		Hunde en Cl_4C	
	Rend.	Cenizas por 100	Rend.	Cenizas por 100
1	82,8	7,65	17,2	11,14
2	80,6	3,40	19,4	13,10
3	81,3	3,64	18,7	17,14
4	87,7	6,37	12,3	31,84

PLASTICIDAD, HINCHAMIENTO Y DESGASIFICACION DEL CARBON

En Europa la expresión de «carbón de cok» se aplica particularmente a hullas con 87 % de carbono y 5 % de hidrógeno y 24 % aproximadamente de materias volátiles, que dan coques duros.

Se obtiene sin embargo cok de alto horno con hullas cuyo porcentaje en carbono varía de 81 a 91 %, y 5,5 máximo a 4,5 % mínimo de hidrógeno.

Las hullas de cok con 87 % de carbono dan la calidad superior de cok en Durham, Westfalia, Bélgica, Francia y Holanda pero en otras regiones, La Sarre, Alta Silesia y Derbyshire, Inglaterra y Occidente de Estados Unidos se utilizan hullas con menos de 87 % de carbono mientras que en Sonnenschein, Ruhr, Westfalia se emplean hullas con 89,6 % de C y 4,3 % de hidrógeno, en Pocahontas, Estados Unidos hullas con 90,9 % de C y 4,4 % de hidrógeno

Pero por la pequeña contracción, debido a la pobreza en materias volátiles perjudican a las paredes de los hornos al descargar el cok y deben utilizarse mezcladas a otras hullas.

Análisis de hullas para la obtención de cok

	Carbono	Hidrógeno	Mat. Vol.	AUTORES
Francia.....	87,3	5,1	31	E. Audibert
Ruhr Westfalia.....	86,8	5,1	23	H. Bunte
Durham.....	87,0	5,0	30	R. A. Mott y R. Wheler
Donetz, Rusia.....	87,0	4,9	23	Ramzin
U. S. A. East.....	86,1	5,3	33	H. C. Porter
U. S. A. West.....	82,1	5,6	39	H. C. Porter
Japón.....	84,6	5,9		T. Shimmura
Yorkshire, Inglaterra..	84,0	5,4	36	R. A. Mott y R. Wheler
Sarre.....	82,4	5,6	32	H. Bunte
Alta Silesia.....	81,8	5,1	29	H. Bunte
Transvaal.....	82,6	5,1	30	H. Scholtz y R. Wheler

La elección de hullas de cok es un problema en todos los países, pues si bien los hornos de cok modernos de cocción rápida ya no exigen una calidad de hulla estrechamente limitada y la banda de carbones utilizables se extiende cada vez más, por otro lado los carbones de cok del tipo primitivo son también cada vez más escasos, lo que obliga a la preparación de mezclas apropiadas de carbones.

Hasta hace pocos años la elección de hullas solo tenía por guía ensayos empíricos, sin correlación estrecha con los fenómenos de carbonización en los hornos, tal como el ensayo Campredón.

En la formación de un cok o semi-cok interesan una serie de fenómenos, ahora estudiados por ensayos de plasticidad, hinchamiento y desgasificación a saber:

—Fusión completa y sin hinchamiento visible que condiciona la dureza y homogeneidad del cok que debe estar bien fundido.

—Aglutinación total de las partículas inertes de pizarra existentes en la mezcla y que condicionan la fragilidad y resistencia a la abrasión medida por el «Shatter» test o el ensayo en el cilindro giratorio. Por esto las partes infusibles deben estar finamente molidas.

—Fisuración moderada y no demasiado diseminada, en el cok ya solidificado, que condiciona la distribución por tamaños y la resistencia mecánica del cok.

—Contracción suficiente una vez solidificada la masa para permitir un fácil deshornado.

Los carbones aquí estudiados, por su bajo contenido en carbono elemental, deben presentar una pequeña dilatación al carbonizarse.

A mayor hinchamiento, corresponde una excesiva fracturación, debido a la pérdida de gran cantidad de materias volátiles después que la estructura rígida del cok ha sido ya formada. De aquí el interés del conocimiento del proceso de desgasificación en función de la temperatura.

Los mejores cokes metalúrgicos resultan de carbones con

fuerte poder de hinchamiento y bajo porcentaje en materias volátiles. Los carbones de cok típicos de 85 % de carbono y 5 % de hidrógeno se dilatan fuertemente durante su carbonización. En las condiciones de la fabricación del cok o semicok con el impedimento de la dilatación se desarrolla una presión considerable en el interior del horno y las partículas del carbón se aglomeran y forman una masa dura y densa. Con las hullas de débil dilatación o hinchamiento y una proporción de carbono, como las aquí estudiadas de 82 % o menos de carbono, puede ser necesario, para obtener un semicok duro, comprimir la carga mediante el empleo de retortas verticales estrechas y de gran altura a cualquier otro tipo de horno de destilación.

Este hecho fué confirmado después de las destilaciones en el horno giratorio de F. Fischer, en las que el carbón pudiendo dilatarse libremente en todas direcciones, ha dado un semicok menos duro y coherente que el ensayo en la retorta de aluminio de aquel investigador, en la que el hinchamiento solo puede efectuarse en una sola dirección.

La fisuración se explica por la contracción que provoca el escape de materias volátiles posteriormente a la solidificación, análogamente a la disminución de volumen que sufren los productos cerámicos durante el secado y cocción. Y la fisuración siguiendo líneas normales a los planos o superficies isotérmicas tienden en principio a ser más frecuentes cuanto mayor es la proporción de materias volátiles perdidas después de la solidificación.

Interesa por esto conocer el punto de ablandamiento, punto de fusión y de solidificación de los carbones de Mosquitera, Modesta y Fondón.

El carbón M. número 2 Mosquitera, capas Venta del Niño a Inglesa contiene una vez solidificado su semicok a la temperatura de 460°C 8,8 % de materias volátiles o sea 37,1 M. V. originales y 28,3 % M. V. perdidas ya a 460°C. Existen carbones de 33 % de materias volátiles que a la temperatura de solidificación no han perdido más de 1 % de mat. vol. y su «índice de fisuración» medible por el porcentaje de mate-

rias volátiles residuales a la temperatura de solidificación es por lo tanto elevadísimo.

En el carbón M. número 2 la cantidad de materias volátiles residuales es pequeña y no debe existir por tanto gran tendencia a la fisuración y el semi-cok que se obtenga no presentará desintegración en tamaños pequeños de un modo abundante.

Por el contrario el carbón M. número 4 lavado de Modesta, como ya se deduce de la curva de gases desprendidos en función de la temperatura y plasticidad, pierde la parte más importante de gases una vez iniciada la solidificación. El semi-cok ya formado a 400°C tiene de materias volátiles residuales 14,9 % y la tendencia a la fisuración ha de ser mayor que en el carbón M. número 2 de Mosquitera. (Pérdida de materias volátiles totales por calentamiento una hora a 400°C en corriente de nitrógeno).

Por otro lado el cok de este carbón M. número 4 presentará una mayor contracción que la M. número 2 y su descarga ofrecerá menos dificultades.

La resistencia del semi-cok dependerá no solo de la fisuración, sino además de su propia resistencia mecánica, que a su vez está condicionada por el hinchamiento. Se suelen clasificar los semi-cokes desde el punto de vista de su resistencia en tres categorías:

1.º Los más resistentes resultan de una fusión con hinchamiento total entre 10 a 40 % en volumen.

2.º Los de resistencia intermedia resultantes de una fusión seguida de un hinchamiento superior al 40 %: la resistencia disminuye en igualdad de condiciones con hinchamientos crecientes superiores al 40 %.

3.º Débil resistencia originada en carbones que apenas han hinchado.

Para el estudio de la fusión de las hullas, el dilatómetro de MM. Audibert y Delmas, es un método de gran sensibilidad. El hinchamiento de los carbones durante su destilación ha sido estudiado intensamente en los últimos años, por su interés científico y por su importancia industrial en relación

con los hornos de cok estrechos y de gran altura. Mediante los ensayos en el dilatómetro puede aclararse completamente la utilización de una hulla para la destilación.

Se han ensayado los carbones de Mosquitera, Modesta y Fondón en el dilatómetro Audibert y Delmas, siguiendo una ley de calefacción próxima a la conseguida en los hornos anchos que es próxima a $1.^{\circ}\text{C}$ por minuto o según la de hornos estrechos que es de $2.^{\circ}\text{C}$ por minuto.

La figura 1.^a recoge la variación de longitud sufrida por una carga del carbón M. número 1 Mosquitera lavado, expresada en porcentajes de la longitud original de aquella carga sin comprimir.

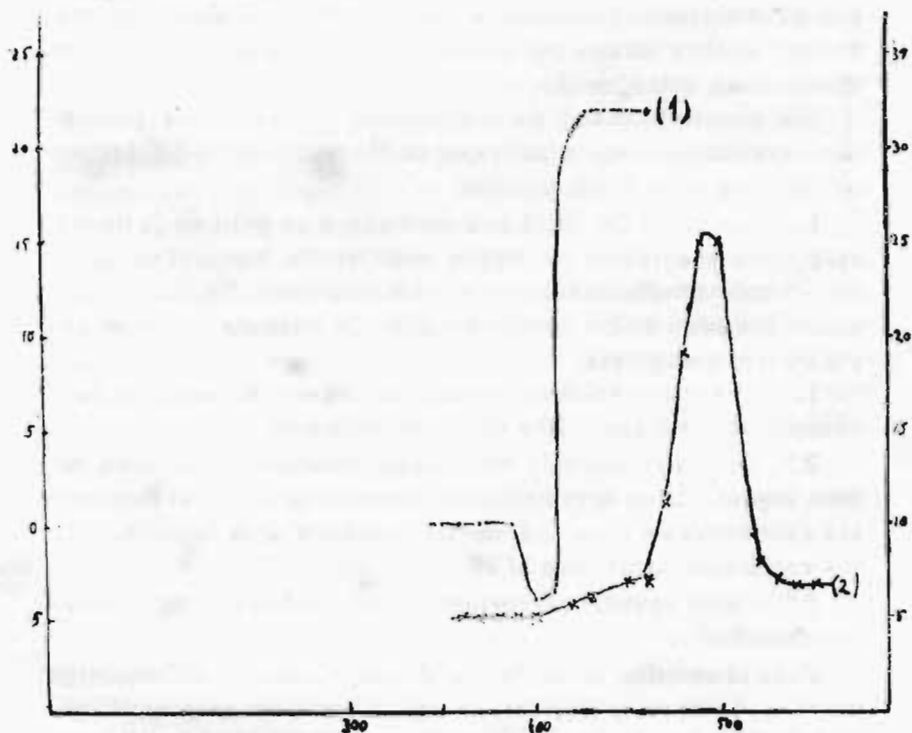


Fig 1. Plasticidad (curva 1; escala derecha: presión cm. de agua contra temp. ° C) y dilatación (curva 2, escala izquierda en porcentajes)

Después de un comienzo de fusión hacia los 440-450°C que determina una reducción de tamaño de la carga, viene una rápida dilatación que cesa a la temperatura de 480°C. La temperatura de máxima plasticidad o solidificación coincide aproximadamente con la temperatura de máxima dilatación determinadas ambas en distintos ensayos.

En otros ensayos con los carbones M. números 2, 3, 5 y 6, han señalado unas dilataciones del mismo orden que la muestra número 1 y con una ligera tendencia hacia mayores dilataciones en las muestras números 5 y 6 que del 10 % pasan al 12 %.

Estos hechos se hallan confirmados por el aspecto de los semi-cokes resultantes en los ensayos de destilación en la retorta de aluminio de F. Fischer.

Todos ellos presentan un hinchamiento pequeño, están bien fundidos, con poros finos, duros y fisurados en 2 o 4 direcciones.

Los carbones M. números 5, 6, 7 y 8 presentan como la M. número 4 Modesta, figura 2.^a una gasificación intensa du-

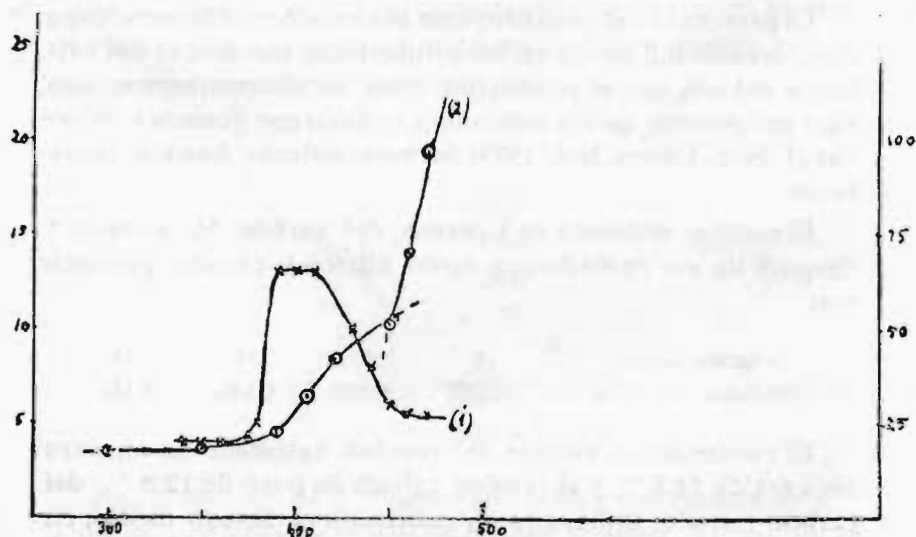


Fig. 2. Plasticidad (curva 1 presión cm. de agua, contra temp. ° C) y desprendimiento gaseoso cc. (curva 2, escala izquierda)

rante el segundo período de plasticidad o sea cuando ya la mayor parte del carbón en fusión está ya solidificado. Esto determina una mayor fisuración y contracción, sin que los ensayos de Laboratorio puedan precisar la mayor o menor influencia de este hecho en la producción de tamaños pequeños en los trozos de semi-cok. Solo pueden indicar una importante ventaja: la descarga del semi-cok no será difícil desde las retortas, debido a la contracción que sufre la torta.

Y con arreglo a la clasificación anterior, que relaciona el hinchamiento y la dureza, puede afirmarse que suministrarán un producto de destilación, duro.

El rango de plasticidad para los carbones M. número 1 a 4 Mosquitera y Modesta es de 60 a 70°C, mientras que las M. números 5 y 6 Fondón presentan una plasticidad más amplia, durante un intervalo de 100°C. Este hecho se debe a la mayor proporción de vitreno en los carbones del Fondón.

DETERMINACION DEL FUSENO

La presencia del constituyente macroscópico fuseno, tiene considerable influencia en las propiedades mecánicas del carbón y del cok con el producido. Para su determinacion han sido propuestos varios métodos y el dado por Francia y Wheeler (J. Soc. Chem. Ind. 1925) permite obtener buenos resultados.

El residuo obtenido de 1 gramo del carbón M. número 1 después de ser oxidado con ácido nítrico y clorato potásico era:

Solución.....	8	9	10	11
Residuo.....	0,247	0,185	0,140	0,136

El contenido en cenizas del residuo calculado en muestra seca era de 14,6 % y el residuo calculado puro de 12,8 % del carbón tratado, indicando un contenido en fuseno medio, en relación a los carbones ingleses, pero que puede representar alguna influencia en la carbonización pues ha sido señalado

que cuando la concentración en fuseno en un carbón es mayor del 10 % decrece el hinchamiento del mismo (Estudios sobre los carbones de H. del Turón). Y ya vimos que un hinchamiento importante es necesario para obtener un semi-cok duro.

Probablemente la eliminación en las muestras aquí estudiadas de los tamaños inferiores a 0,1 mm. en los que existe una gran concentración de fuseno, ha de ejercer una influencia beneficiosa en el cok formado.

ALCALINIDAD DE LOS CARBONES

La posibilidad de obtener un carbón pobre en cenizas para ser utilizado en una planta de hidrogenación, está ligada además al grado de alcalinidad de aquellas materias inorgánicas, cuyo estudio fué recomendado por la I. G. en las Normas para ensayos de carbones.

La alcalinidad de los carbones aquí estudiados no es muy elevada y está expresada en gramos de ácido sulfúrico por kilo de carbón seco en la siguiente tabla:

<hr/>	
M. núm.	
1	20,9
2	25,3
3	34,6
4	18,2

DESTILACION A BAJA TEMPERATURA

Por el método de F. Fischer que utiliza una retorta de aluminio para favorecer la conductividad térmica, el carbón es calentado en 1 hora a 550°C y mantenido otra hora a esta

temperatura. La carga era de 50 gramos de carbón. Del alquitrán recogido se separa el agua por una destilación con xilol saturado de agua. En el alquitrán anhídrido se determinan los compuestos fenólicos por extracción con hidróxido sódico. Es muy notable la elevada proporción de estos compuestos en la mayoría de los carbones aquí estudiados, que revela la existencia de una alta cantidad de oxígeno unido a núcleos bencénicos en el carbón.

Ensayos de destilación

Carbón	PROCEDENCIA	Semi-cok por 100	Alquitrán primario por 100	Fenoles por 100	Agua de descomposición por 100	Gases cc. por 100 m. seca	Gas. lts. por 100 m. pura
M. n.º 1	Mosquitera	73,7	13,5	39,7	6,0	12.102	13,4
M. n.º 2	Capas venta a Inglesa. Mosquitera.	71,2	14,6	41,3	5,9	11.884	12,5
M. n.º 3	Capas Estefanía a Fuente.	73,2	14,2	37,5	5,4	11.368	12,4
M. n.º 4	Menudo lavado Modesta	72,7	14,1	30,3	5,2	9.955	10,4
M. n.º 5	Capas San Luis a Falsa Fondón. .	72,3	13,4	42,3		11.787	12,5
M. n.º 6	Capas Perico a Serradero Fondón. .	73,6	13,4	40,9		12.037	12,6
M. n.º 7	Capas Escribana a Gascue Fondón.	73,4	13,3	37,2		9.620	10,8
M. n.º 8	Generales 1.ª y 2.ª Fondón	73,0	13,2	32,0		12.370	13,2

Los rendimientos en alquitrán y semi-cok están calculados sobre muestra seca.

La densidad aparente de los semi-cokes obtenidos con los carbones M. número 1 Mosquitera lavado y número 2 Capas Venta a Inglesa es de 0,70 y 0,73 respectivamente. Con este valor y la densidad real del semi-cok pulverizado se calcula la porosidad expresándola en volumen por 100 del volumen aparente. Los valores hallados son 53,1 y 52,2 % para las M. números 1 y 2 respectivamente.

Como se deduce de la representación gráfica de los volúmenes de gas desprendidos en función de las temperaturas, tiene lugar una evolución rápida de gas a partir de 450°C para

el carbón M. número 4 Modesta, a 450°C para el carbón M. número 2 Mosquitera, mientras que las muestras del Fondón números 5 y 6 la evolución intensa se inicia a los 475 y 495°C respectivamente. Este hecho está relacionado con la rotura de los poros aun cerrados que ocurre a la temperatura de rápido desprendimiento del gas.

Determinando la densidad real y la aparente, así como el volumen de los poros que es posible llenar con agua sometiendo el cok a un alto vacío para facilitar el mojado, es posible encontrar el volumen de la masa del cok y de los poros cerrados y calcular así el porcentaje de éstos. Para el carbón M. número 1 el semi-cok posee 44 % del volumen total en forma de poros abiertos y 8 % en forma de poros cerrados.

Al destilar los carbones. se observa la aparición de la primera gota de aceite, como indicación de la temperatura de descomposición del bitumen, a las temperaturas siguientes: 400, 410, 410 y 420°C para los carbones M. números 1, 2, 3 y 4; y de 438, 440, 436 y 438°C para las muestras números 5, 6, 7 y 8 respectivamente. El interés de estos datos reside en la indicación de la marcha de la descomposición del bitumen, base de la cokización. Según la teoría de cokización de F. Fischer del bitumen aceitoso origen del hinchamiento y del bitumen sólido que produce la aglutinación de las partículas, tiene que producirse una coincidencia entre las temperaturas de descomposición del bitumen aceitoso y de fusión del bitumen sólido, para que se produzca un buen cok.

El contenido en materias volátiles del semi-cok, que determinan entre otros factores el fácil encendido—con un papel—de este tipo de combustible sólido, es:

Semi-cok M. núm.	Materias volátiles (calc. m. seca)
1	7,5
2	6,6
5	6,8
4	6,5

ESTUDIO DEL ALQUITRAN PRIMARIO

Se preconiza en los proyectos de destilación a baja temperatura dan los carbones una utilización del alquitrán primario por fraccionamiento por el calor.

En Inglaterra, el alquitrán primario es destinado a la hidrogenación o a la preparación de tres tipos de aceites para calefacción de los cuales uno, el «E» para la Marina de guerra británica es un aceite de densidad 0,97 del que se han separado los fénoles.

En el Norte de Francia el tratamiento del alquitrán primario suministra por extracción con sosa, los fénoles, principalmente el ácido fénico puro, y orto—para—cresoles técnicos.

Pero hecho notable que la observación de la densidad y ensayos de destilación en el vacío y a la presión atmosférica permite comprobar; a pesar de ser el alquitrán primario un producto de la destilación del carbón a temperaturas entre 450 a 500°C. y producido de la descomposición en los carbones asturianos a temperaturas entre los 390 y 450°C, un cierto número de los compuestos que constituyen aquellos alquitranes, son descompuestos cuando el alquitrán es calentado de nuevo a temperaturas ya de 150°C.

Por esta causa una separación o fraccionamiento de los constituyentes del alquitrán primario, basada en la destilación a la presión atmosférica conduce a la formación de un residuo de brea en una proporción de 30 a 40 % del alquitrán primitivo, que no existía formada primitivamente en el propio alquitrán como vamos a ver experimentalmente.

Así, destilando 15 kgs. del carbón número 5 capas San Luis, Rojola, Purra y Falsa en el horno giratorio de F. Fischer, se obtuvo un alquitrán que luego fué fraccionado por dos métodos: por destilación y por separación de sus constituyentes mediante la acción de disolventes selectivos y reactivos químicos con los resultados siguientes:

La destilación fraccionada en caldera de cobre suministra los siguientes porcentajes sobre alquitrán primario deshidratado.

Fracción	Vol. por 100
— 170	11,7
170 — 230	14,6
230 — 270	10,9
270 — 350	21,6
B: ea y pérdida por pirolisis.	41,2

Un estudio de estas fracciones ha señalado sus características y los grupos de compuestos químicos que los integran para poder deducir su adaptabilidad a los empleos anteriormente mencionados del alquitrán primario: fuente de compuestos fenólicos para la industria química, explosivos, colorantes e insecticidas o para ser convertidos en gasolina por hidrogenación.

Esta investigación era además necesaria porque los datos existentes en la bibliografía son algo imprecisos. Edwards (1924) señala que las bases y aceite neutro están uniformemente distribuidos en las fracciones del alquitrán primario, pero que los fenoles se concentran en la fracción 200-230°C. Morgan y Soule (1932) hallan en la fracción 237-281° el contenido más alto en fenoles, mientras que Davis y Perry mencionan que la fracción 200-235° es la más rica en dichos compuestos.

En las partes obtenidas por cuidadoso fraccionamiento se han determinado las bases, los fenoles mediante la reducción de volumen por tratamiento con reactivos. En el aceite neutro residual se hallaron los hidrocarburos olefinicos y aromá-

ticos por el método Kester y Pohle (Bureau of Mines E. U.) y las parafinas y naftenos calculados por diferencia.

Los resultados fueron:

FRACCION	Por 100 sobre el destilado			Por 100 sobre el aceite neutro			20 ° C Densidad
	Bases	Fenoles	Aceite neu.	Olefinas	Aromáticos	Parafinas y naftenos	
70	6	8	86	10,5	54,9	54,6	0,765
170 — 230	7	46	47	15,2	33,6	51,2	0,875
230 — 240	7	51	42	14,2	35,7	50,1	0,954
240 — 280	1	40	59	23,7	46,5	29,8	0,940
280 — 320	2	20	78	24,3	57,2	18,5	0,980

Es notable la concentración de compuestos fenólicos en la fracción 220-240 así como los altos porcentajes en las fracciones 170-220 y 240-280, indicando la existencia del ácido fénico, los cresoles y los isómeros del xilenol ya caracterizados por sus reacciones en los alquitranes obtenidos con otros carbones asturianos.

En los aceites neutros se observan los porcentajes relativamente poco importantes de olefinas que crecen con la temperatura de destilación y que son el origen en la fracción gasolina (-170°C) de gomas e inestabilidad. La gran riqueza en hidrocarburos saturados, parafinas y naftenos es ya una indicación de un consumo de hidrógeno reducido durante su conversión en gasolina por hidrogenación.

La existencia de fenoles en la fracción gasolina, que poseen un punto de ebullición propio superior a la temperatura máxima de esta fracción revela la formación de mezclas azoentrópicas o el arrastre con vapores de líquidos no miscibles con los fenoles.

Fraccionamiento por reactivos y disolventes del alquitrán primario.

La disolución en eter etílico del alquitrán primario origi-

na un precipitado de filtración difícil y constituido por ceras e impurezas sólidas arrastradas mecánicamente desde el horno giratorio de destilación—polvillo de carbono cok y sulfuro de hierro procedente de la corrosión por el ácido sulfhídrico en los gases desprendidos.

Al separar las bases orgánicas y los fenoles con reactivos ocurre la precipitación de masas alquitranosas de naturaleza resinica, que una vez lavadas en un extractor Sohlet se convierten en polvo amorfo de color pardo. Los fenatos alcalinos mantienen en disolución a unas sustancias no fenólicas, no solubles en legías alcalinas, que extraídas mediante disolventes orgánicos (cloroformo) suministran un polvo amorfo de naturaleza úlmica y estructura química aromática.

La siguiente tabla señala las distintas partes en que ha sido fraccionado el alquitrán obtenido con el carbón muestra número 5 capas San Luis a Falsa (Fondón) así como los rendimientos referidos a alquitrán primario deshidratado y a una tonelada de carbón seco y sin cenizas.

	Por 100 del alquitrán, pesos	Kg. ton. carbón puro
—Sólido precipitado al disolver el alquitrán en eter etílico.	7,0	9,8
—De este precipitado, son ceras, sol. en acetona	1,4	1,9
—Bases orgánicas puras.	3,9	5,4
—Sólido precipitado al separar las bases, resinas amínicas.	1 8	2,5
—Resinas precipitadas al faltar las bases orgánicas que las mantenían en disolución.	1,9	2,6
—Compuestos fenólicos puros.	32,5	45,8
—Compuestos úlmicos, sol. en fenatos alcalinos	8,8	12,4
—Aceite neutro.	44,1	62,1
	100	142,5

Separados así del aceite neutro todos aquellos componen-

tes de alto peso molecular resinas y úlminas, puede ser destilado con alto vacío (2 mm.) sin dejar residuo de brea, pero sí de ceras e hidrocarburos aromáticos superiores solubles.

Los valores de la última columna indican los rendimientos de cada una de las partes en que ha sido fraccionado el alquitrán primario señalando una cifra de 62 kgs. de aceite neutro por tonelada de carbón puro de las citadas capas de San Luis a Falsa.

En la literatura (Morgán J. S. C. I. 1932) ha dado las cantidades que se obtienen de aquellos componentes desde un alquitrán primario de la Low Temperature Carbonization Ltd. (carbones de Durham, medio cokizante, destilado a 585°C. con un rendimiento en alquitrán b. t. de 88,5 kgs. del que destilan 65 % y deja 31 kgs. de brea).

Por tonelada de carbón seco y libre de cenizas, se obtiene:

Aceite neutro.....	51	kg.
Ceras.....	1,4	id.
Bases.....	3,7	id.
Fenoles.....	17,5	id.
Compuestos ulmicos sol. en fenatos.....	8,8	id.

ANALISIS ELEMENTAL DEL ALQUITRAN PRIMARIO

No ha sido posible por carencia de material el análisis elemental completo o sea la determinación del carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno. Una determinación del carbono e hidrógeno ha indicado sobre el alquitrán anhidro:

Carbono.....	84,3 %
Hidrógeno.....	8,7 id.
Azúfre, nitrógeno y oxígeno....	7,0 id.

Comparado con el petróleo y sus fracciones pesadas que contienen de 11 a 13 % de hidrógeno, el alquitrán primario es

más pobre en hidrógeno, pero más superior como materia prima para la hidrogenación que el propio carbón cuyo porcentaje en hidrógeno es de 5 %, aproximadamente. Todos estos contenidos en hidrógeno tienen que elevarse hasta valores superiores al 14 %, contenido en la gasolina.

El alquitrán primario obtenido en la fábrica de Destilación de Carbones en Trubía, contenía:

Carbono.....	85,9 %
Hidrógeno	7,15 id.

revelando ser un alquitrán más pobre en hidrógeno, más pirolizado que el obtenido con el carbón muestra número 5 en nuestro estudio que fué destilado a 550° y arrastrados los vapores del alquitrán fuera del horno introduciendo una pequeña cantidad de vapor de agua.