

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	453832	A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION	30-11-76	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
639,730	11-12-75	Estados Unidos

24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 10 L	

27 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN LODO DE COMBUSTIBLE SOLIDO-AGUA.

28 SOLICITANTE (S)
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
135 East 42nd Street, New York, New York 10017, Estados Unidos

29 INVENTOR (ES)
Edward Lawrence Cole; Howard Vincent Hess y Frank Edward Guptill, Jr. Todos ellos estadounidenses.

30 TITULAR (ES)

31 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

OF.

El invento se refiere a la preparación de lodos de combustible sólido en agua. Mas particularmente, se refiere a la producción de lodos de combustible sólido en agua, adecuados para alimentar un generador de gasificación del combustible sólido mediante oxidación parcial.

La gasificación de los combustibles sólidos tales como el carbón es bien conocido. Se han propuesto varios métodos para esta operación. En un método se tritura el combustible sólido hasta obtener un polvo fino y se introduce en el generador de gas bajo la forma de una suspensión en un medio vaporizado por ejemplo vapor de agua, o en un medio gaseoso tal como un gas que contiene oxígeno libre. Sin embargo, este método no es satisfactorio puesto que es difícil controlar la cantidad y la velocidad del combustible sólido que se introduce en el generador de gas. Además, si el combustible sólido está en suspensión en un gas que contiene oxígeno libre, deben tomarse precauciones para mantener la velocidad de la suspensión en un valor superior a la velocidad de propagación de la llama para evitar un retorno de la llama del cual lo menos que puede decirse es que es indeseable.

También se ha propuesto introducir un combustible sólido pulverizado tal como carbón, en un reactor de gasificación, estando el combustible en suspensión en un líquido tal como agua. Este procedimiento tampoco ha sido satisfactorio porque el combustible debe presentar la forma de un lodo que puede ser bombeado. Generalmente, un lodo bombeable de combustible sólido o carbón exige la adición de agua al combustible pulverizado para formar un

lodo que no contiene mas de aproximadamente 40 a 45% en peso de sólidos. Cuando el contenido de sólidos aumenta por encima de esta gama, el lodo resulta cada vez más difícil de bombear y con un contenido de aproximadamente 50%, no puede bombearse. En realidad, estos lodos contienen mas de 50% de agua ya que existe una considerable cantidad de agua en el carbón a su salida de la mina, tal como por ejemplo agua ocasional o agua superficial que puede ser eliminada facilmente calentando el carbón o el combustible sólido a una temperatura un poco superior a 100°C, así como agua ocluida que se encuentra en los poros mas pequeños y que exige un calentamiento suplementario para su eliminación. El carbon o el combustible sólido contiene tambien agua en combinación química. Esta agua está presente en el carbón tal como sale de la mina y no juega ningún papel en la bombeabilidad del lodo de tal manera que según el tipo de combustible sólido, un lodo bombeable puede contener una cantidad de sólidos secos no superior a 30-35%. Dicho lodo de carbón-agua no puede utilizarse satisfactoriamente para un generador de gas ya que el gran volumen de agua presente en el lodo disminuye la temperatura de la zona de gasificación hasta el punto de producir una temperatura de reacción demasiado baja para un funcionamiento satisfactorio.

Gracias al invento es posible preparar lodos de combustibles sólidos-agua que presentan un elevado contenido de sólidos. Pueden obtenerse lodos de carbón-agua adecuados para alimentar un generador de gas.

De acuerdo con el invento, se proporciona un procedimiento para la gasificación de un combustible

sólido que consiste en formar una mezcla de combustible sólido finamente dividido y agua, en calentar la mezcla resultante bajo una presión suficiente para mantener el agua en fase líquida, en enfriar la mezcla, en preparar con el combustible sólido así tratado un lodo de agua-combustible sólido que tiene un contenido de sólidos incluido entre 50 y 60% aproximadamente en seco, en añadir un agente activo superficialmente a dicho lodo en una cantidad tal que se forme un lodo bombeable, y en introducir el lodo en una zona de gasificación.

El proceso según el invento puede aplicarse a cualquier combustible sólido tal como carbón o coque, y a cualquier combustible parecido, pero está particularmente bien adaptado para utilizar carbón sub-bituminoso y lignito que contienen cantidades relativamente importantes de agua a su salida de la mina. Adecuadamente, se tritura el combustible sólido de modo que por lo menos el 70% pase a través de un tamiz de malla 200 y preferentemente por lo menos el 70% atraviese un tamiz de malla 325 (serie standard U.S.A.).

El tratamiento hidrotérmico tal como se practica en el proceso según el invento, puede realizarse en condiciones estáticas o en condiciones dinámicas. En un modo de realización del invento, el lodo de combustible sólido en agua que contiene aproximadamente de 1 a 3 partes en peso de agua, se introduce en un recipiente a presión tal como una autoclave. Ya que el tratamiento hidrotérmico se efectúa en condiciones no oxidantes, se barre ventajosamente el recipiente a presión con un gas inerte o con hidrógeno antes de introducir el lo-

do. En variante, se introduce el lodo en el recipiente, el cual puede a continuación ser barrido con hidrógeno o con un gas inerte y a continuación con hidrógeno. Después de eliminar los gases que contienen oxígeno, se somete el recipiente a una presión de hidrógeno o de un gas inerte tal como nitrógeno y a continuación se calienta a presión autógena hasta alcanzar una temperatura incluida entre aproximadamente 149 y 371°C (300 y 700°F) y preferentemente incluida entre 204 y 310°C (400 y 600°F), siendo la presión tal que el agua en estado líquido se mantenga en el recipiente de reacción. Después de un período de tiempo incluido entre aproximadamente 1 minuto y 2 horas, se abre el recipiente y se extrae el lodo. Aunque se obtiene un cierto grado de reacción a intervalos de tiempo cortos inferiores a cinco minutos, por razones prácticas es más conveniente mantener los agentes reactivos a la temperatura designada durante un período de por lo menos cinco minutos.

En otro modo de realización del invento, el lodo de combustible sólido-agua se hace pasar en condiciones de circulación turbulenta a través de una zona de reacción tubular de forma alargada en presencia de hidrógeno que se le añade y en ausencia sustancial de gases que contienen oxígeno. Esto puede hacerse, por ejemplo, introduciendo el lodo por la parte inferior del recipiente de formación de lodo a través de un compresor en la zona de reacción tubular. Se hace pasar el lodo a través de la zona de reacción tubular en condiciones de circulación turbulenta a una temperatura incluida entre aproximadamente 149 y 371°C (300 y 700°F) y preferentemente en

tre 204°C y 310°C (400 y 600°F) con una presión suficiente para mantener el agua líquida en la zona de reacción. En un modo de realización mas específico, el lodo de combustible sólido-agua puede someterse a un tratamiento hidrotérmico inicial en ausencia de hidrógeno y de gases conteniendo oxígeno por medio de un proceso en el cual cualquier medio gaseoso presente es un gas inerte tal como nitrógeno. A continuación se suprime la presión despues de un período de tiempo incluido entre un minuto y dos horas aproximadamente a las condiciones de reacción de temperatura y presión. Se elimina el material volátil del sistema y el lodo bajo presión de hidrógeno se somete a un segundo tratamiento hidrotérmico, esta vez en presencia de hidrógeno que se ha añadido.

Si se utiliza hidrógeno en el proceso según el invento, este no necesita ser puro pero debe presentar una pureza de por lo menos 50% en volumen. Puede utilizarse hidrógeno subproducto de reforming catalítico, hidrógeno electrolítico, gas de síntesis propiamente dicho producido por la oxidación parcial de un material carbonáceo o hidrocarbonáceo, así como hidrógeno producido por la conversión del gas de síntesis seguida por la eliminación del  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, como se ha indicado mas arriba, el tratamiento hidrotérmico se efectúa en condiciones no oxidantes y no es necesario utilizar hidrógeno. El tratamiento hidrotérmico es igualmente eficaz cuando el gas de barrido no oxidante o el gas de presurización es un gas inerte tal como el nitrógeno.

En otro modo de realización del invento, un combustible de baja calidad tal como carbón sub-bituminoso

so o lignito se seca con aire hasta un contenido de humedad inferior a 20% en peso. Este secado es conveniente ya que cuando se intenta triturar el combustible de baja calidad tal como sale de la mina, forma una masa pastosa.

5 Despues del secado, el combustible de baja calidad se tritura de tal manera que por lo menos un 70% atraviese un tamiz de malla 200. A continuación se forma con el combustible un lodo que contiene agua a razón de una a tres partes en peso por cada parte de combustible medido en seco.

10 El lodo se introduce en una autoclave que se barre a continuación con nitrógeno, que se cierra herméticamente y que se presuriza con nitrógeno y a continuación se calienta bajo presión autógena a una temperatura no superior a 310°C (600°F) aproximadamente, y se mantiene a esta temperatura durante un período de tiempo incluido entre quin

15 ce minutos y una hora. A continuación se pone el sistema en comunicación con la atmósfera ambiente para dejar escapar el nitrógeno y un gas compuesto principalmente por el CO<sub>2</sub> generado durante el tratamiento hidrotérmico. A

20 continuación se separa el combustible sólido del agua, se lava y se constituye con él un lodo que contiene entre 50 y 55% en peso de combustible medido en seco, y una pequeña cantidad de hasta aproximadamente 3,0% en peso de un agente de acción superficial, estando el resto constituido por agua.

25

Aunque cualquier agente de acción superficial pueda ser utilizado en el proceso según el invento, se ha comprobado que los agentes de acción superficial aniónicos que incluyen un metal alcalino o una sal de metal alcalino terroso de un ácido sulfónico orgánico son

30

superiores, para las aplicaciones del invento a otros tipos de agentes de acción superficial. Unos ejemplos de agentes de acción superficial particularmente adecuados son el calcio, el sodio, y las sales de amonio de agentes sulfónicos orgánicos tales como el ácido 2,6 - dihidroxi naftaleno sulfónico y el ácido lignino sulfónico. Al respecto, el amoniaco se considera como metal alcalino. El agente de acción superficial puede estar presente en el lodo en una cantidad incluida entre aproximadamente 0,01 y 3,0% en peso, siendo la cantidad preferida incluida entre 0,1 y 2,0% en peso.

Despues del tratamiento con agua caliente bajo presión o tratamiento hidrotérmico, se enfría el lodo se reduce la presión y se separa el combustible sólido del agua del lodo, se lava y se forma de nuevo un lodo con agua fresca en una cantidad tal que se forme una mezcla que contiene aproximadamente de 50 a 60% en peso de sólidos medidos en seco. A continuación se añade una cantidad suficiente de agente de acción superficial para que el lodo pueda ser bombeado.

En variante, el combustible sólido tal como se obtiene a la salida de la mina puede mezclarse con una cantidad de agua suficiente para formar una mezcla que contiene aproximadamente 60-80% de agua, se introduce la mezcla en un molino o en una trituradora donde se tritura el combustible sólido de modo que por lo menos el 70% de él atraviese un tamiz de malla 200. A continuación se hace pasar el lodo a través de un serpentín de tratamiento hidrotérmico y a continuación se conduce a un separador donde los gases formados durante el tratamiento hidrotér

mico son evacuados. El lodo se mezcla a continuación con el agente de acción superficial, se introduce en un separador donde se reduce el contenido de agua a una cantidad inferior al 50%, y a continuación se introduce en el gasificador.

Los datos experimentales indican que:

(1) el lignito bruto necesita más del 60% de agua (en base al carbón seco) para formar un lodo bombeable.

(2) la utilización de agentes de acción superficial no ha sido eficaz con el lignito bruto para reducir la cantidad de agua necesaria para la formación de un lodo bombeable.

(3) el tratamiento hidrotérmico del lignito bruto ha tenido una eficacia solamente moderada para reducir la cantidad de agua necesaria para formar un lodo bombeable.

(4) sin embargo, a medida que la utilización de un agente de acción superficial después del tratamiento hidrotérmico, se redujo notablemente la cantidad de agua necesaria para formar un lodo bombeable. Esto era completamente imprevisto teniendo en cuenta las experiencias de los apartados (2) y (3).

Los ejemplos que siguen se dan solamente a título ilustrativo y se entiende que el invento no se limita a ellos.

#### EJEMPLO I

En este ejemplo el combustible sólido es lignito de Alabama que presenta el siguiente análisis:

	<u>Análisis inmediato</u>	<u>Según se recibe</u>	<u>% de la materia seca</u>
	Humedad, %	47,3	-
	Cenizas, %	6,2	11,8
5	Materia volátil, %	23,7	44,9
	Carbono combinado, %	22,8	43,3
	<u>Análisis Elemental</u>		
	Humedad, %	47,3	-
	Cenizas, %	6,2	11,8
10	Carbono, %	33,3	63,2
	Hidrógeno, %	2,6	4,9
	Nitrógeno, %	0,6	1,1
	Azufre, %	1,8	3,4
	Oxígeno, %	8,2	15,8
15	<u>Valor calorífico</u>		
	Bruto, Btu/libra	5.949	11.276
	Neto, Btu/libra	5.670	10.747

Nota: 1 Btu/libra = 0,55 kilocaloría/kg

El lignito, tal como se recibe, a razón de 223 gramos, se trituró y mientras se efectuaba esta trituración se añadió agua para obtener una mezcla conteniendo 54,5% de agua. La muestra constituía una pasta densa y pegajosa que se retiró de la máquina trituradora y se colocó en un cubilete. Se añadió una cantidad suplementaria de 50 gramos de agua mientras se efectuaba el mezclado con una espátula. La mezcla tenía el aspecto de una pasta espesa con un contenido de agua de 62%, dotada de propiedades tixotrópicas y que no podía ser bombeada. La utilización de un agente de acción superficial, es decir un sulfonato de lignino de sodio, no ha sido eficaz

para obtener un lodo bombeable con un contenido de agua inferior a 60%.

#### EJEMPLO II

En este ejemplo, el material de carga es lignito de Alabama como en el ejemplo I. Una cantidad de 485,5 gramos de lignito se secó bajo vacío en una lenta corriente de nitrógeno hasta un contenido de humedad de 15,2% en peso y a continuación se trituró en un molino de bolas hasta que el 79% de las partículas atravesen un tamiz de malla 60. A continuación se determinaron las características del lodo. La técnica consistió en añadir progresivamente bajo agitación el lignito pulverizado, agua o una solución en agua de un agente de acción superficial en cantidades progresivamente crecientes. En primer lugar la mezcla constituía en las fases iniciales una masa gomosa la cual al ser añadida una cantidad suplementaria de líquido bajo agitación desapareció de manera bastante brusca y se consideró este punto como el punto final. En cada una de las siguientes tandas se utilizaron 5 gramos de la carga. Los resultados que indican la cantidad de líquido necesaria para transformar el lignito pulverizado en un lodo bombeable se representan en la tabla 1 que sigue.

TABLA 1

Tanda número	1	2	3	4	5
Lignito, gramos	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
H <sub>2</sub> O añadida, g	4,05	-	-	-	4,21
Solución añadida g	-	3,96*	3,73#	3,82#	-
Humedad en el lodo porcentaje en peso	53,0	52,5	51,5	51,9	53,8

\* 2% en peso de sulfonato de lignino de calcio

# 2% en peso de sulfonato de lignino de sodio

Se observará que en las tandas 1 y 5, el contenido medio de humedad en el lodo era de 53,4% en peso y que en las tandas 2, 3 y 4 en las cuales se añadió un agente mojante, el contenido medio de humedad ha sido de 52,0% en peso y hacia una reducción de solamente 2,6% en peso.

### EJEMPLO III

10 Se utilizó una cantidad de 300 gramos del mismo lignito que el del ejemplo I y se situó en una autoclave con 600 mililitros de agua. La autoclave se limpió con nitrógeno, se cerró herméticamente y se calentó a 288°C (550°F) y se mantuvo a esta temperatura durante cinco minutos. Se observó una presión de 84 kg/cm<sup>2</sup> (1.200 libras/pulg.<sup>2</sup>). A continuación se enfrió la autoclave, se abrió, se recuperó el lignito, se filtró este, secándolo a continuación en un horno de vacío barrido con nitrógeno hasta un contenido de humedad de 1,3% en peso y a continuación se trituró en un molino de bolas hasta una granulometría inferior a la malla 60. Las características del lodo se determinaron utilizando la misma técnica que en el ejemplo II. Los resultados se indican en la siguiente tabla 2.

25

TABLA 2

Tanda número	1	2	3	4	5
Lignito, g	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
H <sub>2</sub> O añadida, g	5,84	-	-	5,06	-
Solución añadida g	-	3,97*	4,14#	-	3,75*
Humedad en el lodo, % en peso	54,4	45,0	46,0	51,0	43,5

30

\* 2% en peso de sulfonato de lignino de sodio

# 2% en peso de sulfonato de lignino de calcio

Los datos que anteceden indican la mejora que resulta del proceso según el invento en el cual se forma el lodo utilizando lignito que ha sido tratado hidrotérmicamente e igualmente utilizando un agente de acción superficial. En las tandas 1 y 4 en las cuales se usó solamente agua con lignito tratado hidrotérmicamente, el contenido de humedad del lodo era en término medio del 52,7% en peso, mientras que en las tandas 2, 3 y 5 utilizando lignito tratado hidrotérmicamente y un agente de acción superficial, el contenido de humedad medio del lodo era de 44,8% en peso y hacia una reducción del 15%.

Una comparación entre los datos de los ejemplos II y III indica que se obtiene una ligera mejora respecto a un lodo de combustible sólido-agua cuando se utiliza un agente de acción superficial o un combustible tratado hidrotérmicamente pero que se obtiene una mejora neta cuando se utilizan al mismo tiempo un combustible tratado hidrotérmicamente y un agente de acción superficial.

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes

#### REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un lodo de combustible sólido-agua que presenta un contenido de sólidos incluido entre 50 y 60% en peso, en base al material seco, caracterizado porque se forma una mezcla de combustible sólido finamente dividido y de agua, se calienta la mezcla a una temperatura incluida entre 149

y 371°C (300 y 700°F) en condiciones no oxidantes y bajo una presión suficiente para mantener al agua en fase líquida, se enfría la mezcla, se añade un agente de acción superficial al combustible sólido así tratado y se  
5 ajusta el contenido de agua para formar un lodo que contiene entre 40 y 50% en peso de agua.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el combustible sólido es lignito o carbón sub-bituminoso.

10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la mezcla se calienta a una temperatura incluida entre 204 y 310°C (400 y 600°F).

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo  
15 menos el 70% del combustible sólido finamente dividido atraviesa un tamiz de malla 200.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo  
20 menos el 70% del combustible sólido finamente dividido atraviesa un tamiz de malla 325.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de acción superficial es una sal de un ácido orgánico sulfónico.

25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de acción superficial es sulfonato de lignino de calcio o sulfonato de lignino de sodio, o sulfonato de lignino de amonio.

30 8. Procedimiento según una cualquiera de las

reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de acción superficial está presente en el lodo en una cantidad incluida entre 0,01 y 3,0 en peso, aproximadamente.

5                   9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de acción superficial está presente en el lodo en una cantidad incluida entre 0,1 y 2,0% en peso aproximadamente.

10                  10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla se calienta en condiciones estáticas en un recipiente presurizado.

15                  11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el recipiente de presión se barre con el gas inerte o hidrógeno antes de calentar el lodo.

20                  12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la mezcla se calienta haciéndola pasar a través de una zona de calentamiento de forma tubular en condiciones de circulación turbulenta.

25                  13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la mezcla se hace pasar a través de la zona de calentamiento tubular en presencia de hidrógeno que se le añade.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el combustible se seca con aire hasta un contenido de humedad inferior al 20%, antes de mezclarlo con agua.

30                  15. Procedimiento según una cualquiera de las

reivindicaciones anteriores, caracterizado porque despues  
de enfriarse la mezcla, se separa el combustible sólido  
del agua, se seca parcialmente este combustible y a con-  
tinuación se constituye con él dicho lodo añadiendo agua  
5 y un agente de acción superficial.

16. Procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el combusti-  
ble sólido se mezcla con agua con el objeto de formar una  
mezcla que contiene aproximadamente 60 a 80% de agua, des-  
10 pues de lo cual se calienta la mezcla, se mezcla con un  
agente de acción superficial y se introduce en un sepa-  
rador donde el contenido de agua del lodo así formado se  
reduce a un valor incluido entre 40 y 50% en peso.

17. Se reivindica por último como objeto sobre  
15 el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

~~PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN LODO DE COMBUSTIBLE  
SOLIDO-AGUA.~~

Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis pá-  
20 ginas mecanografiadas.

Madrid, 30 Noviembre 1.976  
BERNARDO UNGRIA

P.B.



25

30