

MINISTERIO DE INDUSTRIA
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.

ES

11	NUMERO	466.212
21	FECHA DE PRESENTACION	20-1-1978

A1

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	761.307		21-1-1977		EE.UU.
	764.390		31-1-1977		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C01B; B03C		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR CARBON"

71	SOLICITANTE (S)
	HAZEN RESEARCH, INC. (Case 1)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
4601 Indiana Street, Goldeu, Colorado, EE.UU.

72	INVENTOR (ES)
	James K. Kindig y Ronald L. Turner

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.960)

jga

UNE A-4 MOD. 3106

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a la mejora del carbón crudo mediante la separación desde él de ciertas impurezas.

Es sabido separar la pirita y otras impurezas desde el carbón crudo mediante un procedimiento magnético, pero el éxito del procedimiento depende de algún procedimiento eficaz para acrecentar selectivamente la susceptibilidad magnética de las partículas de pirita o de impurezas, antes de la separación magnética. Las partículas de carbón solas son ligeramente diamagnéticas, mientras que la pirita y otras muchas impurezas minerales son débilmente paramagnéticas; sin embargo, su paramagnetismo no ha sido suficiente para llevar a efecto, de una manera económica, una separación desde el carbón. Sin embargo, se puede efectuar un beneficio eficaz de los carbones, si se aumenta la susceptibilidad magnética de la pirita o de otras impurezas. En cuanto a la pirita, se ha estimado que puede conseguirse un aumento suficiente de susceptibilidad, convirtiendo menos del 0,1 % de la pirita existente en el carbón pirítico, en compuestos ferromagnéticos de hierro.

En particular, la patente de Estados Unidos 3.938.966 describe un procedimiento para mejorar carbón, en el cual el carbón crudo se hace reaccionar con carbonilo de hierro sustancialmente no descompuesto, el cual altera la susceptibilidad magnética aparente de ciertos componentes de impurezas contenidos en el carbón crudo, permitiendo de este modo su separación mediante separadores magnéticos de baja intensidad. Este procedimiento representa un notable avance en la técnica, puesto que el tra-

tamiento de algunos carbones de acuerdo con este procedimiento, puede separar sustancialmente impurezas tales como pirita, que es un principal contribuyente a los problemas de contaminación con dióxido de azufre. Sin embargo, aunque algunos carbones son sustancialmente mejorados de calidad mediante este tratamiento, otros carbones no son tan sensibles.

Un objeto de la presente invención es mejorar el procedimiento de la técnica anterior.

Esto se consigue, de acuerdo con la invención, mediante la operación de tratar previamente el carbón, calentándolo hasta una temperatura y durante un período de tiempo, suficientes ambos para satisfacer o exceder de una relación de tiempo y temperatura expresada como:

$$D \geq K \left(\frac{50}{T-90} \right)^3$$

en la que D es el tiempo en horas y T es la temperatura en grados celsius y que no es inferior a unos 95°C, y en donde K es por lo menos aproximadamente 0,5.

Alternativamente, el carbón crudo se trata con un disolvente para extraer estas impurezas, especialmente el azufre elemental.

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

El procedimiento de la presente invención puede aplicarse a carbones de origen universal, siempre que el carbón contenga una o más impurezas sensibles al tratamiento con metal. El procedimiento básico emplea un tratamiento con metal, con el fin de acrecentar la susceptibilidad

magnética de una impureza. Mediante un acrecentamiento selectivo de esta propiedad de la impureza, al tiempo que no se afecta al carbón propiamente dicho, puede efectuarse convencionalmente una separación magnética para separar la impureza desde el carbón. Por lo tanto, el carbón se deja en un estado más puro, haciéndolo más adecuado para la combustión.

"El acrecentamiento de la susceptibilidad magnética" de una partícula o de una impureza tal como se utiliza aquí, pretende definirse de acuerdo con la siguiente exposición. Todo compuesto de cualquier tipo posee una susceptibilidad magnética específicamente definida, la cual se refiere a la atracción global del compuesto por una fuerza magnética. Una alteración de las características superficiales alterará la susceptibilidad magnética. El tratamiento con metal del procedimiento básico, altera las características superficiales de una impureza, con el fin de acrecentar la susceptibilidad magnética de la impureza. Ha de entenderse que la susceptibilidad magnética de la impureza no se altera realmente, sino que se altera la partícula propiamente dicha, por lo menos en su superficie, obteniéndose como resultado una partícula que posee una susceptibilidad magnética mayor que la impureza original. Por razones de conveniencia de la exposición, esta alteración se denomina aquí como "acrecentamiento de la susceptibilidad magnética" de la partícula o impureza propiamente dichas.

Las impurezas con las que puede utilizarse el procedimiento de la presente invención, incluyen aquellas impurezas que reaccionan con uno o más de los compuestos

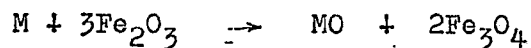
metálicos que se describen en lo que sigue, para formar un producto que posee una susceptibilidad magnética acrecentada. Ejemplos de tales impurezas incluyen pirita; minerales formadores de ceniza, tales como arcillas y esquistos; y diversos sulfatos, por ejemplo, sulfato cálcico y sulfato de hierro. Con fines de ilustración, la exposición se refiere en lo que sigue a la pirita, pero ha de entenderse que pueden ser afectadas de una manera similar, otras impurezas adecuadas.

Para comunicar esta susceptibilidad magnética son adecuados numerosos compuestos que contienen metales. Se cree que en lo que se denomina aquí "tratamiento" y/o "reacción" de acrecentamiento de la susceptibilidad magnética están implicados varios mecanismos diferentes dependiendo del compuesto o compuestos que contienen metales y de las condiciones de reacción empleadas. Algunos compuestos que contienen metales, con metales más magnéticos que las impurezas, principalmente hierro, recubren en ciertas condiciones la impureza con el metal, acrecentando de este modo la susceptibilidad magnética de la impureza. Algunos compuestos que contienen metales afectan a la pirita, combinándose con algo del azufre de la pirita, para proporcionar un sulfuro de hierro más magnético que la pirita. La siguiente reacción ilustra este mecanismo:



Similarmente, los componentes de las cenizas, tales como Fe_2O_3 , pueden reaccionar con un metal para formar un compuesto más fuertemente magnético, como, por ejemplo

plo, de acuerdo con la siguiente reacción:



5 De una manera similar, la patente de Estados Unidos 3.938.966 y los mecanismos de reacción ilustrados aquí en relación con la pirita y el pentacarbonilo de hierro, presentan técnicas viables para acrecentar las susceptibilidades magnéticas de las impurezas.

10 Otros mecanismos contribuyen también, indudablemente, al acrecentamiento de la susceptibilidad magnética y, de nuevo, ésta está principalmente determinada por el compuesto o compuestos particulares empleados, que contienen metales, y por las condiciones de reacción. Ha de entenderse que a la vista de las explicaciones aquí presentadas, la selección de un compuesto metálico dado, junto con las condiciones de reacción más deseables para ser empleadas con el compuesto dado, no puede ser detallada para todos y cada uno de los compuestos, debido al número de variables implicadas. Sin embargo, la selección apropiada será evidente para un experto en la técnica, con solo un mínimo grado de experiencia, y ello es suficiente para indicar que la mejora de la invención aquí expuesta, se refiere a la totalidad de estos compuestos.

25 Muchos compuestos orgánicos que contienen hierro poseen la capacidad de acrecentar la susceptibilidad magnética de las impurezas del carbón, siempre que el compuesto sea adaptable para llevar al hierro del compuesto a contacto con la impureza, en condiciones tales como las que provocan una alteración de por lo menos una porción

30

de la superficie de la impureza. Son adecuados los compuestos orgánicos que contienen hierro, capaces de ejercer una presión de vapor suficiente, con el hierro como componente del vapor, de tal modo que el hierro entre en contacto con la impureza a la temperatura de reacción, así como otros compuestos orgánicos que contienen hierro, que pueden disolverse y/o "espolvorearse" y entrar en contacto con la impureza.

Los compuestos preferidos dentro del grupo de la presión de vapor, son aquellos que ejercen una presión de vapor, con el hierro como componente del vapor, de por lo menos aproximadamente 10 mm de mercurio, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 25 mm de mercurio y, lo más preferiblemente, de por lo menos aproximadamente 50 mm de mercurio, a la temperatura de reacción. Ejemplos de agrupamientos que caen dentro de esta definición de presión de vapor, incluyen el ferroceno y sus derivados y los compuestos de beta-dicetona de hierro. Ejemplos específicos incluyen ferroceno, ferroceno dioato de dimetilo, ácido 1,1'-ferroceno-dicarboxílico, acetilacetato férrico y acetilacetato ferroso.

Otros compuestos orgánicos que pueden ser utilizados para acrecentar la susceptibilidad magnética, incluyen aquellos que pueden disolverse y entrar en contacto con las impurezas. Estos compuestos deben tener una solubilidad suficiente para proporcionar una cantidad de metal suficiente para que entre en contacto con la superficie de la impureza. Preferiblemente, la solubilidad es de por lo menos aproximadamente 1 g por litro, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 10 g por litro

y, lo más preferiblemente, de por lo menos aproximadamente 50 g por litro, a la temperatura de inyección. Desde luego, el disolvente debe poseer las capacidades anteriores y, preferiblemente, no debe crear problemas de reacciones secundarias que tiendan a desvirtuar la eficacia del procedimiento. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, acetona, éter de petróleo, nafta, hexano y benceno. Esto depende, desde luego, del compuesto metálico particular que está siendo empleado.

10 Un agrupamiento que cae dentro de esta definición de solución incluye las sales de hierro de ácidos carboxílicos; y ejemplos específicos incluyen octoato de hierro, naftenato de hierro y estearato de hierro.

15 Diversos compuestos inorgánicos son también capaces de producir una susceptibilidad magnética acrecentada. Los compuestos inorgánicos preferidos incluyen carbonilos de metales, incluidos, por ejemplo, los carbonilos de hierro, níquel, cobalto, molibdeno, wolframio y cromo, y derivados de estos compuestos. El carbonilo de hierro es un carbonilo preferido para comunicar esta susceptibilidad magnética, en particular el pentacarbonilo de hierro, el dodecarbonilo de hierro y el nonacarbonilo de hierro.

25 El más preferido compuesto que contiene metal, capaz de acrecentar la susceptibilidad magnética, es el pentacarbonilo de hierro. El procedimiento se aplica poniendo en contacto el carbón crudo, que está liberado de piritas o de otras impurezas, con el carbonilo de hierro, en condiciones tales que haya una insuficiente disociación de carbonilo en metal y monóxido de carbono, para provocar

30

1 una substancial formación de depósito de metal sobre las
partículas de carbón. Estas condiciones están determinadas
por la temperatura, tipo de carbonilo, presión, composición
del gas, etc. Ordinariamente, el gas carbonilo se calienta
5 hasta una temperatura justamente por debajo de su tempera-
tura de descomposición bajo las condiciones de reacción.
Pueden utilizarse diversos tipos de equipo disponible, para
poner en contacto el carbonilo de hierro y el carbono, tales
como un horno rotatorio utilizado como recipiente de reac-
10 ción, poniendo en contacto los vapores de carbonilo de hie-
rro con el contenido sometido a volteo del horno, mediante
un gas tal como nitrógeno.

Cuando se utiliza carbonilo como reactivo acre-
centador de la susceptibilidad magnética, el procedimiento
15 debe realizarse a una temperatura por debajo de la tempera-
tura de descomposición principal del carbonilo bajo las
condiciones de reacción, de tal modo que haya oportunidad
para que el hierro del carbonilo reaccione químicamente
con las partículas de pirita. Si se deja que la temperatura
20 se eleve por encima de la temperatura de descomposición, se
perjudica la selectividad del procedimiento de acrecentar
la susceptibilidad magnética de una o más impurezas, sin
afectar al carbón.

El tratamiento con pentacarbonilo de hierro se
25 ejecuta, lo más preferiblemente, poniendo en contacto el car-
bón con el carbonilo, durante un tiempo comprendido entre
aproximadamente media hora y aproximadamente 4 horas, a una
temperatura comprendida entre aproximadamente 150° y apro-
ximadamente 200°C, y con una concentración de carbonilo
30 comprendida entre aproximadamente dos y aproximadamente 16 kg

por tonelada métrica de carbón.

Para unas eficaces separaciones de la pirita desde el carbón, el carbón debe machacarse hasta una finura tal que las partículas de pirita estén libres, o casi libres, de las partículas de carbón. La finura requerida depende de la distribución de tamaños de la pirita en el carbón. Un tratamiento a fondo del tema, para carbones para centrales térmicas, se da en el artículo titulado "distribución de tamaños de la pirita y asociación de partículas de carbón-pirita en los carbones para la producción de vapor de agua", U.S. Bureau of Mines, informe de investigación 7.231. La exigencia de la liberación de la pirita es aplicable a todos los tipos de separaciones físicas y, por lo tanto, no es una desventaja de esta invención. Adicionalmente, la presente tecnología para las centrales térmicas que queman carbón, requiere generalmente pulverizar el carbón, antes de quemarlo, hasta que entre el 60 y el 90% tenga un tamaño de grano inferior a malla 200.

La mejora a la que está encaminado el procedimiento de la presente invención, comprende tratar previamente el carbón crudo, antes de iniciar la reacción con el compuesto que contiene metal.

El procedimiento de la presente invención es especialmente útil para la separación de azufre elemental desde el carbón. Generalmente, la concentración de azufre elemental en el carbón crudo es de por lo menos aproximadamente 10 partes por millón y, frecuentemente, esta concentración excede de varios centenares de partes por millón.

Las concentraciones de azufre elemental que exce

den de 10 partes por millón, son tales que impiden la reacción de acrecentamiento de la susceptibilidad magnética. Las concentraciones más altas de azufre elemental, presentan mayores impedimentos. Por lo tanto, ha de entenderse que cualquier separación de azufre elemental antes de efectuar el tratamiento de acrecentamiento de la susceptibilidad magnética, mejora este tratamiento. Preferiblemente, la concentración de azufre elemental después del tratamiento de eliminación del mismo, será inferior a unas 200 partes por millón, más preferiblemente inferior a unas 50 partes por millón y, lo más preferiblemente, inferior a unas 10 partes por millón, con relación al peso total del carbón crudo que está siendo tratado.

Esencialmente puede utilizarse cualquier procedimiento para separar azufre elemental desde carbón crudo, como medio de tratamiento previo, y ejemplos de procedimientos adecuados incluyen el tratamiento térmico, el tratamiento con vapor de agua, la extracción con disolventes y la reacción química.

Este tratamiento previo comprende esencialmente, calentar el carbón, con el fin de hacer que el carbón y las impurezas sean más sensibles a la reacción de acrecentamiento magnético. La temperatura y el tiempo de calentamiento están relacionados uno con otro y, esencialmente, las temperaturas más altas requieren menos tiempo. Se prefiere esencialmente, que la temperatura y el tiempo se seleccionen de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$D \geq K \left(\frac{50}{T-90} \right)^3$$

en la que D es el tiempo en horas y T es la temperatura en grados Celsius y en la que K es preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,5, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 5 y, lo más preferiblemente, de por lo menos aproximadamente 25. La ecuación no es exacta en lo que respecta a las temperaturas inferiores a unos 95°C. Puede realizarse alguna mejora a temperaturas inferiores a los 95°C, pero el requerimiento de tiempo sería excesivo. En las circunstancias en las que la temperatura excede de la temperatura de combustión del carbón, el tiempo debe ser muy corto, con el fin de evitar la combustión y, preferiblemente, no debe exceder sustancialmente del valor de la ecuación. Adicionalmente, deben satisfacerse otras precauciones conocidas en la técnica.

Aunque operando dentro de la anterior ecuación tiempo-temperatura, se prefiere generalmente que el tratamiento previo consista esencialmente en calentar el carbón hasta una temperatura de por lo menos aproximadamente 100°C, más preferiblemente hasta una temperatura de por lo menos aproximadamente 150°C y, lo más preferiblemente, hasta una temperatura de por lo menos aproximadamente 170°C. Este tratamiento térmico previo dura preferiblemente por lo menos aproximadamente una hora y, más preferiblemente, por lo menos aproximadamente 2 horas.

El tratamiento térmico previo no necesita ir seguido inmediatamente por la reacción de acrecentamiento magnético. De aquí que pueda permitirse que el carbón se enfríe hasta la temperatura ambiente o hasta cualquier otra temperatura conveniente, antes de efectuar la reacción de acrecentamiento de la susceptibilidad magnética.

Generalmente, se prefiere mantener la temperatura del tratamiento térmico previo, por lo menos ligeramente por encima de la temperatura de la reacción de acrecentamiento magnético. Esto no es un requerimiento obligatorio; sin embargo, se consiguen generalmente resultados mejorados. Se cree que el tratamiento previo por calentamiento del carbón, volatiliza diversos componentes que pueden interferir con la reacción de acrecentamiento magnético. De aquí que, si se efectúa la reacción de acrecentamiento magnético a una temperatura que exceda de la temperatura del tratamiento previo, es posible que los componentes volátiles adicionales puedan afectar de manera algo perjudicial, a la reacción de acrecentamiento magnético.

La operación de tratamiento térmico previo puede efectuarse en presencia de uno o más aditivos gaseosos, siendo esto preferible en muchas circunstancias. Ejemplos de aditivos gaseosos adecuados incluyen nitrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amoníaco, metano, aire, etano, propano, butano, y otros compuestos hidrocarbonados en estado gaseoso a la temperatura del tratamiento previo.

Cuando se emplean estos aditivos, es preferible que se empleen en una cantidad de por lo menos aproximadamente 1,2, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 12 y, lo más preferiblemente, de por lo menos aproximadamente 120 m^3 por hora y por tonelada métrica de carbón que está siendo sometido a tratamiento.

Un aditivo particularmente preferido, es el vapor de agua. El tratamiento térmico previo, con vapor de agua se efectúa preferiblemente dentro de un margen de

temperaturas comprendido entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 300°C, más preferiblemente entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 225°C. Preferiblemente, el tratamiento previo debe efectuarse durante por lo menos aproximadamente 0,25 horas, más preferiblemente durante por lo menos aproximadamente 0,5 horas y, lo más preferiblemente, durante por lo menos una hora. La cantidad de agua oscila preferiblemente entre aproximadamente 2% y aproximadamente 50%, más preferiblemente entre aproximadamente 5% y aproximadamente 30%, y lo más preferiblemente, entre aproximadamente 10% y aproximadamente 25%, con relación al peso del carbón que está siendo tratado.

Una técnica particularmente preferida para efectuar el procedimiento de tratamiento previo de la invención, es efectuar el procedimiento mientras el carbón está en un estado fluidificado. Son adecuados los aparatos y procedimientos convencionales de lecho fluidificado. Este tratamiento fluidificado facilita enteramente el tratamiento previo de la totalidad del carbón.

Alternativamente, el carbón puede tratarse previamente, con un disolvente o con una combinación de disolvente, para efectuar la separación del azufre elemental. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen tetracloruro de carbono, tolueno, acetona, alcohol etílico, alcohol metílico, éter, amoníaco líquido, y otros compuestos adecuados para disolver el azufre elemental. Los disolventes preferidos incluyen el tetracloruro de carbono, éter de petróleo y tolueno caliente, seguidos por un lavado con acetona moderadamente caliente.

La cantidad de un disolvente particular utiliza

da, dependerá del grado de solubilidad que el azufre elemental muestre en el disolvente, a la temperatura de tratamiento. Generalmente, es preferible que el disolvente se emplee en una cantidad de por lo menos aproximadamente 500, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 1.000 y, lo más preferiblemente, de por lo menos aproximadamente 2.000 ml por kg de carbón.

La operación de separación del azufre elemental no necesita ir seguida inmediatamente por la reacción de acrecentamiento magnético. De aquí que pueda permitirse que el carbón sea almacenado durante un período de tiempo indefinido, antes de efectuar la reacción de acrecentamiento de la susceptibilidad magnética.

15

EJEMPLOS

En todos los ejemplos dados, la muestra de carbón tratada químicamente fue sometida a separación en un separador magnético, para dar una fracción de carbón, limpia, no magnética, y una fracción de desecho magnética.

20

EJEMPLO 1

Una muestra de carbón nº 6 de Illinois, fue tamizada en seco y 75 g del material de un tamaño de malla 14 x 150, se sometieron a tostación a una temperatura de 190 a 195°C, durante 12 minutos, y se trataron con pentacarbonilo de hierro, en una cantidad de 7,5 kg por tonelada métrica de carbón, siendo transportado el carbonilo en una atmósfera de nitrógeno. Una tanda de carbón idén-

30

5 • tico fue tratada previamente, calentándola a 200°C, haciendo pasar aire húmedo por el reactor, durante 15 minutos, seguido por aire seco, durante 5 minutos, y se le aplicó seguidamente un tratamiento idéntico con carbonilo de hierro. Ambas muestras fueron sometidas a la separación magnética, dando como resultado los análisis expuestos en la Tabla 1.

Tabla 1

	Carbón, sin tratamien- to previo		Carbón con tratamien- to previo.	
	Alimentación	Carbón limpio	Alimentación	Carbón limpio
Cenizas (%)	30,4	15,5	31,4	12,2
Azufre pirfítico (%)	3,89	3,90	4,03	2,37
Rendimiento (%)	-	64,0	-	59,3

EJEMPLO 2

Una muestra de carbón de Illinois como la del Ejemplo 1, se trató a 190-195°C, durante 30 minutos, con 7,5 kg por tonelada métrica, de pentacarbonilo de hierro transportado en una atmósfera de nitrógeno. Una muestra idéntica fue tratada de manera similar; sin embargo, el carbón fue tratado previamente a 190-195°C durante 30 minutos, con un gas que comprendía nitrógeno a 200 metros cúbicos por hora y por tonelada métrica, y vapor de agua a 21 kg por hora y por tonelada métrica. Como lo indica la Tabla 2, después de la separación magnética, el carbón sometido a tratamiento previo, obtuvo una mayor reducción, tanto de cenizas como de azufre pirítico.

Tabla 2

	Carbón, sin tratamiento previo	Carbón, con tratamiento previo	Alimentación Carbón limpio	Alimentación Carbón limpio
Cenizas (%)	29,2	12,2	29,4	11,2
Azufre pirítico (%)	3,69	4,48	3,63	2,87
Rendimiento (%)	-	56,5	-	56,9

EJEMPLO 3

El tratamiento de 75 g de carbón de Lower Free port con 16 kg por tonelada métrica de pentacarbonilo de
5 hierro, a 170°C, durante una hora, con una purga de nitrógeno de 250 ml por minuto, durante el calentamiento y el enfriamiento, dió como resultado un rendimiento de producto de 56,9%, que contenía 22,5% de cenizas y 1,85% de azufre pirítico. El tratamiento previo del carbón de
10 Lower Freeport con calor y/o vapor de agua, en diversas condiciones de reacción, seguido por el mismo tratamiento con carbonilo descrito arriba, dió como resultado mayores reducciones, tanto de cenizas como de azufre pirítico, en el carbón limpio. El carbón crudo de todas las
15 muestras era de un tamaño de malla 14 x 0. Las condiciones de tratamiento previo y los análisis de carbón limpio, se dan en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

Condiciones variables			Resultados				
Tratamiento previo			Producto de carbón limpio				
Nº de muestra	Agua, ml/minuto	Temperatura, ºC	Tiempo, minutos	Concentración de vapor de agua, %atm.	Rendimiento, % en peso	Cenizas, %	Azufre piritico, %
Sin tratamiento	-	-	-	-	56,9	22,5	1,85
1	-	190	10	0	54,5	11,2	1,13
2	0,95	190	10	25	52,6	13,1	1,45
3	3,35	190	10	89	55,8	10,6	0,84
4	0	260	10	0	71,4	13,5	1,23
5	0,95	260	10	28	69,7	13,9	1,02
6	3,35	260	10	98	81,2	18,7	0,84
7	0	190	30	0	73,9	15,7	0,59
8	0,95	190	30	25	68,3	12,0	0,53
9	3,35	190	30	89	68,1	11,5	0,37
10	0	260	30	0	65,6	18,6	1,27
11	0,95	260	30	28	75,3	14,8	0,77
12	3,35	260	30	98	78,6	16,4	0,58
Carbón crudo	-	-	-	-	-	28,1	1,76

EJEMPLO 4

Los efectos de la adición de diversos gases durante el tratamiento con vapor de agua de acondicionamiento previo, sobre los resultados del tratamiento con carbonilo de hierro del carbón de Lower Freeport, se presentan en la Tabla 4. Las condiciones comunes a cada uno de los ensayos, consistían en una carga de 75 gramos de carbón de Lower Freeport, tamaño de malla 14 x 0, calentado a 200°C, durante 60 minutos (incluido el calentamiento y el enfriamiento en 250 ml por minuto de N₂) con vapor de agua introducido durante el experimento a razón de 0,46 g por minuto. Como se indica en la Tabla 4, durante el tratamiento previo con vapor de agua se añadieron diversos gases. El tratamiento con carbonilo en todos los ensayos, se efectuó a una temperatura de 170°C, durante una hora, con 16 kg por tonelada métrica, de pentacarbonilo de hierro.

Tabla 4

Muestra	Sin tratamiento previo	1	2	3	4	5	6	7	8					
Condiciones:		N ₂	CO	N ₂	CO ₂	N ₂	Aire	N ₂	NH ₃	N ₂	SO ₂	N ₂	Butano	N ₂
Flujo, ml/minuto	-	150	50	100	27	123	150	150	50	100	50	100	50	100
Tiempo, minutos	-	1-60	1-60	1-60	1-60	1-60	1-30	31-60	1-60	1-60	1-60	1-60	1-60	1-60
Rendimiento, % en peso		56,9	69,6	77,4	72,3	73,9	89,8	61,3	61,2	61,8	15,3	25,1	11,9	15,3
Carbón limpio		22,5	13,3	17,7	15,9	15,3	0,42	0,57	0,44	0,31	1,85	0,40	0,52	0,47
Cenizas, %														
Carbón limpio														
Azufre pirítico, %														
Carbón limpio														

El carbón alimentado contenía 29,9% de cenizas y 1,63 % de azufre pirítico.

EJEMPLO 5

5 . Dos muestras de carbón de Lower Freeport, tratadas previamente, tanto con vapor de agua (derivado de 192 kg de agua por tonelada métrica de carbón e inyectado durante un período de una hora en una cámara de carbón a 200°C) como térmicamente (a 130°C durante 30 minutos con flujo de N₂, a razón de 1,7 litros por minuto), de un tamaño de malla 14 x 0, se trataron con diversos compuestos orgánicos que contenían hierro, como se muestra en la Ta-
10 . bla 5. El carbón se calentó escalonadamente, hasta las temperaturas indicadas, y el compuesto de hierro, que había sido vaporizado exteriormente, fue inyectado en forma de vapor en la cámara de reacción. El acetilacetato fé-
15 rrico se disolvió en acetona y se mezcló con el carbón, seguido por un secado en una corriente de nitrógeno. El carbón se calentó seguidamente, de manera escalonada, hasta la temperatura de operación aumentándose lentamente la temperatura hasta las temperaturas indicadas.

Tabla 5

Análisis del carbón limpio

Compuesto	Condiciones		Muestra	Rendimien- to, % en peso	Ceni- zas, %	Azufre inorgáni- co, %
	Tempera- tura má- xima, °C	Kg/tda. métrica				
Ferroceno	275	16	1	74,1	23,8	1,41
	275	16,2	1	69,5	24,1	1,75
Acido ferroceno- -carboxílico	275	7,9	3	81,0	25,3	1,47
	275	9,7	4	74,0	23,6	1,56
Acetil-ferroceno	275	13	5	77,2	22,7	1,41
	275	16,4	6	70,5	24,3	1,82
Ferroceno-dioato de dimetilo	275	15	7	79,1	24,0	1,46
	275	15,6	8	67,8	24,2	1,49
Acetilacetonato férrico	285	16	9	75,1	22,4	1,31
	285	16,1	10	75,3	22,7	1,64
Alimentación (sin tratar)	-	-	-	100	28,1	1,76

EJEMPLO 6

Tres muestras idénticas de carbón de Pittsburgh, tamaño malla 14 x 0, que contenían 17,9 % de cenizas y 1,67 % de azufre pirítico, se trataron con 8 kg por tonelada métrica, de pentacarbonilo de hierro, a una temperatura de 190 a 195°C, durante 60 minutos. La primera, muestra 1, no recibió tratamiento previo ninguno. La segunda, muestra 2, se sometió a tratamiento previo con vapor de agua a razón de 95 kg por tonelada métrica, a una temperatura de 190 a 195°C, durante 60 minutos. El carbón de la muestra 3 fue tratado previamente con vapor de agua a razón de 95 kg por tonelada métrica, a una temperatura de 250 a 255°C, durante 60 minutos. Todas las muestras recibieron el mismo tratamiento con pentacarbonilo de hierro. El carbón tratado previamente con vapor de agua, obtuvo mayores reducciones, tanto de contenido de cenizas como de contenido de azufre pirítico, como se muestra en la Tabla 6 siguiente.

Tabla 6

Muestra	Tratamiento previo	Rendimiento, % en peso	Cenizas, %	Azufre pirí- tico, %
1	Ninguno	84,6	10,8	1,09
2	Vapor de agua (190-195°C)	84,0	9,0	0,83
3	Vapor de agua (250-255°C)	86,5	10,0	0,93

EJEMPLO 7

Un carbón bituminoso de Lower Freeport, procedente de Pensilvania, se tamizó hasta un tamaño de malla 5 • 14 x 0, y muestras de éste se trataron durante 60 minutos con 16 kilogramos de pentacarbonilo de hierro por tonelada métrica de carbón, a una temperatura de unos 170°C. La muestra 1 no fue sometida inicialmente a tratamiento previo; los experimentos 2 a 13 se realizaron cada uno con 10 ellos con muestras de 125 gramos de carbón, que fueron se- cadas a diversas temperaturas durante tiempos diversos, en un horno grande de tiro de aire forzado, en bandejas metálicas de 19 x 19 x 4,5 cm. Las muestras secas se almacenaron en una atmósfera de nitrógeno, hasta que fueron tra- 15 tadas con carbonilo. La temperatura y el tiempo de estos tratamientos previos se indican en la Tabla 7.

Tabla 7

Número de muestra	Condiciones variables de tratamiento previo Temperatura, °C	Tiempo, horas	Resultados, producto de carbón limpio		
			Rendimiento, % en peso	Cenizas, %	Azufre piritico, %
1	-	-	56,9	22,5	1,85
2	123	2	69,6	23,6	1,67
3	178	2	77,8	16,8	0,63
4	225	2	89,2	23,9	0,57
5	123	8	66,3	24,2	1,74
6	178	8	84,3	18,6	0,60
7	225	8	86,7	22,0	0,72
8	123	16	60,1	19,3	1,39
9	178	16	87,9	20,8	0,56
10	180	16	85,5	16,6	0,59
11	225	16	88,6	23,5	0,68
12	123	48	59,1	16,5	1,04
13	178	48	88,5	22,3	0,63
14	225	48	87,5	23,0	0,72

EJEMPLO 8

Una muestra de carbón número 6 de Illinois se humedeció con agua y, seguidamente, se secó en un reactor de lecho fluidificado, con gas de escape sintético, consistente en aproximadamente 5,5% de O_2 , 12,9 % de CO_2 y 81,6 % de N_2 , durante 15 minutos, a una temperatura de 305°C. La muestra se trató (al cabo de un intervalo de 2 años, durante los cuales fue almacenada bajo nitrógeno para evitar su deterioro) durante 60 minutos con 16 kg. de pentacarbonilo de hierro por tonelada métrica de carbón, a una temperatura de 170°C. Después de la separación magnética, el carbón limpio representaba el 78,8% del material de partida, con un contenido de cenizas de 17,1% y un contenido de azufre pirítico de 1,33%. El carbón alimentado tenía un contenido de cenizas de 30,4% y un contenido de azufre pirítico de 3,89 %, y este carbón no responde significativamente al tratamiento con carbonilo de hierro, en lo que respecta a la separación de pirita, en ausencia de un tratamiento previo.

EJEMPLO 9

5 . Un carbón de Pittsburgh que contenía 25 partes por millón de azufre elemental, 17,9 por ciento en peso de cenizas y 1,67 por ciento en peso de azufre pirítico, se tamizó hasta un tamaño de malla 14 x 0, y se trató con 8 kilogramos de pentacarbonilo de hierro por tonelada métrica de carbón, a una temperatura de aproximadamente 190 a 195°C, durante 60 minutos. Se efectuó una separación magnética después del tratamiento con carbonilo. El experimento 1 no fue sometido inicialmente a tratamiento para la separación de azufre elemental, y los experimentos 2 a 5 fueron sometidos a tratamiento por los procedimientos descritos, para separar sustancialmente la totalidad del azufre elemental, antes de la reacción con carbonilo. La Tabla 9 proporciona para cada uno de estos experimentos, el rendimiento de carbón limpio, con relación al porcentaje en peso de la alimentación de carbón crudo, y el porcentaje en peso de cenizas y de azufre pirítico, del carbón limpio.

10

15

20

Tabla 9
Análisis del carbón limpio

Experi- mento Nº	Técnica de separación de azufre	Azufre elemen- tal (ppm)	Rendimiento, % en peso	Cenizas, %	Azufre pirí- tico, %
1	Ninguna	25	84,6	10,8	1,09
2	Azufre separado con tolueno y acetona	<1	84,0	9,3	0,90
3	Azufre separado con éter de petróleo	<1	85,9	9,4	0,85
4	Azufre separado con vapor de agua, 95 kg/tonelada métrica, 190-195°C	<1	84,0	9,0	0,83
5	Azufre separado con vapor de agua, 95 kg/tonelada métrica, 250-255°C	<1	86,5	10,0	0,93

EJEMPLO 10

5 • Un carbón bituminoso de Lower Freeport, procedente de Pensilvania, que contenía 156 partes por millón de azufre elemental, se tamizó hasta un tamaño de grano inferior a malla 14. Dos muestras fueron tratadas con 2 kg de pentacarbonilo de hierro por tonelada métrica de carbón, a una temperatura de unos 190 a 195°C. La muestra 1 no fue sometida a tratamiento previo para la separación del azufre elemental, mientras que la muestra 2 fue trata
10 da con tolueno caliente y lavada con acetona moderadamente caliente, antes del tratamiento con carbonilo. Los resultados comparativos se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10

Nº de muestra	Carbón alimentado		Carbón limpio			
	Cenizas (% en peso)	Azufre pirítico (% en peso)	Azufre (ppm)	Rendimiento (% en peso)	Cenizas (% en peso)	Azufre pirítico (% en peso)
1	33,0	2,19	156	86,8	28,5	2,44
2	33,0	2,19	>1	79,5	20,4	1,52

EJEMPLO 11

5 . Un carbón de Illinois que contenía 105 partes
por millón de azufre elemental se tamizó hasta un tamaño
de malla de 14 x 150. Tres muestras fueron tratadas con
7,5 kg de pentacarbonilo de hierro por tonelada métrica
de carbón, a una temperatura de aproximadamente 175 a
195°C, durante 60 minutos. La muestra 1 no fue sometida
10 a tratamiento previo para la separación de azufre elemen-
tal, mientras que las muestras 2 y 3 fueron tratadas am-
bas con tolueno caliente y lavadas con acetona moderada-
mente caliente, antes del tratamiento con carbonilo de
hierro. Los resultados comparativos se muestran en la Ta-
bla 11.

Tabla 11

Análisis del carbón limpio

Número de muestra	Azufre elemental (ppm)	Temperatura de tratamiento con carbonilo	Rendimiento, % en peso	Cenizas, (% en peso)	Azufre pirítico (% en peso)
1	105	190-195°C	69,6	20,9	3,68
2	<1	175-180°C	74,2	15,2	3,04
3	<1	190-195°C	66,6	12,2	2,96
Análisis de la alimentación					
			-	25,5	3,91

EJEMPLO 12

Un carbón de Lower Freeport tamizado hasta un tamaño de malla 14 x 0, se trató durante una hora con 16 kilogramos de pentacarbonilo de hierro por tonelada métrica de carbón, a una temperatura de unos 170°C. La muestra 1 no fue sometida a tratamiento previo para la eliminación de azufre elemental, mientras que las muestras 2 y 3, fueron tratadas en las condiciones especificadas en la Tabla 12, para separar una porción de azufre elemental que se indica. Los resultados se muestran en la Tabla 12 como lo indica un análisis del carbón alimentado antes de cualquier tipo de tratamiento.

14028

Tabla 12

Nº de muestra	Tratamiento previo	Azufre elemental (ppm)	Rendimiento, % en peso	Cenizas, %	Azufre pirítico, %
Alimentación					
1	-	242	100,0	28,1	1,76
2	Ninguno	242	56,9	22,5	1,85
3	Calentado en aire a 137°C, 16 horas	51	59,5	17,3	0,98
	Vapor de agua, 19 kg/to melada métrica, H ² 1700 ml/minuto a 130-140°C durante 15 minutos	160	78,1	21,5	1,58

EJEMPLO 13

5 . Una muestra de 75 gramos de carbón número 6 de Illinois, tamizada hasta un tamaño de malla 14 x 150, se colocó en un reactor rotatorio. Se sublimaron 2,5 kg de azufre elemental por tonelada métrica de carbón, y se dejaron que reaccionaran con el carbón durante 30 minutos a unos 200°C, sin flujo de gas. Una muestra correspondiente de 75 g no recibió ningún tratamiento previo. Cada una de las muestras se sometieron seguidamente a tratamiento con 7,5 kg de pentacarbonilo de hierro por tonelada métrica de carbón, a 190-195°C, durante 30 minutos. La tabla 7 proporciona el análisis que hace al caso del carbón alimentado y del carbón limpio, para cada una de las muestras.

10

Tabla 13

Análisis de la alimentación Análisis del carbón limpio

Muestra	Cenizas, %	Azufre pirítico, %	Rendimiento, % en peso	Cenizas, %	Azufre pirítico, %
Azufre tratado	27,1	4,42	74,8	27,0	4,52
Sin tratamiento previo	30,4	3,89	64,0	15,5	3,90

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes.

10 1ª.- Un procedimiento para mejorar carbón, en el cual un carbón crudo se trata con un compuesto que contiene un metal, con el fin de acrecentar la susceptibilidad magnética de una o más impurezas susceptibles al tratamiento con compuesto que contiene metal, permitiendo de este modo la separación de estas impurezas por separación magnética, caracterizado por la operación de tratar previamente 15 el carbón por calentamiento del mismo hasta una temperatura y durante un período de tiempo, suficientes ambos para satisfacer o exceder de una relación de tiempo y temperatura expresada como :

20
$$D \geq K \left(\frac{50}{T-90} \right)^3$$

en la que D es el tiempo en horas y T es la temperatura en grados Celsius no siendo ésta inferior a unos 95°C, y donde K es por lo menos aproximadamente 0,5.

25 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto que contiene metal es un compuesto orgánico que contiene hierro.

30 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª caracterizado porque dicho compuesto que contiene metal es capaz de ejercer una presión de vapor suficiente, con el hierro como componente del vapor, para hacer que el hierro

entre en contacto con la impureza, a la temperatura de reacción.

5. 4ª.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque dicho compuesto que contiene metal comprende uno o más miembros seleccionados del grupo consistente en ferroceno, derivados de ferroceno y compuestos de hierro de beta-dicetona, ferroceno-dioato de dimetilo, ácido 1,1'-ferrocenodicarboxílico, acetilacetonaato férrico, acetilacetonaato ferroso, carbonilo de hierro, pentacarbonilo de hierro, carbonilo de níquel, carbonilo de cobalto, carbonilo de molibdeno, carbonilo de wolframio y carbonilo de cromo.

15 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto que contiene metal es un compuesto inorgánico que contiene hierro.

20 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, caracterizado porque el tratamiento con pentacarbonilo de hierro se efectúa dentro de un margen de temperaturas de aproximadamente 150°C a aproximadamente 200°C, durante un período de tiempo de aproximadamente media hora a aproximadamente 4 horas.

25 7ª.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente caracterizado porque K es por lo menos aproximadamente 5 y, preferiblemente, por lo menos aproximadamente 25.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tratamiento previo se ejecuta a una temperatura de por lo menos 150°C y, preferiblemente, de por lo menos 170°C.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,

30

14028

caracterizado porque la duración del tratamiento previo es de 1 hora por lo menos y, preferiblemente, de 2 horas por lo menos.

5 10^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a, caracterizado porque el tratamiento previo se efectúa en presencia de uno o más aditivos seleccionados del grupo consistente en nitrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amoníaco, metano, aire, etano, propano, butano y otros compuestos hidrocarbonados gaseosos.

15 11^a.- El procedimiento de la reivindicación 10^a, caracterizado porque dichos aditivos se emplean en una cantidad de por lo menos aproximadamente 1,2 m³ de aditivo gaseoso por hora y por tonelada métrica de carbón que está siendo tratado.

12^a.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque las impurezas comprenden pirita y/o minerales formadores de cenizas.

20 13^a.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, que se caracteriza por la operación de separar azufre elemental desde las impurezas, antes de la operación de acrecentar la susceptibilidad magnética de las impurezas.

25 14^a.- El procedimiento de la reivindicación 13^a, caracterizado porque el azufre elemental se separa por extracción con disolvente.

30 15^a.- El procedimiento de la reivindicación 14^a, caracterizado porque el disolvente se selecciona del grupo consistente en tetracloruro de carbono, tolueno, acetona, alcohol metílico, alcohol etílico, éter y amoníaco lí

quido.

16^a.- El procedimiento de la reivindicación 13^a, caracterizado porque la concentración de azufre elemental del carbón, después de la operación de separación de azufre elemental, es inferior a unas 200 partes por millón, preferiblemente inferior a 50 partes por millón y, más preferiblemente, inferior a 10 partes por millón.

17^a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR CARBON".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUL 1978
P.A.

Alberio de Elizaburu
Por Poder

