



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

(11) NUMERO	473.152
(22) FECHA DE PRESENTACION	7-9-78

(10) A2

CERTIFICADO DE ADICION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
No. 831.343	7 de Septiembre de 1.977	EE. UU. de América.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C10L	

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 454.960, concedida el 24 de Octubre de 1.977 sobre: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR CARBONES TIPO LIGNITO"

(71) SOLICITANTE (S)

EDWARD KOPPELMAN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

4.424 Bergamo Drive, Encino, California 91.316 ESTADOS UNIDOS DE AMERICA.

(72) INVENTOR (ES)

EDWARD KOPPELMAN.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La solicitud presente es un certificado de adición de la solicitud Española nº 454.969, registrada el 12 de Enero de 1.977, titulada "Procedimiento para mejorar carbones tipo lignito".

5 En la solicitud principal mencionada número 454.969, se describe un procedimiento para mejorar los carbones de tipo lignítico incluyendo el lignito ó carbón bituminoso, y carbones subbituminosos, para que sean más idóneos como combustible sólido como resultado de su reestructuración térmica, produciendo un compuesto carbonáceo mejorado que es estable, resistente a la acción de la intemperie y de mayor valor calorífico, que se aproxima al del carbón bituminoso. Como resultado de dicho procedimiento, 10 los vastos depósitos existentes de carbón de tipo lignítico se convierten en un combustible útil y ofrecen una solución en potencia a la actual crisis energética.

Además de los grandes depósitos existentes de carbones de tipo lignítico, cada año se generan vastas cantidades de materiales de tipo 15 celulósico, tanto de origen natural, como la turba, así como materiales residuales derivados de operaciones de explotación forestal y residuos agrícolas, que se tienen disponibles en una forma inapropiada para uso eficaz como combustible comercial. Los materiales celulósicos residuales como el serrín, virutas, ramas y trozos de operaciones de explotación forestal, así como diversos materiales residuales agrícolas, como los tallos de la planta del algodón y similares, han representado con anterioridad a esta invención un problema de eliminación de desperdicios. Por consiguiente, siempre ha existido la necesidad de disponer de un procedimiento para 20 convertir dichos materiales celulósicos en productos combustibles valiosos, proporcionando de este modo no solamente una solución en potencia a la escasez de combustible y la actual crisis energética, sino también se elimina el gasto de la evacuación y eliminación de dichos materiales residuales.

30 Además de los problemas anteriores, las reglamentaciones fede

rales y de los Estados, como las dictadas por la agencia de protección del medio ambiente, así como el Estado de California, han impuesto limitaciones relativamente estrictas sobre la cantidad de azufre en los aceites de calefacción que se pueden quemar en lugares públicos para la generación de electricidad y vapor de agua. Las actuales reglamentaciones de la EPA permiten un contenido máximo de azufre por libra de aceite de calefacción aproximadamente 0,7 %, mientras que el estado de California ha impuesto reglamentaciones que limitan el contenido de azufre a un nivel máximo de 0,3 % azufre en ciertas zonas. Para poder cumplir con estas reglamentaciones, ha sido necesario con anterioridad a esta invención combinar los aceites de calefacción de contenido de azufre relativamente elevado con aceites de calefacción de bajo contenido de azufre importados del extranjero para conseguir una mezcla residual con un contenido de azufre dentro de los límites permisibles. El coste superior de los combustibles extranjeros de bajo contenido de azufre hace que esta práctica sea no solamente costosa, sino que además hace que dependamos de fuentes de aceite extranjeras. El problema anterior se resuelve, según la presente invención, proporcionando un producto a modo de coque con un contenido de azufre extraordinariamente bajo y con un bajo contenido de cenizas que, al triturarse, se puede mezclar con aceites combustibles de elevado contenido de azufre formando una mezcla en suspensión líquida residual que cumple las exigencias de las reglamentaciones con respecto al contenido de azufre.

Los beneficios y ventajas del presente invento se consigne por un procedimiento en el cual diversos materiales celulósicos como la turba, desperdicio forestales y agrícolas y similares, se emplean como material de alimentación y se cargan en un autoclave en el cual se calientan a una temperatura elevada de por lo menos aproximadamente 399°C y una presión de por lo menos aproximadamente 70 kg/cm² durante un periodo de tiempo controlado para efectuar una conversión de la humedad y una parte de los componentes orgánicos en una fase gaseosa y una restructuración térmica del ma-

terial de alimentación en un producto carbonáceo a modo de coque. La fase gaseosa formada durante la operación en autoclave se extrae y su parte no condensable proporciona un gas combustible que se puede recuperar para utilizarse en el proceso de elaboración. El producto de coque sólido obtenido se enfría al final de la fase del proceso en autoclave a una temperatura a la que se puede exponer a la atmósfera sin combustión y se puede moler después según se desee para obtener un combustible particulado.

Según otra modalidad de la presente invención, el producto de coque obtenido en el autoclave se muele a un tamaño de partícula de menos de aproximadamente una malla del número 48 y preferiblemente a un tamaño de partícula menor que una malla del número 200, después de lo cual se mezcla con un combustible de calefacción de elevado contenido de azufre en una cantidad que oscila desde tan solo aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 50 % en peso de la mezcla total, produciendo una suspensión líquida. Las características del coque particulado permiten la formación de suspensiones estables sin adición de ningún agente químico de suspensión, y el bajo contenido de azufre de una magnitud de tan solo aproximadamente 0,1 % y un contenido de ceniza de tan solo aproximadamente 1 % a 4 %, proporciona una mezcla de combustible satisfactoria.

Otros beneficios y ventajas de la presente invención resultarán evidentes al leer la descripción de las modalidades preferibles tomando como referencia los dibujos y ejemplos.

El dibujo comprende un diagrama esquemático de avances de producción de las fases del proceso según la modalidad preferible de la presente invención.

La secuencia de fases comprendidas en el procedimiento de la invención se ilustra esquemáticamente en el diagrama de avances de producción que comprende el dibujo. Según se ilustra, un material celulósico de alimentación, ó mezcla de varios materiales celulósicos de alimentación se introduce en una etapa de tratamiento previo en la cual el material de ali

mentación se somete a una trituración, pulverización y tamizado apropiados para proporcionar un material del tamaño de partícula deseado, después de lo cual el material molido de alimentación se introduce en un reactor a temperatura y presión elevadas en el cual se somete a calor a presión para extraer el contenido de humedad y los componentes orgánicos volátiles y los productos de descomposición térmica a una fase gaseosa y para efectuar además una restructuración térmica controlada de la estructura química del material carbonáceo. Los subproductos gaseosos se extraen del reactor y se introducen en un condensador en el cual la fase condensable se recupera como gas combustible de subproducto que se puede reciclar convenientemente para utilizarse en el proceso de elaboración y en la generación de potencias suplementaria. El producto de reacción pasa desde la zona de reacción del reactor a una zona de enfriamiento en la cual se enfría a una temperatura menor a la cual se puede exponer a la atmósfera sin que se produzca combustión u otros efectos perjudiciales. Desde la zona de enfriamiento, el producto sólido de reacción ó producto de coque se traslada a almacenamiento. Según una modalidad preferible de la presente invención, el producto de coque se traslada de almacenamiento a una etapa de trituración ó molidura en la cual el producto de coque se pulveriza adicionalmente hasta que alcanza el tamaño deseado haciendo que sea idóneo para ser utilizado como un combustible sólido particulado en consonancia con el tipo particular de horno y el diseño del quemador que se ha de emplear. Se comprenderá también que una parte del producto de coque triturado se puede trasladar desde el molino a un mezclador en el cual se mezcla con un suministro de aceite combustible, formando una suspensión líquida que contiene una proporción controlada del coque de madera particulado en suspensión. El aceite combustible resultante y el producto de su suspensión de coque se traslada desde el mezclador a un punto de almacenamiento del producto.

Según el diagrama de avance de producción, el material de alimentación puede comprender cualquiera de una variedad ó mezcla de materia-

les celulósicos, incluyendo materiales celulósicos residuales derivados de operaciones de explotación forestal y residuos agrícolas. Por ejemplo, - los materiales celulósicos de origen natural, como la turba, así como los materiales celulósicos residuales, como el serrín, corteza, virutas, ramas y astillas derivados de operaciones de explotación forestal y de serrerías así como diversos materiales de residuos agrícolas, como los tallos de - plantas de algodón, cáscaras de nueces, desperdicios de las mazorcas y similares, se pueden emplear satisfactoriamente.

El material de alimentación, antes de introducirse en el autoclave, se somete discrecionalmente a una fase de tratamiento previo que puede comprender la fase de someter el material a un tratamiento preliminar para extraer el exceso de agua con el fin de reducir el contenido de humedad residual a un nivel que facilite el manejo así como reducir la magnitud de la humedad que se ha de eliminar en la fase ulterior de reacción. Como prácticamente toda la humedad en el material de alimentación se elimina durante la operación en autoclave, dicha fase de tratamiento previo no suele ser necesaria con la mayoría de los materiales residuales agrícolas y forestales. La fase de tratamiento previo puede incluir además la operación de someter al material de alimentación a una operación apropiada de trituración ó molturación, por la cual su tamaño de partícula, dependiendo de la naturaleza del material de alimentación, se reduce a un tamaño que facilita el manejo y elaboración. La fase de trituración ó molturación puede comprender además fases apropiadas de clasificación ó tamizado para separar las partículas de tamaño excesivo con objeto de reciclarlas a través del dispositivo triturador.

El material de alimentación, con ó sin la fase discrecional de tratamiento previo, se introduce después por el extremo de entrada en un reactor en el cual se somete a una temperatura de por lo menos aproximadamente 399°C y una presión de por lo menos aproximadamente 70 kg/cm², durante un periodo de tiempo controlado para efectuar una restructuración

térmica controlada de su estructura química y para efectuar una conversión de la humedad y una parte de los componentes orgánicos volátiles, así como los productos de descomposición térmica, en una fase gaseosa que se extrae del reactor y se hace pasar convenientemente a través de un condensador para la separación y recuperación de la fase condensable que contiene componentes químicos valiosos como subproducto. La fase gaseosa - prácticamente no condensable extraída del condensador se pueden emplear convenientemente como combustible gaseoso para calentar el reactor y para la generación de potencia auxiliar para el proceso de elaboración, utilizando el sobrante como producto comercial.

A pesar de que las temperaturas de por lo menos aproximadamente 399°C son convenientes durante la reacción en autoclave, son preferibles las temperaturas de aproximadamente 538°C debido al mayor régimen de volatilización y restructuración térmica del material de alimentación para producir un valor de carbón fijo más elevado, proporcionando de este modo tiempos de permanencia menores en el autoclave y una mayor eficacia de la operación. La temperatura de la reacción en autoclave puede llegar a alcanzar aproximadamente 677°C, pero las temperaturas por encima de este nivel suelen ser inconvenientes debido a que se produce una elevada proporción de gases no condensables con respecto al producto de coque sólido mejorado. Se han obtenido resultados particularmente satisfactorios empleando temperaturas del orden de aproximadamente 538°C a aproximadamente 649°C a presiones del orden de aproximadamente 70 kg/cm² a aproximadamente 210 kg/cm². La presión máxima utilizable puede llegar a alcanzar 232 kg/cm². Las presiones generalmente por encima de aproximadamente 232 kg/cm² son indeseables debido a los elevados costes de fabricación de los recipientes de presión capaces de resistir presiones de esta magnitud y la ausencia de beneficios apreciables a dichas presiones elevadas por encima de los obtenidos a menores niveles de presión de aproximadamente 210 kg/cm².

El tiempo de permanencia del material de alimentación en autoclave variará dependiendo de la relación específica de temperatura-presión-tiempo que se controla dentro de los parámetros que se expondrán más adelante, para efectuar una evaporación prácticamente completa del contenido de humedad y la volatilización de algunos de los componentes volátiles y una restructuración térmica controlada del material de alimentación celulósico.

La restructuración térmica no se comprende completamente pero se cree que consiste en dos ó más reacciones químicas simultáneas que tienen lugar entre los productos de pirólisis y los gases presentes dentro de la estructura celular del material celulósico de alimentación. El efecto neto de esta reacción de estructuración son cambios en las características químicas resultantes en un aumento en la relación de carbono-hidrógeno y una reducción en el contenido de azufre y oxígeno, medido por el análisis final del producto de coque. Durante la operación en autoclave, se produce también un grado controlado de restructuración térmica y/o descomposición de la estructura química, acompañado por la generación de componentes gaseosos adicionales que entran también en la fase gaseosa.

El tiempo de permanencia requerido en el reactor se reduce según aumenta la temperatura y la presión en el autoclave, mientras, que por el contrario, se necesitan tiempos de permanencia mayores cuando se emplean temperaturas y presiones de menor magnitud. Normalmente, son satisfactorios los tiempos de permanencia que oscilan entre unos 15 minutos hasta aproximadamente una hora a temperaturas del orden de aproximadamente 482°C a aproximadamente 649°C a presiones del orden de 70 kg/cm² a 210 kg/cm². Se han obtenido también resultados convenientes con ciertos materiales empleando temperaturas y presiones en la región superior de los niveles permisibles utilizando tiempos de permanencia de tan solo unos 5 minutos, mientras que se pueden emplear también tiempos de permanencia superiores a una hora. En general, el empleo de tiempos de permanencia superior

res a aproximadamente una hora no ofrecen beneficios apreciables sobre los obtenidos empleando tiempos de permanencia de unos 15 minutos a aproximadamente una hora y además la reducción de producción resultante y la menor eficacia del proceso de elaboración asociado con dichos tiempos de permanencia excesivos son indeseables desde un punto de vista económico.

La presionización del interior del autoclave se puede conseguir convenientemente controlando la cantidad de material celulósico de alimentación cargado con relación al volumen interior del autoclave, considerando al contenido de humedad de la carga, de modo que al calentarla a una temperatura elevada, la formación de la fase gaseosa compuesta por vapor de agua sobre calentado y materia orgánica volátil efectúe una compresión del autoclave dentro de los límites de presión convenientes. Se puede conseguir una compresión suplementaria del autoclave, si se desea, introduciendo gases a presión antioxidantes ó reductores en el autoclave así como vapor de agua a presión.

Al final de la fase de autoclave, según una modalidad del presente invento, se permite que el autoclave se enfríe, por enfriamiento al aire ó mediante el empleo de un fluido de enfriamiento, como agua refrigerante, por ejemplo, a una temperatura por debajo de la cual el producto de coque sólido mejorado en el autoclave se puede exponer al aire sin efectos perjudiciales. Normalmente, es adecuado un enfriamiento del autoclave a una temperatura por debajo de aproximadamente 149°C. Un enfriamiento del autoclave a temperaturas cercanas a 100°C ó inferiores en presencia de la fase gaseosa es en general indeseable debido a la condensación del agua gaseosa que humedece el producto de coque aumentando su contenido de humedad y reduciendo correspondientemente su valor calorífico. De preferencia, la operación de enfriamiento se realiza después que las fases gaseosas serán extraído para evitar que los componentes orgánicos volatilizados, incluyendo fracciones de hidrocarburos relativamente pesadas y alquitranes, se condensen y se depositen sobre las superficies y dentro de los poros -

de la estructura del coque.

El producto de coque mejorado tiene en general una apariencia de color negro mate que tiene una estructura porosa y un contenido de humedad residual del orden de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 5 % en peso.

Según la modalidad preferible del procedimiento presente, al final de la operación en autoclave, se libera la presión elevada resanante en el autoclave a la temperatura de funcionamiento del autoclave y se recuperan los componentes de hidrocarburo por condensación y se recuperan los componentes gaseosos orgánicos no condensables como gas combustible de subproducto. En esta situación, se efectúa tan solo un pequeño grado de deposición de los componentes orgánicos volatilizados sobre el producto de coque. El producto de coque así producido se caracteriza, a pesar de todo, por tener una estructura transformada térmicamente que es de un valor calorífico mejorado.

Se comprenderá también que se puede realizar una operación en autoclave y de recubrimiento en dos etapas en la cual la fase gaseosa extraída del autoclave, mientras se encuentra todavía a temperatura elevada, se traslada a una segunda cámara de autoclave en la cual el material de alimentación se puede elaborar utilizándolo como medio de enfriamiento para condensar los alquitranes y aceites en la fase gaseosa.

El producto de coque sólido enfriado se traslada desde la zona de enfriamiento, según el diagrama de avance de producción, a un punto de almacenamiento de producto de coque del cual se puede envasar y enviarse en recipientes ó a granel, ó como variante, se puede elaborar de un modo adicional sometándolo a una operación apropiada de molturación para descomponer los aglomerados formados durante la operación en autoclave, así como para reducir adicionalmente el producto al tamaño de partícula deseado por término medio. La magnitud de la molturación del producto de coque variará dependiendo del uso final al que se destine y del diseño

particular del quemador que se ha de emplear para efectuar su combustión como combustible sólido particulado. Por ejemplo, si el producto de coque se ha de emplear en diseño de quemadores del tipo utilizado para la combustión de carbón en polvo y combustible similares, se pueden utilizar tamaños de partículas de menos de aproximadamente una malla del número 48 y -
5 - preferible menos de una malla de aproximadamente el número 200. Como variante, si el producto de coque se puede emplear en equipo de caldeo automático de hornos ó calderas, se pueden emplear satisfactoriamente mayores tamaños de partículas.

10 Cualquiera que sea el tamaño de partícula, el producto de coque comprende un combustible de calefacción sólido valioso y se puede emplear directamente en dicha forma ó mezclarlo con otros combustibles tradicionales. El producto de coque se caracteriza por tener un contenido de azufre muy bajo, normalmente inferior a aproximadamente el 1 % en peso, y con mayor normalidad, del orden de aproximadamente de 0,2 % a tan solo 0,08 % -
15 - en peso de azufre. Además, el producto de coque se caracteriza porque además por tener un contenido de ceniza muy bajo, normalmente menor a aproximadamente el 5 %, que llega a alcanzar tan solo el 1 % ó menos. Ciertos materiales de residuos agrícolas, como los tallos de algodón, por ejemplo,
20 producen un compuesto de coque que tiene hasta el 20 % de cenizas y menos del 1 % de azufre. Normalmente, el producto de coque tiene un valor calorífico del orden de aproximadamente 6.105 kilocalorias/kg a aproximadamente 8.325 kilocalorias/kg.

25 Debido al contenido de azufre y de ceniza extraordinariamente bajos del producto de coque, se puede emplear convenientemente mezclándolo con otros combustibles de elevado contenido de azufre para producir una mezcla de combustible resultantes que tiene un contenido de azufre por término medio sustancialmente menor y dentro de los niveles permisibles -
prescritos por la EPA y otras reglamentaciones estatales y locales. A pesar de que el producto de coque molido se puede mezclar convenientemente
30

con combustibles sólidos particulados, como diversos carbones bituminosos y antracitas, se obtienen resultados particularmente convenientes cuando se mezclan con aceites combustibles para producir una suspensión líquida que contiene tan solo aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 50 % en peso de coque. La cantidad máxima de coque incorporado con el aceite combustible líquido está determinada por consideraciones de aumento de viscosidad de la suspensión según aumenta la concentración de coque particulado. En general, el límite superior de la concentración del coque es aquel nivel en el cual se obtiene una suspensión de viscosidad necesaria para poderla bombear y a cuya viscosidad se efectúa una fragmentación adecuada de la suspensión a través de los diversos tipos de toberas de quemadores comerciales en existencia. A pesar de que la invención contempla concentraciones de suspensiones que contienen tan solo un 1 % en peso de coque, las concentraciones de tan bajo nivel no mejoran notablemente los beneficios que puedan alcanzar por la incorporación de los productos de bajo contenido de azufre y de bajo contenido de ceniza y normalmente son preferibles las concentraciones de por lo menos el 25 % hasta aproximadamente el 50 % en peso a niveles de concentración de aproximadamente el 50 % en peso, el contenido de azufre por término medio de la mezcla en suspensión equivale a aproximadamente a la mitad del contenido de aceite combustible empleado, permitiendo por lo tanto el empleo de una variedad de aceites combustibles de elevado contenido de azufre para producir mezclas de suspensiones de aceites aceptables que se adaptan a las reglamentaciones de la EPA, estatales y locales, sobre azufres.

Se ha descubierto que la mezcla del coque molido a tamaños de partículas de menos de aproximadamente una malla del nº 150 y preferiblemente de un tamaño de partícula en el cual el 80 % es menor a una malla del nº 200, da por resultado una suspensión relativamente estable en concentraciones que llegan a alcanzar el 50 % de coque y el 50 % de aceite combustible sin necesidad de emplear cantidades apreciables de agentes su

plementarios de suspensión para conseguir una mezcla de suspensión estable. Normalmente, no se necesitan agentes de suspensión suplementarios empleando el producto de coque presente mientras que, cuando se trata de mezclar adicionales bituminosos y de carbón de antracita con aceite en suspensión dichos agentes son necesarios. Por consiguiente, se consigue mediante la invención presente una sustancial simplificación en la formación de la suspensión y una reducción en el coste de la mezcla final.

Para ilustrar adicionalmente el procedimiento del presente invento, se exponen los ejemplos específicos siguientes: Se comprenderá que los ejemplos se ofrecen a título ilustrativo y que no se pretende que limiten el alcance del invento según se ha descrito y según se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO 1

Un material celulósico de material de alimentación que comprendía 59,5 gramos de una mezcla de madera de roble y madera de pino secas se depositó en un reactor de prueba junto con 23,4 gramos de agua. La carga de madera tenía la forma de tiras cuadradas de 1,61 cm² y 3,32 cm² con una longitud nominal de 203 mm.

El sistema del reactor de prueba consistía en una cámara cilíndrica de acero inoxidable que tenía un diámetro interno de 34,92 mm y una longitud de 304,8 mm proporcionando un volumen total de 294,97 cm³. El reactor estaba provisto de un conducto conectado a un condensador refrigerado por agua y un colector de gas de desplazamiento de agua. Un manómetro de 351 kg/cm² se conectó al reactor para verificar continuamente la presión, y se introdujo un termopar tipo K en una cavidad en el reactor para verificar continuamente la temperatura. El sistema comprendía una válvula de presión elevada de punta cónica en el conducto entre el reactor y el condensador de gas para purgar la fase gaseosa del reactor y mantener la presión deseada dentro de la cámara del reactor.

Después de haberse cargado y cerrado el reactor, se colocó en

posición horizontal en una mufla caliente. Después de un periodo de 5 minutos, la presión del reactor se había elevado a 105 kg/cm² relativos y la temperatura interna indicada por el termopar era de 299°C. En este punto, se abrió la válvula de salida ligeramente y se ventiló suficiente gas a través del sistema condensador para mantener la presión dentro del reactor prácticamente constante a 105 kg/cm². Durante el periodo de 5 minutos siguientes, ó después de un total de 10 minutos siguientes a la colocación del reactor en la mufla, la temperatura dentro del reactor, indicada por el termopar, era de 556°C. El reactor se separó después de la mufla y se dejó que se enfriara a aproximadamente 93°C.

Se recuperó un producto de coque sólido que comprendía 18,9 gramos del reactor y se recuperaron 20 cm³ de líquido del sistema del condensador. El gas producido fué superior a la capacidad de la botella colectora de gas, que tenía un volumen de 7.800 cm³.

Una inspección visual del producto de coque sólido revelaba que era de color negro y tenía una estructura de panel que correspondía predominantemente a la estructura original de la madera celulósica y tenía la apariencia de un líquido coagulado en varios lugares. Los palitos individuales iniciales de roble y pino se deformaron durante el proceso de reacción, por lo que el coque sólido recuperado tenía la forma de un solo cilindro con un diámetro menor que el de la cámara del reactor.

La fase gaseosa recuperada ardía con una llama de color azul pálido típica de las mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono y metanol.

El análisis del producto sólido era como sigue:

Humedad (% peso)	3,93
Volátiles (% peso)	8,47
Ceniza (% peso)	8,82
	1,09
	1,13
Carbono fijado (%/peso)	86,5
	90,1

Valor calorífico, kilocaloria/kg	7,942
	8,262

Análisis Químico

5	C (%/peso)	88,8 92,4
	H (%/peso)	2,06 2,14
	S (%/peso)	0,12 0,12
	N (%/peso)	0,18 0,19
10	O (%/peso)	3,82 4,02

EJEMPLO 2

Una carga de 100 gramos de turba Canadiense se depositó en el sistema de reactor de prueba, según se ha descrito anteriormente, con relación a la figura 1, equipado con condensadores de refrigeración por vapor de agua y de refrigeración por agua. Un análisis del material de carga indica un contenido de humedad de aproximadamente el 75 % en peso.

Después de cargar el reactor, se colocó en posición horizontal en una mufla caliente en la forma descrita anteriormente con relación al ejemplo 1, y después de un periodo de 11 minutos, la presión del reactor era de 116 kg/cm² y la temperatura interna, indicada por el termopar, era de 288°C. En este punto, la válvula de gas de salida se abrió ligeramente y se ventiló suficiente gas del reactor a través del sistema condensador para mantener la presión prácticamente constante a 105 kg/cm² relativos.

Después de un periodo adicional de 23 minutos ó un total de 34 minutos después de haber colocado el reactor en la mufla, la temperatura del reactor era de 544°C. El reactor se quitó entonces de la mufla y se abrió la válvula de alta presión para liberar toda la fase gaseosa hasta que la cámara del reactor alcanzó una presión atmosférica. La válvula se cerró entonces y se dejó que el reactor se enfriará a la temperatura ambiente. Al completarse la prueba, el condensador calentado por vapor de agua

5 contenida 74 gramos de líquido, mientras que el condensador refrigerado - por agua contenía 5 gramos de líquido y 4,25 litros de un gas no condensable que había recogido en el colector de gas. El producto de reacción de coque sólido comprendía 6,99 gramos que, en una inspección visual, revelaba un producto sólido negro frágil que, en oxidación, producía 0,256 gramos de ceniza.

El análisis del gas recogido, cuyo gas al arder lo hacia con una llama azul, era como sigue:

Análisis del Gas Recogido

10	<u>Componente</u>	<u>Porcentaje Molar</u>
	Hidrógeno	4,96
	Agua	0,24
	Oxígeno	1,23
	Sulfuro de Hidrógeno	0,00
15	Argón	0,11
	Dióxido de Carbono	52,51
	Metano	19,24
	Etano	2,13
	Etileno	0,12
20	Propano	0,29
	Propileno	0,14
	Isobutano	0,02
	n-Butano	0,05
	Buteno	0,03
25	Isopentano	0,01
	n-Pentano	0,01
	Penteno	0,02
	Hexano	0,00
	Hectano	0,05
30	Benceno	0,38

<u>Componente</u>	<u>Porcentaje Molar</u>
Octano	0,00
Tolueno	0,09
Nonano	0,00
5 Xileno	0,00
Nitrógeno	14,44
Monóxido de Carbono	3,93
BTU/Scf	299,1

EJEMPLO 3

10 Se repitió la prueba según se ha descrito en el ejemplo 2, em-
pleando 173 gramos del mismo material de carga de turba utilizando el mis-
mo equipo. La presión del reactor 8 minutos después de haber colocado el -
reactor en la mufla era de 105 kg/cm², y la temperatura dentro de la cáma-
ra del reactor era de 232°C. Después de un tiempo de permanencia adicional
15 de 21 minutos a dicha temperatura, ó un total de 29 minutos después de ini-
ciarse el ciclo de calentamiento, la temperatura dentro del reactor era de
540°C y la presión se mantuvo prácticamente constante a 105 kg/cm² relati-
vos purgando la fase gaseosa en el sistema del condensador.

20 Se recuperó un total de 58 cm³ de un líquido color marrón oscu-
ro en el condensador calentado por vapor, mientras que se recuperaron 63 -
cm³ de agua de color, amarillento en el condensador refrigerado por agua. -
Se recogió un total de 11,2 litros de gas en el sistema colector de gas. Se
recuperó un producto de coque sólido que comprendía 19,2 gramos, similar -
al obtenido en el ejemplo 2. El gas al someterse a combustión ardía con -
25 una llama azul idéntica a la del ejemplo 2.

El producto de coque sólido recuperado contenía 0,41 % en peso
de humedad y tenía una composición final aproximada, sobre una base exenta
de humedad, según se expone en la tabla siguiente:

Análisis, Material de Alimentación de Turba y Producto de Coque

<u>Análisis Aproximado</u> <u>% en peso</u>	<u>Material de Alimentación</u> <u>de turba.</u>	<u>Producto de</u> <u>Coque sólido</u>
Volátiles	77,5	6,34
Ceniza	1,22	4,40
C Fijado	21,3	89,3
Valor Calorífico Superior Kilocalorias/Kg.	4.829	8.021

Análisis Final % en peso

C	51,8	90,7
H	3,14	3,35
S	0,15	0,14
N	0,61	0,83
O	43,0	0,61

El producto de coque sólido, en una base exenta de humedad, - evidencia claramente un perfeccionamiento ó mejora en su valor calorífico sobre el material de alimentación en una magnitud del 66 % y comprende un combustible sólido de elevada calidad, bajo contenido de ceniza y bajo contenido de azufre. El producto, al moverse después a un tamaño de partícula de aproximadamente malla del nº 200 es ideal para mezclarlo con aceites combustibles residuales de elevado contenido de azufre y producir un combustible de quemador del tipo de suspensión con un bajo contenido de azufre.

Una suspensión de aceite combustible se preparó empleando el producto de coque finamente molido derivado de la turba mezclando cantidades iguales en peso de producto de coque con combustible residual que contenía un 1 % de azufre. Una suspensión de las partículas de coque en el - aceite combustible se consiguió por adición del producto de coque particulado al aceite combustible mientras se agitaba por una mezcladora de elevado esfuerzo cortante. El producto de coque se añadió para proporcionar una concentración de aproximadamente el 40 % en peso de la suspensión to-

tal.

La suspensión de aceite combustible resultante tenía un contenido de azufre neto por término medio de 0,66 %, haciéndolo apropiado para utilizarse como combustible en lugares públicos para la generación de energía eléctrica y de acuerdo con las exigencias de las reglamentaciones de EPA sobre el contenido máximo de azufre. Se pudo observar además que la suspensión resultante permanecía prácticamente estable permaneciendo las partículas de coque sólido en suspensión prácticamente uniforme sin el empleo de agentes auxiliares de suspensión y/o dispersión.

EJEMPLO 4

Un material típico de un producto residual forestal que comprendía madera de pino y de abeto en una cantidad de 51,76 gramos se cargó en un sistema de reactor según se ha descrito anteriormente en el ejemplo 2. Al cabo de 7 minutos, la presión alcanzó 105 kg/cm² y el gas se ventiló para mantener la presión constante. La temperatura dentro del reactor era de 283°C. Después de un tiempo de permanencia adicional de 13 minutos la temperatura en el reactor era de 532°C y la presión se mantuvo prácticamente constante a unos 105 kg/cm² purgando la fase gaseosa al sistema condensador. Se recuperaron 17,9 gramos de producto de coque sólido, Se recuperaron 15,8 gramos de líquido.

El producto del condensador de vapor de agua consistía en 5,3 cm³ de líquido amarillo, con 0,6 cm³ de material alquitranoso que flotaba. El producto del condensador de agua consistía en 10,5 cm³ de un líquido transparente con trazas de aceite. El líquido de ambos condensadores se combinó y se separaron 14,6 cm³ de agua. Se recuperaron 0,254 gramos de alquitranes solubles en hexano. Se recuperaron 0,28gramos de alquitranes solubles en Benceno. Se recuperaron aproximadamente 9.000 cm³ de gas no condensable. La composición del valor de combustible del producto de coque sólido y la composición de la fase gaseosa no condensable se exponen en las tablas siguientes:

Composición del Producto Sólido y Valor Combustible.

	Producto Sólido (kg/kg de alimentación)	0,346
	Porcentaje de humedad	0,27 %
	<u>Análisis aproximado (exento de humedad)</u>	
5	Volátiles, %	11,04 %
	Carbono fijado, %	84,09 %
	Ceniza, %	4,87 %
	<u>Análisis final (exento de humedad)</u>	
	C, %	88,58 %
10	H, %	2,71 %
	S, %	0,06 %
	N, %	1,36 %
	O, %	2,42 %
	<u>Valor calorífico</u>	
15	Kilocalorias/kg	7.924
	kcal/gm	7.932

Composición de Gas del Producto

	Volúmen de Gas producido (litros/kg de alimentación)	180,4
	(SCF/tonelada)	(5.784)
20	Peso molar por término medio	31,9
	<u>Valor calorífico</u>	
	(kcal/M cúbico)	4.483
	(BTU/SCF)	(503,7)

Porcentaje Molar de la Composición (exento de humedad)

25	H ₂	5,87 %
	CH ₄	29,32 %
	CO	7,55 %
	C ₂ 's	4,65 %
	CO ₂	50,19 %
30	C ₃ 's	0,99 %

Porcentaje Molar de la Composición (exento de humedad)

C ₄ 's	0,47 %
C ₅ 's	0,26 %
C ₆ 's	0,40 %

EJEMPLO 5

5

10

15

20

Se repitió una prueba empleando el equipo del reactor descrito anteriormente con relación al ejemplo 2, utilizando 51,8 gramos de un material de alimentación celulósico que comprendía un residuo agrícola de tallos de algodón y bainas. La presión en el reactor alcanzó 105 kg/cm² en 6 minutos después de colocarlo en la mufla con una temperatura interna del reactor de 215°C. En este punto, la válvula se abrió y la fase gaseosa se purgó para mantener una presión en el reactor prácticamente constante a unos 105 kg/cm². Después de un calentamiento adicional de 17 minutos en la mufla la temperatura era de 540°C, durante un periodo de reacción total de 23 minutos, y se purgó continuamente gas para mantener la presión a 105 kg/cm². Al final de este periodo, el reactor se quitó de la mufla y se liberó la presión a presión atmosférica. El total de gas recuperado era de 11.240 cm³. El producto sólido total era de 16,1 gramos y los alquitranes total recuperados eran de 0,6 gramos.

La composición y valor de combustible del producto de coque sólido y la composición de la fase gaseosa no condensable se exponen en las tablas siguientes:

Composición de Producto Sólido y Valor Combustible

Sólidos Producidos (kg/kg de alimentación)	0,310
Porcentaje de humedad	1,58 %
<u>Análisis aproximado (exento de humedad)</u>	
Volátiles, %	17,45 %
Carbono fijado, %	62,00 %
Ceniza, %	20,55 %

30

Análisis final (exento de humedad)

5	C, %	72,28 %
	H, %	2,62 %
	S, %	0,69 %
	N, %	1,20 %
	O, %	2,68 %

Valor calorífico

	BTU/libra	11.510
	kcal/gramo	6.394

10 Composición del Gas del Producto

Volumen de gas producido

	(litros/kg de alimentación)	217,0
	(SCF/tonelada)	(6.966)
	Peso molar por término medio	29,2
15	Valor calorífico (kcal/M ³)	4.759
	(BTU/SCF)	(534,8)

Porcentaje molar de la composición (exento de humedad)

	H ₂	10,30 %
	CH ₄	34,44 %
20	CO	3,66 %
	C ₂ 's	4,01 %
	CO ₂	44,97 %
	C ₃ 's	1,40 %
	C ₄ 's	0,87 %
25	C ₅ 's	0,18 %
	C ₆ 's	0,17 %

EJEMPLO 6

Una carga que comprendía 60 gramos de virutas de madera y 15 cm³ de agua se depositó en un reactor de prueba. El sistema reactor de prueba consistía en una cámara cilíndrica de acero inoxidable que tenía un diámetro

30

metro de 31,75 mm y una longitud de 342,9 mm, proporcionando un volumen -
de 267 cm³. El reactor está provisto de un conducto conectado a un conden-
sador refrigerado por agua y un colector de gas de desplazamiento de agua.
Se conectó un manómetro de 351 kg/cm² al reactor para verificar continúa-
5 mente la presión, y se introdujo un termopar de tipo K en la cavidad en el
sistema del reactor para verificar continuamente la temperatura. El siste-
ma comprendía una válvula de alta presión de punta cónica en el conducto en
entre el reactor y el condensador de gas para purgar la fase gaseosa del -
reactor y mantener la presión deseada dentro de la cámara de reacción.

10 Después de haberse cargado y cerrado el reactor, se colocó en
posición horizontal en una mufla. Después de un periodo de 9 minutos, la -
presión del reactor era de 123 kg/cm² y la temperatura, indicada por el -
termopar era de 304°C. En este punto, se abrió ligeramente la válvula del
reactor y se soltó suficiente gas a través del sistema condensador para -
15 mantener la presión dentro del reactor prácticamente constante a 105 kg/
cm² relativos. Durante el periodo siguiente de 21 minutos, ó después de un
total de 30 minutos después de haberse colocado el reactor en la mufla, la
temperatura del reactor era de 530°C después de lo cual el reactor se qui-
tó de la mufla, la presión se redujo a 1,05 kg/cm² relativos, y se dejó -
20 que el reactor se enfriara al aire.

Se recuperó un producto de coque que comprendía 14,6 gramos,
junto con 11.200 cm³ de un gas combustible no condensable que representa-
ba una recuperación de sólidos total del 24 %. El producto de coque sólido
se caracterizaba por tener una apariencia de coque con una estructura poro-
25 sa frágil. El gas combustible no condensable recuperado ardía con una lla-
ma de punta amarilla.

El producto sólido se movió en un molino de bola de laborato-
rio durante 10 minutos y después se tamizó en un tamiz de malla n° 200. -
La fracción que no pasaba por la malla del n° 200 se molió durante 10 minu-
30 tos y se volvió a tamizar. La fracción que no pasaba por la malla del n°

200 se movió durante 5 minutos más, después de lo cual 12,75 gramos pasaron por una malla del número 100 y 8,69 gramos pasaron por una malla del nº 200. Se añadieron 12,75 gramos de sólidos molidos a 8,52 gramos de aceite combustible Bunker C para formar una pasta consistente que contenía 60% de sólidos. Se añadió aceite adicional a la pasta hasta que se llenaban los vacíos. En este instante, la composición tenía un 56 % de sólidos. Se añadió más aceite hasta que se observó que la mezcla fluía a la temperatura ambiente. Esta composición contenía un 52 % de sólidos.

Una segunda partida de suspensión de aceite-sólidos se preparó a partir de un producto sólido de coque similar preparado con madera que se había molido en un molino de bola y se había cribado a través de un tamiz de malla del nº 200. Cuando este producto de coque sólido se mezcló con un peso igual de aceite combustible Bunker C, la suspensión resultante demostró ser un fluido no newtoniano que tenía una viscosidad de 20.500 cps a 98°C cuando se medía en un viscosímetro Brookfield a 6 r.p.m. y 12.100 unidades cps cuando se medía a 60 r.p.m.

En los ejemplos específicos expuestos anteriormente, el autoclave comprendía un modelo de laboratorio proporcionando el autoclave de disco discontinuo para el material de alimentación. Se comprenderá que se pueden emplear satisfactoriamente autoclaves de cualquiera de los tipos conocidos en la industria, que puedan resistir las temperaturas y presiones elevadas exigidas en la práctica del procedimiento de la presente invención. Se comprenderá también que, a pesar de que la descripción expuesta se ha dirigido principalmente a autoclave de tipo discontinuo, se pueden emplear también autoclaves continuas para la práctica del procedimiento en los cuales el material de alimentación se introduce continuamente en el extremo de entrada del reactor a través de una tolva con bloqueo de presión apropiada ó dispositivo de válvula, y el producto de coque se extrae continuamente de la zona de enfriamiento del reactor a través de un dispositivo de válvula ó tolva con bloqueo de presión similar. A pesar de -

que resultará eviente que la invención descrita se ha calculado perfecta-
mente para alcanzar los beneficios y ventajas expuestos, se comprenderá --
que la invención se puede modificar y efectúarse variaciones y cambios sin
desviarse de su espíritu.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como
la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las dis-
posiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de
detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

REIVINDICACIONES

5 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 454.960, concedida el 24 de Octubre de 1.977 sobre: "Procedimiento para mejorar carbones tipo lignito, caracterizadas porque comprenden las fases de cargar el material de alimentación celulósico en un autoclave; calen-
tar el material de alimentación a una temperatura elevada de por lo menos aproximadamente 399°C a aproximadamente 676°C y a una presión de por lo menos aproximadamente 70 kg/cm² durante un periodo de tiempo necesario para convertir la humedad y por lo menos una parte de los componentes orgánicos volátiles en una fase gaseosa y para efectuar una restructuración térmica parcial de su estructura química, y un cambio en su composición química -
10 con objeto de obtener un producto de reacción sólido, y después enfriar el producto de reacción y recuperar el producto de coque sólido mejorado.

15 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la fase de calentar el material de alimentación en el autoclave se realiza a una temperatura de por lo menos 482°C hasta 676°C aproximadamente.

20 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la fase de calentar el material de alimentación en autoclave se realiza a una temperatura del orden de aproximadamente 538°C hasta aproximadamente 649°C.

4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la fase de calentar el material de alimentación en autoclave se realiza a una presión de por lo menos aproximadamente 70 kg/cm² a 232 kg/cm².

25 5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la fase de calentar el material de alimentación en autoclave a la temperatura elevada se realiza a una presión de aproximadamente 105 kg/cm² a aproximadamente 210 kg/cm².

30 6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque comprende la fase adicional de recuperar la fase gaseosa del autoclave, extraer por lo menos una parte de los componentes condensables en la fase

gaseosa y recuperar la parte condensable y la parte no condensable.

7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque comprende la fase adicional de moler el producto de coque sólido recuperado a un tamaño de partícula conveniente.

5

8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque comprende la fase adicional de moler el producto de coque sólido a un tamaño de partícula inferior a una malla del nº 48 aproximadamente, mezclar el coque sólido molido con un aceite combustible en una cantidad del orden de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % en peso de producto de coque basado en el peso total de la mezcla, produciendo una suspensión de aceite combustible líquido.

10

9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque la fase de moler el producto de coque sólido se realiza para producir partículas predominantemente de un tamaño inferior a una malla del nº 200.

15

10.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el material de alimentación comprenden materiales celulósicos elegidos del grupo consistente en turba, materiales residuales agrícolas, materiales residuales forestales y mezclas de los mismos.

20

11.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 454.960, concedida el 24 de Octubre de 1.977, sobre: "Procedimiento para mejorar carbones tipo lignito"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 24 OCT. 1978

EDWARD KOPPELMAN.

J. M. GOMEZ REYES Y POMBO

p. p. Armador J. Gomez Reyes

30

SPAIN

EDWARD KOPPELMAN,

Hoja única:

