

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 655**

51 Int. Cl.:

G01N 1/28

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2010 E 10805440 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2510330**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un testigo de carbón**

30 Prioridad:

08.12.2009 FR 0905934

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.12.2015

73 Titular/es:

**BRGM (100.0%)
39-43 Quai André Citroën Tour Mirabeau
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DEFOSSEZ, PIERRICK y
GAUCHER, ERIC**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 554 655 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un testigo de carbón

5 La presente invención se refiere concretamente a un procedimiento de preparación de un testigo de carbón. La presente invención también se refiere a un procedimiento de medición de la adsorción del CO₂ que comprende el uso del testigo de carbón según la invención.

10 El almacenamiento de CO₂ en las vetas de carbón representa un verdadero reto científico teniendo en cuenta la química y la estructura compleja de los carbones. Los “macerales” del carbón, equivalentes estructurales de los minerales de las rocas, tienen orígenes orgánicos variados y se comportan por tanto de distinta manera. Cada uno está incluido en un intervalo de porosidad específico y presenta una afinidad apropiada por los gases. Así, la composición del carbón, y particularmente su fracción orgánica, parece ser determinante para la capacidad de adsorción de gases.

15 La comprensión de los procesos de inyección de CO₂ en el carbón no se detiene en el modelado del transporte o de la adsorción. Se ha mostrado que el CO₂ es un disolvente orgánico que puede interactuar con la matriz del carbón que modifica entonces física y químicamente. Estos cambios están asociados con la relajación, con la redistribución de las estructuras macromoleculares del carbón que conllevan un hinchamiento del material y por tanto un redimensionamiento de los poros. El aumento de volumen mediante adsorción de CO₂ a 15 atm puede alcanzar el 4% para determinados carbonos. Se ha observado que existe una correlación entre un contenido en CO₂ más bajo y un aumento del hinchamiento.

20 Por otra parte, en un carbón sometido a tensión litostática, el movimiento de las macromoléculas es muy lento. La percolación de CO₂ actúa como plastificante, lo que favorece la redistribución de las moléculas, modifica la estructura del carbón y conduce a una reducción de su permeabilidad.

La comprensión del conjunto de estos mecanismos y fenómenos complejos es indispensable para encontrar los medios técnicos adecuados para superar las dificultades y para hacer accesible el gran potencial de almacenamiento de CO₂ de los yacimientos hullíferos.

25 Desde esta perspectiva, es indispensable conocer el comportamiento químico y mecánico del carbón durante la percolación de CO₂.

La ciencia de la mecánica de las rocas se desarrolló a mediados del siglo anterior. Sus ensayos se realizan con el carbón como con cualquier otra roca. Requieren una muestra procedente de la perforación del material denominada “testigo”.

30 El ensayo clásico practicado con el carbón, en el contexto de un estudio sobre el almacenamiento de CO₂, consiste en una percolación de gas en una probeta del material sometida a tensiones vertical y lateral dadas. Se estudia, a lo largo del experimento, la evolución morfoestructural del testigo, concretamente la evolución de su índice de huecos, su hinchamiento y su fracturación.

35 Desafortunadamente, el material, en la mayor parte de los casos, sólo se presta con mucha dificultad a la extracción de testigos. El carbón es de naturaleza quebradiza. No es infrecuente tener que perforar varias decenas de bloques antes de lograr extraer un testigo sólido. Existen casos extremos en los que una muestra se rechaza porque no puede realizarse el ensayo. Ahora bien, no existe una vinculación conocida entre la facilidad de extraer testigos de un carbón y su capacidad de almacenamiento de gas, por lo que no debe excluirse ninguna muestra con este pretexto. Además, el testigo obtenido con más o menos suerte no es necesariamente representativo del material; prueba de ello es la baja repetibilidad del experimento que es un reflejo de la heterogeneidad del material. Por otra parte, los ensayos mecánicos *in situ*, a gran escala, son largos y costosos.

40 La solicitud US2009/295034 describe un procedimiento de preparación que permite obtener un monolito de carbón activado que puede usarse para el almacenamiento del gas natural. El procedimiento descrito comprende una primera etapa que consiste en activar polvo de carbón mediante calentamiento en presencia de hidróxido de potasio. A continuación, se moldea el polvo de carbón activado en presencia de un aglutinante (politetrafluoroetileno o PTFE).

45 Lozano-Castello *et al.* (2002) también han descrito un procedimiento de preparación que permite obtener un monolito de carbón activado que puede usarse para el almacenamiento del metano. El procedimiento descrito consiste en moldear en caliente una mezcla que comprende polvo de carbón y un aglutinante. Entre los aglutinantes descritos figuran las sales de sodio derivadas del ácido húmico (HAS), el poli(alcohol vinílico), las resinas fenólicas, el “waterlink sutcliff carbon”, aglutinantes a base de celulosa y el teflón.

50 La presente invención propone resolver el problema anterior permitiendo la preparación de un testigo de carbón, que puede usarse concretamente en el contexto de un estudio sobre el almacenamiento del CO₂, a partir de una muestra de carbón. El testigo de carbón, obtenido mediante el procedimiento según la invención, presenta propiedades de adsorción del CO₂ similares a las del carbón a partir del que se preparó. De manera ventajosa, el procedimiento

según la invención funciona a temperatura ambiente y no requiere el uso de aglutinante. Esto permite obtener un procedimiento económico en cuanto al consumo de energía y un producto final que sólo contiene componentes presentes de manera nativa en la muestra de carbón usada para producir el testigo de carbón según la invención.

5 El procedimiento según la invención permite la creación de un testigo a partir de la roca inicial de la que no pueden extraerse testigos. A continuación, el uso de los testigos obtenidos mediante el procedimiento según la invención permite comparar fácilmente los comportamientos físicos de varios carbones durante la percolación de gas, ya puedan extraerse o no testigos de los mismos.

Así, la presente invención propone un procedimiento de preparación de un testigo de carbón tal como se define en la reivindicación 1.

10 La molienda realizada en la etapa (i) puede ponerse en práctica mediante cualquiera de los medios conocidos de la técnica anterior. Entre los medios concebibles, pueden mencionarse concretamente las trituradoras o los molinos de anillos. El solicitante pudo poner de manifiesto que la granulometría deseada podía lograrse fácilmente usando un molino de cilindros. Así, según un modo de realización preferido de la invención, la etapa (i) se realiza gracias a un molino de cilindros.

15 Durante la etapa (ii), se añade agua al polvo obtenido en la etapa (i) con el fin de obtener una mezcla que comprende del 15 al 30% de agua (peso/peso). Los estudios llevados a cabo por los solicitantes permitieron poner de manifiesto que una cantidad inferior de agua no permite obtener un bloque que tenga una cohesión suficiente y que una cantidad superior de agua conlleva problemas de saturación y una expulsión de agua durante la etapa (iv).
20 Según un modo de realización preferido de la invención, dicha mezcla comprende entre el 20 y el 30% de agua y de manera muy preferida entre el 23 y el 27% de agua.

La mezcla obtenida en la etapa (ii) se coloca a continuación en un molde. Este molde es preferiblemente cilíndrico. Entre los moldes que pueden usarse en el contexto de la presente invención, pueden mencionarse las celdas edométricas clásicas usadas durante los ensayos geomecánicos. Según un modo de realización preferido de la invención, dicho cilindro tiene un diámetro interior comprendido entre 10 y 100 mm y de manera muy preferida entre
25 40 y 60 mm.

Según la invención, la mezcla colocada en el molde no comprende aglutinante y concretamente no comprende politetrafluoroetileno o PTFE, sales de sodio derivadas del ácido húmico (HAS), poli(alcohol vinílico), resinas fenólicas, "waterlink sutcliff carbon" ni aglutinantes a base de celulosa y teflón.

Según la invención, la mezcla colocada en el molde sólo comprende agua y el polvo obtenido en la etapa (i).

30 Durante la etapa (iv) se compacta la mezcla presente en el molde. Esta compactación puede realizarse indistintamente en una o varias etapas. Es posible, por ejemplo, realizar una primera compactación manual y una segunda compactación con la ayuda de una prensa. La presión aplicada durante esta etapa (iv) es superior o igual a 0,5 MPa, una presión inferior no permite obtener un bloque que presente una cohesión suficiente. Según un modo de realización preferido de la invención, la presión aplicada en la etapa (iv) es superior o igual a 0,9 MPa y según un
35 modo de realización muy preferido superior o igual a 1 MPa. Esta etapa puede realizarse gracias a una prensa. Entre las prensas que pueden usarse en el contexto de la presente invención, pueden mencionarse las prensas de tipo MECMAN. Por motivos de claridad, se precisa que las diferentes indicaciones de presión presentes en esta solicitud corresponden a la presión medida a 20°C.

40 Según un modo de realización de la invención, el procedimiento comprende una etapa complementaria (iv') en la que el bloque obtenido en la etapa (iv) se coloca en un azuche cortante que puede usarse durante un ensayo edométrico.

El ensayo edométrico lo conoce bien el experto en la técnica. Permite concretamente medir y determinar los parámetros de consolidación de los materiales arcillosos y sus características de hinchamiento. El ensayo de compresibilidad realizado con un edómetro permite la evaluación de asentamientos de un suelo, de una obra, así
45 como su evolución en el tiempo. Las mediciones permiten establecer curvas de compresibilidad (carga y descarga), y curvas de consolidación.

El edómetro comprende un cilindro metálico indeformable, en el que se coloca la muestra que va a someterse a prueba, entre dos piedras porosas destinadas a permitir la consolidación del suelo mediante la disipación de presiones intersticiales. Se toma la muestra por medio de un azuche cortante, después se coloca bajo agua de
50 manera que se evita la desecación del suelo. Dicho azuche cortante permite obtener una muestra que tiene un formato compatible con dicho cilindro metálico.

En el contexto de la presente invención, el bloque obtenido en la etapa (iv) va a experimentar una consolidación en condición edométrica que va a permitir modificar su estructura y sus propiedades mecánicas con el fin de armonizarlas con las del carbón del que procede la muestra usada en la etapa (i).

55 Durante la etapa (v), el bloque obtenido en la etapa (iv) va a experimentar una serie de mesetas de presión según un

plano de carga. El experto en la técnica puede determinar, en función del edómetro usado, el plano de carga que permite obtener un testigo de carbón que tiene el índice de huecos deseado.

5 Los ensayos llevados a cabo por el solicitante permitieron poner de manifiesto que es ventajoso que la consolidación en condición edométrica realizada en la etapa (v) comprenda al menos una meseta de presión superior a 80 Mpa, de manera aún más ventajosa superior a 90 Mpa y de manera muy ventajosa superior a 100 Mpa.

El índice de huecos es la relación entre el volumen de huecos y el volumen de las fases sólidas en una muestra.

El procedimiento de obtención del índice de huecos se basa en varias normas AFNOR:

10 - La norma NF P 94-053 que permite la determinación del peso volumétrico de un bloque de carbón. Brevemente, dicho bloque de carbón se pesa, después se recubre de una capa de parafina. Una segunda pesada permite determinar la masa de parafina. Una tercera pesada, hidrostática, de la muestra recubierta de parafina permite calcular el volumen de la muestra recubierta de parafina. Al conocerse el volumen de parafina, se deduce a partir del mismo el volumen total de la muestra V_t .

15 - La norma NF P 94-054 que permite la determinación del peso volumétrico de partículas sólidas. Brevemente, este ensayo permite obtener, entre otros, la masa volumétrica de los granos mediante picnometría de helio ρ_s . Esta masa volumétrica es el resultado de la división de la masa de una muestra de carbón entre su volumen $\rho_s = m_s / V_s$. Así puede conocerse con precisión el volumen de sólido en una muestra de carbón V_s .

El índice de huecos e se define como el cociente: V_v/V_s siendo V_v el volumen de huecos igual a V_t (obtenido gracias a la norma NF P 94-053) del que se resta V_s (obtenido gracias a la norma NF P 94-054)).

$$V_v = (V_t - V_s) / V_s$$

20
$$E = V_v/V_s$$

En el contexto de la presente invención, el término similar significa que la razón entre el índice de huecos del testigo obtenido tras la etapa (v) y el índice de huecos del carbón del que procede la muestra usada en la etapa (i) está comprendida entre 0,9 y 1.

25 Con el fin de permitir el uso del testigo de carbón, obtenido en la etapa (v), en un procedimiento de medición de adsorción de CO_2 , el procedimiento según la invención puede comprender ventajosamente una etapa (v') que consiste en eliminar el agua presente en el testigo obtenido en la etapa (v). Según un modo de realización preferido de la invención, dicha etapa (v') comprende una etapa que consiste en hacer pasar un flujo de gas a través del testigo de carbón obtenido en la etapa (v). Entre los gases que pueden usarse en el contexto de la etapa (v'), puede mencionarse concretamente el nitrógeno.

30 Según un modo de realización preferido de la invención, las etapas del procedimiento según la invención se realizan a una temperatura inferior a 100°C y según un modo de realización aún más preferido a temperatura ambiente.

La presente invención también se refiere a un testigo de carbón notable porque se obtiene mediante un procedimiento según la invención.

35 La presente invención también se refiere a un procedimiento de medición de la capacidad de adsorción de CO_2 de un carbón notable porque comprende el uso de un testigo de carbón según la invención. La presente invención también se refiere a un procedimiento de medición de la permeabilidad al agua de un carbón notable porque comprende el uso de un testigo de carbón según la invención. La presente invención también se refiere a un procedimiento de medición de la permeabilidad al nitrógeno de un carbón notable porque comprende el uso de un testigo de carbón según la invención. La presente invención también se refiere a un procedimiento de medición de la permeabilidad al CO_2 gaseoso de un carbón notable porque comprende el uso de un testigo de carbón según la invención. La presente invención también se refiere a un procedimiento de medición de la permeabilidad al CO_2 supercrítico de un carbón notable porque comprende el uso de un testigo de carbón según la invención.

La presente invención también se refiere al uso de un testigo de carbón según la invención para la medición de la capacidad de adsorción de CO_2 .

45 **Ejemplo:**

Fase de molienda

50 - En primer lugar, se trituran los bloques de carbón de manera gruesa con martillo y se colocan a continuación en un molino de cilindros coronado por un recipiente de 10 l lleno al 45% mediante bolas de teflón (es decir, aproximadamente 20 kg). El volumen de muestra introducido es igual al 40% del volumen de bolas. La duración de la molienda es de una decena de minutos a velocidad máxima (300 rpm).

Este método permite obtener 2 kg de muestra cuya granulometría se escalona de 1 μm a aproximadamente 800 μm ;

amplia extensión que garantiza una buena cohesión del bloque tras la fase de moldeo.

Fase de moldeo

- Se añade del 20 al 30% de agua (peso/peso) al polvo.

5 - A continuación se homogeneiza la mezcla y se coloca en un molde (diámetro = 50 mm, H = 300 mm). Se apisona el contenido del molde manualmente y después con una pequeña prensa MECMAN de 2 t con una fuerza de 2000 daN, bajo una tensión de preconsolidación de 10 MPa.

- Se coloca el bloque obtenido en un azuche cortante usado durante un ensayo edométrico (H = 25 mm, diám. = 50 mm). Se enrasa la superficie de la probeta para obtener un cilindro perfecto.

- Finalmente, se coloca la probeta bajo la prensa para volver a compactar las capas superficiales del bloque.

10 Ensayo edométrico

- Se estudia la muestra así preparada como cualquier testigo de roca en el transcurso de un ensayo edométrico clásico. Se comparan la densidad del bloque natural y la de la muestra mediante mediciones de velocidades de atravesado de ondas P. Esto se describe precisamente en la norma AFNOR XP P94-090-1 de diciembre de 1997.

15 Al final de este ensayo, la muestra presenta el mismo índice de huecos que un bloque de carbón natural. Tiene una densidad equivalente a la medición de velocidad del sonido. El testigo obtenido tiene un contenido en agua de entre el 10 y el 15% y esta puede evacuarse mediante una corriente de gas seco (de tipo nitrógeno) antes de medir la permeabilidad al CO₂.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un testigo de carbón, que comprende las etapas que consisten en:
 - medir el índice de huecos de la muestra de carbón usada en la etapa (i),
 - 5 - (i) moler una muestra de carbón para obtener un polvo que tiene una granulometría comprendida entre 0,1 y 800 μm ,
 - (ii) añadir agua al polvo obtenido en la etapa (i), de manera que se obtiene una mezcla que comprende del 20 al 30% de agua,
 - (iii) colocar la mezcla, obtenida en la etapa (ii), en un molde,
 - 10 - (iv) aplicar a la mezcla, comprendida en dicho molde, una presión superior a 0,5 Mpa, con el fin de obtener un bloque,
 - (v) aplicar al bloque, obtenido en la etapa (iv), una consolidación en condición edométrica de manera que se obtiene una muestra que tiene un índice de huecos similar al del carbón del que procede la muestra usada en la etapa (i),
 - 15 y en el que la mezcla colocada en dicho molde en la etapa (iii) sólo comprende agua y el polvo obtenido en la etapa (i).
2. Procedimiento de preparación de un testigo de carbón según la reivindicación 1, en el que la etapa (i) se realiza gracias a un molino de cilindros.
3. Procedimiento de preparación de un testigo de carbón según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión aplicada en la etapa (iv) es superior o igual a 1 Mpa.
- 20 4. Procedimiento de preparación de un testigo de carbón según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa (iv') que consiste en colocar el bloque obtenido en la etapa (iv) en un azuque cortante que puede usarse durante un ensayo edométrico.
5. Procedimiento de preparación de un testigo de carbón según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa (v') que consiste en eliminar el agua presente en el testigo obtenido en la etapa (v).
- 25 6. Procedimiento de preparación de un testigo de carbón según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo la etapa (v') una etapa que consiste en hacer pasar un flujo de gas a través del testigo de carbón obtenido en la etapa (v).
7. Testigo de carbón obtenido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 8. Procedimiento de medición de la capacidad de adsorción de CO_2 de un carbón, que comprende el uso de un testigo de carbón según la reivindicación 7 u obtenido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Uso de un testigo de carbón según la reivindicación 7, para la medición de la capacidad de adsorción de CO_2 de una muestra de carbón.
- 35 10. Uso de un testigo de carbón según la reivindicación 7, para la medición de la permeabilidad al agua de una muestra de carbón.
11. Uso de un testigo de carbón según la reivindicación 7, para la medición de la permeabilidad al nitrógeno de una muestra de carbón.
- 40 12. Uso de un testigo de carbón según la reivindicación 7, para la medición de la permeabilidad al CO_2 gaseoso de una muestra de carbón.
13. Uso de un testigo de carbón según la reivindicación 7, para la medición de la permeabilidad al CO_2 supercrítico de una muestra de carbón.