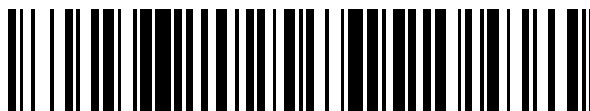


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 360**

51 Int. Cl.:

C10L 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2010 PCT/EP2010/059367**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO2011000914**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2010 E 10752533 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2449066**

54 Título: **Proceso para la desulfuración de carbón de rango bajo-medio**

30 Prioridad:
01.07.2009 WO PCT/IT2009/000290

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2017

73 Titular/es:
**CARBOSULCIS S.P.A. (100.0%)
Loc. Monte Sinni Nuraxi Figus
09010 Gonnese, IT**

72 Inventor/es:
**FOIS, ELISABETTA;
PISTIS, AGATA y
ANEDDA, ANTONIO**

74 Agente/Representante:
RUO , Alessandro

ES 2 620 360 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

Proceso para la desulfuración de carbón de rango bajo-medio.

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

[0001] La presente invención se refiere a un proceso de desulfuración selectiva para carbón de rango bajo-medio. En particular, el proceso es altamente reproducible y rentable, y es capaz de reducir significativamente las emisiones de contaminantes a la atmósfera.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

[0002] El carbón es el combustible fósil más abundante en la tierra. En particular, la semi-antracita y la antracita constituyen el carbón fósil en el sentido propio de la palabra y son los únicos explotados a gran escala, por ser los más ricos en carbono y, por lo tanto, estar dotados del máximo valor calorífico.

15

[0003] Existen diferentes tipos de clasificación para carbones, en base a criterios químicos, petrográficos, geológicos o de rango. En el pasado, se utilizaba con frecuencia la clasificación geológica, dividiendo los carbones en cuatro tipos básicos: turba, lignito, semi-antracita y antracita. El concepto de "rango" se utiliza actualmente, de acuerdo con la clasificación de Estados Unidos (ASTM D 338), en base a las características físico-químicas para definir su grado de madurez, sin tener en cuenta la edad geológica relativa de la formación. De acuerdo con esta clasificación, se pueden distinguir los siguientes, con características cualitativas progresivas: lignito (rango bajo), carbón sub-bituminoso, carbón bituminoso y antracita (rango superior).

20

[0004] El impacto ambiental significativo debido al alto contenido de azufre de algunos carbones, independientemente del rango de los mismos, es una de las principales limitaciones para su uso en una central termoeléctrica.

25

[0005] El azufre está presente en carbones en forma de azufre inorgánico, esencialmente pirita, y en forma de azufre orgánico, es decir, como parte formadora de la propia estructura macromolecular del carbono.

30

[0006] Se conocen en la técnica el estudio realizado sobre carbones de diferentes rangos publicado por Carbini et al., "Desulphurization of European coals using molten caustic mixtures", Processing and Utilization of High-Sulphur Coals III, 1990, 361-368, en el que se usaron mezclas cáusticas fundidas para la desulfuración.

35

[0007] En particular, el carbón de rango superior o el carbón de rango bajo-medio se trataron como se indica a continuación:

40

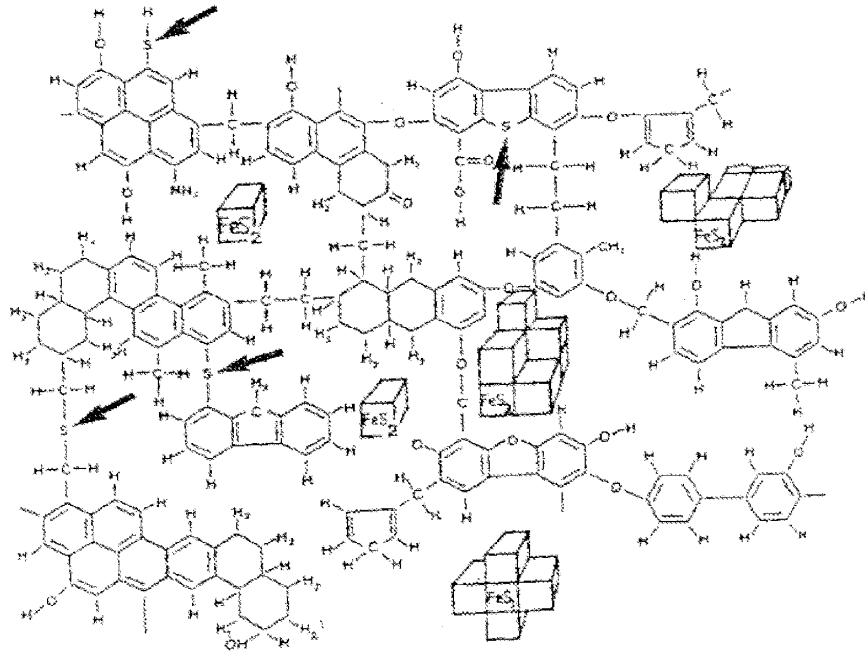
- una mezcla cáustica de NaOH-KOH en una relación 9:1 se fundió en el interior de un reactor a 350 °C;
- se añadió el carbón y toda la mezcla se agitó suavemente de forma mecánica;
- se dejó que la reacción prosiguiera durante la duración necesaria, agitando la mezcla todo el tiempo;
- al finalizar la reacción, el carbón se separó usando un tamiz de alambre de acero y se lavó tres veces, dos veces con una solución al 10 % de ácido sulfúrico y una vez con agua destilada; y
- el producto sólido final se secó y se analizó.

45

[0008] A partir del análisis realizado en ambos tipos de carbón ensayados, resultó que cuanto mayor es el rango, menor es la pérdida de valor calorífico en el producto sólido final.

50

[0009] Se ha planteado que tal diferencia podría ser atribuible a diferentes características de estructura y superficie, así como a diferentes grados de porosidad. A efectos de mayor claridad, se da a continuación una representación esquemática de la estructura molecular del carbón como se ha informado en la publicación de Carbini. et al.:



5 **[0010]** Carbini et al. creen que los carbonos de bajo rango muestran una reducción significativa en el valor calorífico más probablemente debido a que contienen un mayor número de grupos carboxílicos y fenólicos que los carbonos de rango superior, aumentando dichos grupos la solubilización de dichos carbonos en la mezcla cáustica. Además, el efecto de la desintegración mecánica, que se desprende del ataque químico, contribuye a aumentar aún más las pérdidas de valor calorífico. Esta desintegración, que genera la formación de partículas de carbón ultrafinas, es ciertamente mucho más notable en carbonos más porosos, tales como los de rango inferior, en los que, por consiguiente, la pérdida de valor calorífico es bastante considerable.

10 **[0011]** Por lo tanto, Carbini et al. concluyen afirmando que el proceso que hace uso de una mezcla cáustica no es adecuado para carbonos de rango bajo, porque la pérdida de valor calorífico es tan alta que hace que el proceso sea económicamente inaceptable.

15 **[0012]** Hasta la fecha no se conocen procesos que permitan tratar también carbonos de rango bajo-medio, de manera que se satisfagan simultáneamente todos los requisitos necesarios para hacer eficaz y económicamente ventajosa su desulfuración.

20 **[0013]** Por lo tanto, el objeto de la presente invención es la desulfuración de carbón de rango bajo-medio de una manera eficiente y altamente reproducible, limitando en la medida de lo posible la pérdida de valor calorífico, con el fin de mejorar el carbón de rango medio-bajo y para hacer económica y ambientalmente conveniente el uso del mismo.

25 **RESUMEN DE LA INVENCION**

[0014] El objeto antes mencionado se ha logrado mediante un proceso para la desulfuración de carbón de rango bajo-medio que comprende las etapas de:

- 30 a) proporcionar carbón de rango bajo-medio;
- b) lixiviar dicho carbón en una solución acuosa que comprende del 10 al 20 % en peso de hidróxido potásico, durante un periodo de tiempo de 4 a 8 horas a una temperatura de menos de 100 °C;
- c) lavar y filtrar el carbón lixiviado de este modo;
- d) lixiviar el carbón en una solución acuosa que comprende del 2 al 30 % en vol. de peróxido de hidrógeno, durante un periodo de tiempo de 2 a 6 horas a una temperatura de 60 a 90 °C; y
- 35 e) lavar y filtrar el carbón obtenido de este modo.

[0015] Dicho procedimiento ha demostrado ser particularmente adecuado para la desulfuración de carbonos de rango bajo-medio, preferiblemente con un tamaño de partícula de -5,60 mm.

40 **[0016]** En la presente invención, con la expresión "tamaño de partícula de -5,60 mm" pretende referirse a carbonos

que tienen un tamaño de partícula de menos de 5,6 mm.

[0017] Además, el acrónimo "B.V.C." significa Bajo Valor Calorífico, y el acrónimo "A.V.C" significa Alto Valor Calorífico.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0018] Por lo tanto, la invención se refiere a un proceso para la desulfuración de carbón de rango bajo-medio que comprende las etapas de:

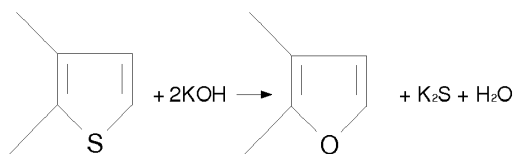
- proporcionar carbón de rango bajo-medio;
- lixiviar dicho carbón en una solución acuosa que comprende del 10 al 20 % en peso de hidróxido potásico, durante un periodo de tiempo de 4 a 8 horas a una temperatura de menos de 100 °C;
- lavar y filtrar el carbón lixiviado de este modo;
- lixiviar el carbón en una solución acuosa que comprende del 2 al 30 % en vol. de peróxido de hidrógeno, durante un periodo de tiempo de 2 a 6 horas a una temperatura de 60 a 90 °C; y
- lavar y filtrar el carbón obtenido de este modo.

[0019] Se encontró sorprendentemente que este proceso permite reducir significativamente no sólo el azufre pirítico, sino también el azufre orgánico, puesto que se observó que, mientras que el hidróxido de potasio puede sustituir selectivamente el azufre orgánico, el peróxido de hidrógeno actúa selectivamente de forma ventajosa sobre el azufre pirítico y sobre la ceniza. La reducción de azufre alcanzada en conjunto se asoció convenientemente con una reducción muy pequeña del valor calorífico, haciendo así que el proceso de la presente invención sea particularmente conveniente, no sólo desde el punto de vista de la implementación, sino también desde el punto de vista económico. Esto puede atribuirse a la selección ventajosa del tipo de reactivos utilizados y las condiciones operativas suaves, es decir, tiempos relativamente cortos y temperaturas bajas.

[0020] De hecho, debe observarse que las concentraciones de dichos reactivos permiten que la matriz de carbón sea sometida a un ataque básico no demasiado agresivo, logrando así un ahorro económico en el reactivo, cuyo coste afecta notablemente los costes operativos del proceso.

[0021] Más específicamente, el hidróxido de potasio ataca sólo al azufre orgánico mediante una reacción de intercambio entre el átomo de azufre contenido en la molécula orgánica y el átomo de oxígeno derivado del hidróxido. Por esta razón, la lixiviación con este reactivo en solitario durante tiempos superiores a 8 horas ha implicado una reducción del 50 % de los niveles de azufre, aunque acompañada de una drástica reducción, incluso superior al 30 %, del valor calorífico de la muestra, debido a un aumento considerable de ceniza (matriz de carbón oxidado).

[0022] Un ejemplo de la reacción de sustitución que se produce entre el átomo de azufre y el átomo de oxígeno en la matriz carbonosa es el siguiente:



[0023] Con el fin de limitar la disminución del valor calorífico, que resultaría de un ataque exclusivamente básico, se utiliza peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como agente oxidante a bajas concentraciones y temperaturas. Se observó que el uso de H₂O₂ permite que el valor calorífico del carbón aumente de nuevo, debido a la disminución de la ceniza (desmineralización), y que dicho aumento es directamente proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno en el licor de lixiviación.

[0024] Se encontró que la alta eficiencia de la reducción del azufre, en promedio aproximadamente del 30 %, era de especial relevancia técnica para tamaños de partícula relativamente grandes, es decir, -5,60 mm, obteniéndose dicha eficiencia a través de ensayos realizados en diferentes clases de tamaño de partícula de muestras lixiviadas. Al mismo tiempo, el valor calorífico de la muestra tratada de este modo ha mostrado sorprendentemente una disminución apreciablemente reducida sólo del 4 al 10 %. También se ha observado que el valor calorífico de las muestras de tamaño de partícula más pequeño, es decir, -1 mm +0,71 mm, disminuye hasta un grado menor que la muestra de tamaño de partícula mayor, para la misma reducción de azufre. Esto presumiblemente tiene lugar debido a la mayor superficie expuesta al ataque de peróxido de hidrógeno.

[0025] Debe apreciarse que en la presente invención, con la expresión "tamaño de partícula - 1 mm +0,71 mm" pretende referirse a carbones que tienen tamaños de partícula menores de 1 mm pero mayores de 0,71 mm.

5 **[0026]** Otra consideración importante es que, las muestras tratadas con H₂O₂ a altas concentraciones (20-30 % en vol.) y a temperatura ambiente han mostrado un considerable aumento inicial del valor calorífico en relación con una reducción en la materia mineral contenida en el mismo. En estas muestras, también se ha encontrado una pequeña reducción del azufre pirítico.

10 **[0027]** Preferiblemente, en la etapa b), la lixiviación se realiza durante un periodo de tiempo de 5,5 a 6,5 horas a una temperatura de 65 a 75 °C. A este respecto, se observó que dicha combinación de parámetros permitió aumentar adicionalmente la desulfuración de carbón. De acuerdo con una realización preferida, en la etapa d), la solución acuosa comprende del 3 al 4 % en vol. de peróxido de hidrógeno. Es incluso más preferida una realización donde, en la etapa d), la lixiviación se realiza con una solución acuosa que comprende del 3 al 4 % en vol. de peróxido de hidrógeno durante un periodo de tiempo de 5,5 a 6,5 horas a una temperatura de aproximadamente 15 90 °C. De esta manera, se puede conseguir, de hecho, un mejor equilibrio entre una desulfuración significativa y una pequeña pérdida de valor calorífico. De hecho, como se verá en el ejemplo 4 a continuación, se observa una reducción total de azufre como porcentaje en peso de aproximadamente el 30 %, con una reducción mínima (aproximadamente el 6 %) del valor calorífico. Dado que este resultado se obtiene con lixiviación a bajas 20 concentraciones de reactivos y con temperaturas siempre inferiores a 100 °C, el proceso de acuerdo con esta realización preferida es particularmente conveniente no sólo desde el punto de vista de la implementación, sino también desde el punto de vista económico.

25 **[0028]** En el proceso de la presente invención, el orden de las dos etapas de lixiviación se puede intercambiar, es decir, la etapa d) se realiza en lugar de la etapa b), y la etapa b) se realiza en lugar de la etapa d). En este caso, en la etapa c), la lixiviación se realiza hasta que se restaura el pH neutro.

30 **[0029]** Preferiblemente, en la etapa d), la solución acuosa comprende del 15 al 25 % en vol. de peróxido de hidrógeno. A este respecto, se observó que, a estas concentraciones, se alcanzó un considerable aumento inicial en el valor calorífico, para una reducción de la materia mineral contenida en el mismo. En estos casos, también se ha observado una ligera reducción del azufre pirítico.

[0030] Además, dicha solución acuosa de peróxido de hidrógeno está preferiblemente a un pH de aproximadamente 4.

35 **[0031]** De hecho, el peróxido de hidrógeno es más estable a aproximadamente este pH, especialmente a concentraciones mayores del 4 % en vol. Preferiblemente, con el fin de llevar el pH de la solución de peróxido de hidrógeno a aproximadamente 4, se emplean ácidos, tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido úrico y ácido clorhídrico. Más preferiblemente, se usa ácido sulfúrico a una concentración de 0,05 M a 0,3 M.

40 **[0032]** De acuerdo con una realización preferida, en la etapa d), la lixiviación se realiza a temperatura ambiente. A este respecto, se ha observado que se puede lograr una alta desulfuración y, contextualmente, una reducción de la pérdida de valor calorífico sin calentar la solución, con ventajas evidentes tanto desde el punto de vista económico como de implementación.

45 **[0033]** Preferiblemente, en la etapa b) del proceso de la presente invención, la lixiviación se realiza durante un periodo de tiempo de 5,5 a 6,5 horas a una temperatura de 65 a 75 °C. De hecho, se ha observado que estas condiciones permiten una alta desulfuración y además una menor pérdida de poder calorífico.

50 **[0034]** Con respecto a la etapa a), el carbón que ha demostrado ser el más adecuado para el tratamiento de acuerdo con el proceso de la presente invención ha sido carbón con un tamaño de partícula de -5,60 mm. Como se verá a partir de los siguientes ejemplos, el proceso de desulfuración de la invención de carbones de bajo y medio rango permite una recuperación del 95-100 % de la muestra tratada, de manera diferente al proceso descrito por Carbini et al. Sin embargo, se observa la mayor rentabilidad cuando el proceso de la invención se aplica a carbones de bajo y medio rango con un tamaño de partícula relativamente grande (-5,60 mm).

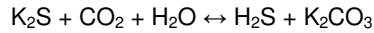
55 **[0035]** Preferiblemente, dicho carbón de rango bajo-medio tiene un tamaño de partícula de -1 mm +0,71 mm, puesto que, como se ha indicado anteriormente, el valor calorífico de las muestras con tamaño de partícula menor disminuye hasta un grado menor que la muestra con mayor tamaño de partícula, para la misma reducción de azufre.

60 **[0036]** De acuerdo con una realización preferida, el proceso de la presente invención comprende además una etapa de restauración de hidróxido sodico, en la que:

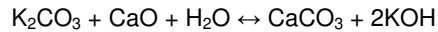
i) la solución de lixiviación resultante al final de la etapa b) que contiene sulfuro potásico se hace reaccionar

con dióxido de carbono para obtener carbonato potásico; y
 ii) dicho carbonato potásico se hace reaccionar con óxido cálcico para obtener carbonato cálcico e hidróxido potásico.

5 **[0037]** La solución de lixiviación derivada de la etapa b) es realmente rica en sulfuro de potasio. Tratando el mismo con dióxido de carbono, se obtiene carbonato de potasio de acuerdo con la siguiente reacción:



10 **[0038]** Posteriormente, haciendo reaccionar K_2CO_3 con óxido cálcico, se regenera hidróxido potásico de acuerdo con la siguiente reacción:



15 **[0039]** Por lo tanto, se obtiene convenientemente hidróxido de potasio, habiéndose regenerado para su uso en la etapa b) del proceso de la invención, con evidentes ventajas económicas. Como alternativa, de acuerdo con una realización preferida adicional, se extraen ácidos húmicos y/o humatos de la solución de lixiviación resultante al final de la etapa b). De hecho, después de la etapa b) de lixiviación del carbón con la solución de KOH, apareció un ligero oscurecimiento de la solución, debido a la presencia de ácidos húmicos y/o humatos. Se ha indicado (Saimir A. Lolja, 1999) que la extracción de ácidos húmicos por oxidación alcalina-aire de carbones de bajo rango aumenta ligeramente después de 4 horas a baja temperatura.

20 **[0040]** Por lo tanto, esta realización preferida permite obtener un extracto alcalino húmico y fúlvico del carbón de Sulcis. Sorprendentemente, un subproducto, tal como la solución de lixiviación procedente de la etapa b), encuentra de hecho una aplicación conveniente directa o indirecta en la agricultura comercial, como extracto fluido con un alto contenido de sustancias húmicas/fúlvicas presentes en el mismo.

25 **[0041]** De hecho, la materia orgánica, el compost, el humus, los humatos, el ácido húmico y el ácido fúlvico están todos relacionados con, y son parte de, materiales vegetales en descomposición. Estos materiales orgánicos son alimentos para la vida del suelo y un almacén de minerales, energía y agua. También sirven como medios en los que ciertos organismos pueden crecer. Se sabe que las sustancias húmicas estimulan las raíces de las plantas y la vida del suelo (sobre todo las poblaciones de hongos), los minerales de quelatos (que los contienen para uso futuro de las plantas), mejoran la absorción de minerales para el uso de raíces y plantas, y mejoran la eficacia de los herbicidas. Particularmente, el extracto húmico y fúlvico obtenido a partir de este proceso puede usarse ventajosamente como rectificación del suelo o activador fisiológico de las plantas.

30 **[0042]** Un ejemplo de una planta para la implementación de dicho proceso, es una planta que comprende:

- 40 i) un primer depósito, en el que el carbón se lixivia en una solución acuosa que comprende del 10 al 20 % en peso de hidróxido potásico;
- ii) una primera unidad de lavado, en la que se lava el carbón que sale de dicho primer depósito;
- iii) un segundo depósito, en el que el carbón lavado se lixivia en una solución acuosa que comprende del 2 al 30 % en vol. de peróxido de hidrógeno;
- 45 iv) una segunda unidad de lavado, en la que se lava el carbón que sale de dicho segundo depósito.

[0043] La planta comprende además una unidad para restaurar el hidróxido de potasio presente en la solución de lixiviación que sale del primer depósito.

50 **[0044]** Como alternativa, la planta comprende además una unidad para extraer ácidos húmicos y/o humatos presentes en la solución de lixiviación (alcalina) que sale del primer depósito. La planta comprende además una unidad para mezclar ácidos húmicos y fúlvicos y/o humatos presentes en la solución de lixiviación que sale del primer depósito con dicha solución acuosa de peróxido de hidrógeno que sale del segundo depósito. Esto permite ventajosamente disminuir el pH de la solución de ácidos húmico y fúlvico y/o humatos que salen de dicho primer depósito.

55 **[0045]** Los Ejemplos de Trabajo de la presente invención se dan a continuación en el presente documento a modo de ejemplos no limitantes, en los que el carbón de rango bajo-medio se desulfuriza de acuerdo con el proceso descrito anteriormente. En particular, se ha utilizado el carbón de Sulcis, denominado así porque se extrae de la zona geográfica de Sulcis en el suroeste de Cerdeña (Italia) y se define como "carbón sub-bituminoso de llama larga" según la clasificación de Estados Unidos ASTM D 338.

60 **[0046]** Además, debe apreciarse que para ser considerado económicamente aceptable, el carbón presenta preferiblemente un B.V.C. no inferior a 4.000 kcal/kg. Por lo tanto, en los siguientes ejemplos, el B.V.C. se midió en

primera instancia seguido de la evaluación de la pérdida porcentual relativa, incluso si también se ha indicado el A.V.C. correspondiente para completar la información.

Ejemplos

5

Ejemplo 1

[0047] Una muestra de 20 g de carbón de Sulcis (tamaño de partícula -5,60 mm) se sometió a lixiviación con una solución acuosa al 10 % en vol. de peróxido de hidrógeno estabilizada con una solución acuosa 0,1 M de ácido sulfúrico. El ensayo se realizó en un modo por lotes usando un volumen de 50 ml de licor de lixiviación y poniendo el matraz, que contenía el carbono y una solución de lixiviación, en un baño de agitación de temperatura controlada a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 horas.

[0048] La muestra, después se lavarse y filtrarse, se sometió a una segunda etapa de lixiviación con una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido potásico, durante un tiempo de residencia en baño de 6 horas a una temperatura de 70 °C.

[0049] La muestra, que posteriormente se lavó, se neutralizó y se filtró, se analizó entonces.

[0050] Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

	% de S	B.V.C. [kcal/kg]	A.V.C. [kcal/kg]
Carbón de partida	7,48	5081	5429
Carbón obtenido del ejemplo 1	5,36	4744	5070
% de reducción de S = 28,34 %			
Descenso porcentual del B.V.C. = -6,63 %			

[0051] Como puede observarse en los datos indicados anteriormente, el proceso de la presente invención, en el que la etapa d) se realiza antes de la etapa b), permite que la cantidad de azufre presente en el carbón de rango bajo-medio se reduzca significativamente, mientras que se consigue al mismo tiempo una menor reducción y convenientemente contenida del valor calorífico.

25

Ejemplo 2

[0052] Una muestra de 20 g de carbón de Sulcis (tamaño de partícula -5,60 mm) se sometió a lixiviación con una solución acuosa al 20 % en vol. de peróxido de hidrógeno estabilizada con una solución acuosa 0,2 M de ácido sulfúrico. El ensayo se realizó en un modo por lotes usando un volumen de 50 ml de licor de lixiviación y poniendo el matraz, que contenía el carbono y una solución de lixiviación, en un baño de agitación de temperatura controlada a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 horas.

[0053] La muestra, después se lavarse y filtrarse, se sometió a una segunda etapa de lixiviación, con una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido potásico durante un tiempo de residencia en baño de 6 horas a una temperatura de 70 °C.

[0054] La muestra, que posteriormente se lavó, se neutralizó y se filtró, se analizó entonces.

40

[0055] Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

	% de S	B.V.C. [kcal/kg]	A.V.C. [kcal/kg]
Carbón de partida	7,48	5081	5429
Carbón obtenido del ejemplo 2	5,21	4882	5634
% de reducción de S = 30,38 %			
Descenso porcentual del B.V.C. = -3,91 %			

[0056] Como puede observarse a partir de los datos indicados anteriormente, el aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución mejora tanto la desulfuración como sobre todo la conservación del valor calorífico, que se reduce mucho menos que en el ejemplo anterior 1.

45

Ejemplo 3

[0057] Una muestra de 20 g de carbón de Sulcis (tamaño de partícula -5,60 mm) se sometió a lixiviación con una solución de hidróxido potásico al 16 % en peso a una temperatura de 70 °C. El ensayo se realizó en un modo por lotes usando un volumen de 50 ml de licor de lixiviación y poniendo el matraz, que contenía el carbono y una solución de lixiviación, en un baño de agitación de temperatura controlada durante un tiempo de aproximadamente

50

6 horas.

5 [0058] La muestra, después de lavarse, filtrarse y devolverse a pH neutro, se sometió a una segunda etapa de lixiviación, con una solución acuosa al 3,5 % en vol. de peróxido de hidrógeno durante un tiempo de residencia en baño de 6 horas a 90 °C. La muestra, que posteriormente se lavó y se filtró, se analizó entonces.

[0059] Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

	% de S	B.V.C. [kcal/kg]	A.V.C. [kcal/kg]
Carbón de partida	5,97	5196	5526
Carbón obtenido del ejemplo 3	4,15	4715	5414
% de reducción de S = 30,49 %			
Descenso porcentual del B.V.C. = -9,26 %			

10 [0060] En el presente ejemplo, la etapa b) precede a la etapa d). En este caso, se observó que la reducción porcentual de azufre es comparable con la de los ejemplos anteriores 1 y 2, mientras que la pérdida de valor calorífico es un poco mayor, pero, no obstante, de nuevo convenientemente menor del 10 %.

Ejemplo 4

15 [0061] Una muestra de 20 g de carbón de Sulcis (tamaño de partícula -5,60 mm) se sometió a lixiviación con una solución de hidróxido potásico al 10 % en peso a una temperatura de 70 °C. El ensayo se realizó en un modo por lotes usando un volumen de 50 ml de licor de lixiviación y poniendo el matraz, que contenía el carbono y una solución de lixiviación, en un baño de agitación de temperatura controlada a temperatura ambiente durante un tiempo de aproximadamente 6 horas.

20 [0062] La muestra, después se lavarse, filtrarse y devolverse a pH neutro, se sometió a una segunda etapa de lixiviación, con una solución acuosa al 3,5 % en vol. de peróxido de hidrógeno durante un tiempo de residencia en baño de 6 horas a 90 °C. La muestra, que posteriormente se lavó y se filtró, se analizó entonces.

25 [0063] Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

	% de S	B.V.C. [kcal/kg]	A.V.C. [kcal/kg]
Carbón de partida	5,97	5196	5526
Carbón obtenido del ejemplo 4	4,23	4836	5196
% de reducción de S = 29,16 %			
Descenso porcentual del B.V.C. = -6,92 %			

30 [0064] Como puede observarse a partir de los datos indicados anteriormente, reduciendo la concentración de hidróxido potásico en la solución, la desulfuración se mantiene cercana a la obtenida en el anterior ejemplo 3, mientras que se encuentra ventajosamente que el valor calorífico se ha reducido menos.

Ejemplo 5

35 [0065] Una muestra de 20 g de carbón de Sulcis (tamaño de partícula -5,60 mm) se sometió a lixiviación con una solución acuosa al 20 % en vol. de peróxido de hidrógeno estabilizada con una solución acuosa 0,2 M de ácido sulfúrico. El ensayo se realizó en un modo por lotes usando un volumen de 50 ml de licor de lixiviación y poniendo el matraz, que contenía el carbono y una solución de lixiviación, en un baño de agitación de temperatura controlada a temperatura ambiente durante un tiempo de aproximadamente 6 horas.

40 [0066] La muestra, después se lavarse y filtrarse, se sometió a una segunda etapa de lixiviación con una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido potásico, durante un tiempo de residencia en baño de 6 horas a una temperatura de 70 °C. La muestra, que posteriormente se lavó, se neutralizó y se filtró, se analizó entonces.

[0067] Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

	% de S	B.V.C. [kcal/kg]	A.V.C. [kcal/kg]
Carbón de partida	5,97	5196	5526
Carbón obtenido del ejemplo 5	4,52	5084	5413
% de reducción de S = 24,29 %			
Descenso porcentual del B.V.C. = -2,15 %			

45 [0068] En el presente ejemplo, de forma análoga a los ejemplos 1 y 2, la etapa b) precede a la etapa d). En este caso, se observa que la reducción porcentual de azufre es un poco menor que en los ejemplos anteriores, mientras que se reduce en gran medida la pérdida de valor calorífico.

[0069] Una comparación del ejemplo 2, en particular, con el actual ejemplo 5, por lo que la etapa d) en ambos ejemplos se realiza a temperatura ambiente con una solución concentrada al 20 % en vol. de peróxido de hidrógeno, muestra que el aumento del tiempo de residencia (de 2 a 6 horas) mejora la conservación del B.V.C., pero disminuye el porcentaje de desulfuración del carbón.

Ejemplo 6

[0070] Una muestra de 20 g de carbón de Sulcis (tamaño de partícula -1 mm +0,71 mm) se sometió a lixiviación con una solución acuosa al 16 % en peso de hidróxido potásico a una temperatura de 95 °C. El ensayo se realizó en un modo por lotes usando un volumen de 50 ml de licor de lixiviación y poniendo el matraz, que contenía el carbono y una solución de lixiviación, en un baño de agitación de temperatura controlada a temperatura ambiente durante un tiempo de aproximadamente 6 horas.

[0071] La muestra, que posteriormente se lavó, se neutralizó y se filtró, se analizó entonces.

[0072] Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

	% de S	B.V.C. [kcal/kg]	A.V.C. [kcal/kg]
Carbón de partida	5,97	5196	5526
Carbón obtenido del ejemplo 6	3,04	3663	3993
% de reducción de S = 49,08 %			
Descenso porcentual del B.V.C. = -29,50 %			

[0073] El presente ejemplo se realizó usando carbón de menor tamaño de partícula, es decir, -1 mm + 0,71 mm, y realizando únicamente las etapas a)-c), es decir, sin usar peróxido de hidrógeno. En este caso, la desulfuración es muy elevada, pero hay una pérdida aproximada del 30 % del B.V.C. y así, por lo tanto, el proceso, como resultado, afecta de forma excesivamente negativa al precio del carbón, que depende de su valor calorífico.

Ejemplo 7

[0074] Una muestra de 20 g de carbón de Sulcis (tamaño de partícula -5.6 mm) se sometió a lixiviación con una solución acuosa al 16 % en peso de hidróxido potásico a una temperatura de 90 °C. El ensayo se realizó en un modo por lotes usando un volumen de 50 ml de licor de lixiviación y poniendo el matraz, que contenía el carbono y una solución de lixiviación, en un baño de agitación de temperatura controlada durante un tiempo de aproximadamente 12 horas.

[0075] La muestra, que posteriormente se lavó, se neutralizó y se filtró, se analizó entonces.

[0076] Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

	% de S	B.V.C. [kcal/kg]	A.V.C. [kcal/kg]
Carbón de partida	5,97	5196	5526
Carbón obtenido del ejemplo 7	4,81	4904	5233
% de reducción de S = 19,40 %			
Descenso porcentual del B.V.C. = -5,62 %			

[0077] El presente ejemplo se realizó usando carbón de tamaño de partícula -5,60 mm, realizando únicamente las etapas a)-c), es decir, sin usar peróxido de hidrógeno. En este caso, la pérdida de valor calorífico es menor del 10 %, pero la desulfuración es demasiado baja.

Ejemplo 8

[0078] Este ejemplo se refiere a la extracción de sustancias húmicas y fúlvicas de la solución de lixiviación resultante al final de la etapa b).

[0079] Una muestra de 20 g de carbón de Sulcis (tamaño de partícula -2 mm) se sometió a lixiviación con una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido potásico a una temperatura de 95 °C.

[0080] El ensayo se realizó en un modo por lotes por medio de un volumen de 50 ml de licor de lixiviación y poniendo el matraz, que contenía el carbón y la solución de lixiviación, en un baño de agitación de temperatura controlada durante un tiempo de aproximadamente 6 horas. La muestra se filtró, y la solución de lixiviación de reacción, que se secó, se analizó entonces.

[0081] Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Parámetro	[% en peso] base seca
C	52,61
H	4,75
N	1,80
O	32,67
Ceniza	4,22
S	3,95
HA + HF	67

5 [0082] Los resultados de este ejemplo son consistentes con los análisis elementales proporcionados en los documentos US 4.788.360 y US 5.391.534, confirmando de este modo que las sustancias húmicas y fúlvicas se han extraído eficazmente.

[0083] Este ejemplo muestra claramente que la presente invención permite obtener ácidos húmicos y fúlvicos y/o humatos por medio de un proceso simplificado y barato.

10 [0084] De hecho, debe tenerse en cuenta que, de acuerdo con esta realización preferida, dichas soluciones de lixiviación pueden considerarse subproductos de este proceso, en lugar de residuos.

15 [0085] A partir de la descripción detallada y de los ejemplos anteriores, son evidentes las ventajas conseguidas por el proceso de la presente invención. En particular, dicho proceso permite tratar carbones de rango bajo-medio tal como para satisfacer simultáneamente todos los requisitos necesarios para que su desulfuración sea eficaz y económicamente ventajosa.

20 [0086] Específicamente, el proceso de la invención permite que el carbón de rango bajo-medio se desulfure significativamente de una manera eficiente y altamente reproducible, para limitar convenientemente a menos del 10 % la pérdida de valor calorífico para mejorar el carbón de rango bajo-medio y hacer su uso tanto económico como ambientalmente ventajoso.

25 [0087] Esto puede atribuirse a la selección ventajosa del tipo de reactivos utilizados y las condiciones de funcionamiento suaves, es decir, tiempos relativamente cortos y temperaturas bajas. De hecho, debe apreciarse que las concentraciones de dichos reactivos permiten un ataque básico no demasiado agresivo sobre la matriz de carbón, con un consiguiente ahorro de energía significativo, así como una simplificación considerable en cuanto a la implementación y equipo requerido. Estas ventajas son aún más evidentes considerando que se proporciona una etapa de regeneración y restauración para el hidróxido de potasio utilizado.

30 [0088] También debe observarse que la presente invención ha superado el perjuicio técnico planteado por Carbini et al., que sostuvieron que el proceso con una mezcla de NaOH y KOH no es adecuado para carbón de bajo rango porque la pérdida de valor calorífico es tan elevada que hace que dicho proceso sea económicamente inaceptable.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la desulfuración de carbón de rango bajo-medio que comprende las etapas de:
- 5 a) proporcionar carbón de rango bajo-medio;
b) lixiviar dicho carbón en una solución acuosa que comprende del 10 al 20 % en peso de hidróxido potásico, durante un periodo de tiempo de 4 a 8 horas a una temperatura de menos de 100 °C;
c) lavar y filtrar el carbón lixiviado de este modo;
10 d) lixiviar el carbón en una solución acuosa que comprende del 2 al 30 % en vol. de peróxido de hidrógeno, durante un periodo de tiempo de 2 a 6 horas a una temperatura de 60 a 90 °C; y
e) lavar y filtrar el carbón obtenido de este modo.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa b), la lixiviación se realiza durante un periodo de tiempo de 5,5 a 6,5 horas a una temperatura de 65 a 75 °C.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que, en la etapa d), la solución acuosa comprende del 3 al 4 % en vol. de peróxido de hidrógeno.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que, en la etapa d), la lixiviación se realiza durante un periodo de tiempo de 5,5 a 6,5 horas a una temperatura de aproximadamente 90 °C.
- 20 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa d) se realiza en lugar de la etapa b), y la etapa b) se realiza en lugar de la etapa d), y en el que, en la etapa c), el lavado se realiza hasta que se restaura un pH neutro.
- 25 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que, en la etapa d), la solución acuosa comprende del 15 al 25 % en vol. de peróxido de hidrógeno.
- 30 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5 o 6 en el que, en la etapa d), la lixiviación se realiza a temperatura ambiente.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en el que, en la etapa b), la lixiviación se realiza durante un periodo de tiempo de 5,5 a 6,5 horas a una temperatura de 65 a 75 °C.
- 35 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que, en la etapa a), dicho carbón de rango bajo-medio tiene un tamaño de partícula de -5,60 mm.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que, en la etapa a), dicho carbón de rango bajo-medio tiene un tamaño de partícula de -1 mm +0,71 mm.
- 40 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende además una etapa de restauración de hidróxido sódico, en la que:
- 45 i) la solución de lixiviación resultante al final de la etapa b) y que contiene sulfuro potásico se hace reaccionar con dióxido de carbono para obtener carbonato potásico; y
ii) dicho carbonato potásico se hace reaccionar con óxido cálcico para obtener carbonato cálcico e hidróxido potásico.
- 50 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que se extraen ácido húmicos y/o humatos de la solución de lixiviación resultante al final de la etapa b).