

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 084**

51 Int. Cl.:

C10B 47/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2018** **E 18203090 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021** **EP 3476916**

54 Título: **Procedimiento para la producción de coque y gas de pirólisis en un horno rotativo**

30 Prioridad:

27.10.2017 DE 102017125297

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

16.12.2021

73 Titular/es:

**ARCUS TECHNOLOGIE GMBH & CO GTL
PROJEKT KG (100.0%)
Vetschauer Strasse 13
03048 Cottbus, DE**

72 Inventor/es:

MAMIC, DR. JOZO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 886 084 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 para la producción de coque y gas de pirólisis en un horno rotativo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir coque y gas de pirólisis en un horno rotativo y se sitúa en el campo del refinado de materiales orgánicos, en particular de carbón.

Estado de la técnica conocido previamente

10 El coque se utiliza como coque activado debido a su elevada superficie específica, por ejemplo, como adsorbente para la purificación de líquidos. Por tanto, se plantea el objetivo de un procedimiento para la producción de coque con una elevada superficie específica, así como su uso. El documento US 6 316 378 B1 da a conocer un procedimiento para la carbonización y activación de coque según el estado de la técnica.

Solución según la invención

15 Se propone un procedimiento para producir coque y/o gas de pirólisis en un horno rotativo. El procedimiento presenta las etapas definidas en la reivindicación 1, inclusive: proporcionar un material a granel carbonoso con un contenido de humedad en masa de menos del 20% en peso, en particular referido a todo el material a granel. Calentamiento indirecto del horno rotativo y llenado del horno rotativo con el material a granel. Proporcionar y suministrar una atmósfera de proceso baja en oxígeno, predeterminada en el horno rotativo, de tal manera que la atmósfera del proceso fluya en sentido opuesto o en la dirección del flujo del material a granel y enjuague el tubo rotativo del horno rotativo. Pirólisis del material a granel carbonoso en el horno rotativo en coque mediante calentamiento del horno rotativo a una temperatura entre 870 °C y 1100 °C; obtención de un gas de pirólisis. Activación del coque en el horno rotativo y obtención de coque. La atmósfera del proceso está seleccionada de tal manera que el coque mediante la activación presenta una fracción de carbono de al menos el 55% en peso (base anhidra), donde un área BET del coque es mayor de 350 m²/g. En particular, a este respecto, se obtiene coque con una fracción de carbono de como máximo del 80% en peso, en particular de como máximo del 75% en peso.

25 Un material a granel carbonoso sirve como material de partida para el procedimiento. Este puede ser, por ejemplo, un material orgánico como la madera o cáscaras de nueces o un material fósil como el lignito. El material a granel se puede triturar y, en particular, también ser un polvo.

Según una forma de realización del procedimiento, el material a granel carbonoso es un carbón no aglutinante, en particular lignito. Los carbones no aglutinantes dejan una masa suelta y pulverulenta durante el coquizado; carbones fuertemente aglutinantes un coque duro y macizo. Muchas hullas pueden ser carbones aglutinantes.

30 El material a granel presenta un contenido máximo de humedad en masa del 20% en peso. Para ello, también se puede secar previamente. Se prefiere un contenido de humedad en masa de menos del 15% en peso, en particular menos del 10% en peso. El lignito secado, por ejemplo, se caracteriza a menudo por un contenido de humedad en masa de menos del 10% en peso.

35 Un horno rotativo presenta un tubo calentado que puede rotar. El material a granel se suministra, por ejemplo, por medio de un dispositivo, preferentemente un tornillo transportador, en una zona de entrada del horno rotativo, en especial el cabezal de entrada de horno del horno rotativo. Después de este llenado, el material a granel pasa a través del horno rotativo y lo abandona en el otro extremo en la zona de una zona de salida del horno rotativo, el cabezal de salida del horno. Según una realización con vistas a un procedimiento de activación y pirólisis al mismo tiempo, simultáneo, de zona única y/o paralelo, las zonas de entrada y salida no deben evaluarse como zonas, en particular en las que se desarrollan las etapas del procedimiento relevantes, en particular esencialmente.

40 Al abandonar el horno rotativo, el coque se enfría a menos de 60°C, en particular a al menos 30°C, con la ayuda de un dispositivo de enfriamiento integrado o separado, por ejemplo un tornillo de enfriamiento. De esta forma se consigue reducir el riesgo de autoinflamación del coque. Eventualmente puede estar previsto un preenfriamiento integrado y un posenfriamiento separado en forma de tornillo de enfriamiento.

45 Una atmósfera de proceso baja en oxígeno, predeterminada se le suministra al horno rotativo. La atmósfera de proceso presenta una fracción de oxígeno de como máximo el 13% en volumen, en particular como máximo del 10% en volumen, preferentemente como máximo del 5% en volumen, en particular como máximo del 3% en volumen. Por consiguiente se evita eficazmente la autoignición del material a granel. El suministro de la atmósfera del proceso en el tubo rotativo se puede realizar, por ejemplo, mediante un enjuague del tubo rotativo con la atmósfera del proceso. Para ello, se puede utilizar al menos nitrógeno y agua o vapor de agua, o nitrógeno y dióxido de carbono, eventualmente como una mezcla con otros gases o vapores. Gracias a una introducción continua con una ligera sobrepresión se puede evitar una penetración no deseada de oxígeno del aire. Asimismo es posible operar el horno rotativo en depresión y mantener una entrada de oxígeno del aire por debajo del valor límite deseado mediante el enjuague con la atmósfera del proceso. Se prefiere una variante en la que existe una depresión en la zona de entrada o en el cabezal de entrada del horno y una ligera sobrepresión con relación al entorno en la zona de salida o en el

cabezal de salida del horno.

Al pasar la atmósfera de proceso cambia debido a reacciones químicas y debido a la absorción de gas de pirólisis y eventuales partículas de polvo del material a granel. No obstante, en particular, esto no significa forzosamente que a este respecto la atmósfera del proceso dentro del horno rotativo cambie significativamente con vistas a su composición para la activación. La atmósfera del proceso en el interior del horno rotativo presenta al menos nitrógeno y dióxido de carbono, o nitrógeno y agua y/o vapor de agua para la activación del coque.

La pirólisis del material a granel carbonoso en el horno rotativo tiene lugar, entre otras cosas, mediante calentamiento del tubo rotativo, del material a granel y/o de la atmósfera del proceso. A este respecto, el tubo rotativo, el material a granel y/o la atmósfera del proceso alcanzan una temperatura entre 870 °C y 1100 °C en al menos una zona por la que pasa el material a granel. La temperatura del tubo rotativo, el material a granel y/o la atmósfera del proceso pueden variar a lo largo de la longitud del tubo rotativo y el horno rotativo puede estar dividido en particular en varias zonas de temperatura.

El calentamiento se puede realizar mediante un calentamiento indirecto del tubo desde fuera, por ejemplo, por medio de vapores calientes, gases, mezclas de gases (de aire caliente) o gases de combustión. Además, el calentamiento también se puede realizar en particular de forma indirecta, por ejemplo, mediante radiación por medio de calefacción eléctrica o por combustión. Una combustión de los gases de pirólisis originados también se puede utilizar para calentar el horno rotativo. Según una configuración de la invención, la temperatura del tubo rotativo en el lado exterior en las zonas de temperatura más caliente es de al menos 870 °C.

Un calentamiento del horno rotativo a una temperatura entre 870°C y 1100°C conduce a que el material a granel en el interior también está expuesto esencialmente a esta temperatura. Debido a transferencias de calor ineficientes, la temperatura del material a granel en el interior del horno rotativo puede desviarse de la temperatura del horno rotativo.

Las temperaturas mencionadas anteriormente permiten una forma satisfactoria del procedimiento según la invención. Según una especificación, también es concebible preferiblemente opcionalmente una temperatura de aproximadamente 920 °C como límite de temperatura inferior y/o una temperatura de hasta 1000 °C como límite de temperatura superior. Por consiguiente, también son posibles rangos de temperatura de 920 °C a 1100 °C y de 870 °C a 1000 °C.

Durante la pirólisis, el gas de pirólisis se origina a través de una reacción química del material a granel. El gas de pirólisis es una mezcla de gases y presenta, por ejemplo, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, óxidos de azufre, ácido sulfhídrico y/u óxidos de nitrógeno. Dependiendo de la atmósfera del proceso en el horno rotativo durante la pirólisis y del material a granel puede variar la composición del gas de pirólisis.

Además, mediante el procedimiento a partir del material a granel se origina un coque con un contenido de fracción de carbono de al menos el 55% en peso (base anhidra), donde el área BET del coque es igual o mayor de 350 m²/g. Base anhidra significa que la indicación se basa únicamente en la masa de la fracción sólida sin la masa del agua ligada eventualmente a ella. En particular, al utilizarse como adsorbente, el coque también se denomina coque activado. En particular, a este respecto, se obtiene coque con una fracción de carbono de como máximo del 80% en peso, en particular de como máximo del 75% en peso.

Según una forma de realización, se obtiene un coque con un área BET igual o mayor de 400 m²/g, en particular igual o mayor de 600 m²/g.

El área BET o superficie específica es importante para los diferentes usos del coque. Por ejemplo, cuando se usa como adsorbente, la eficiencia aumenta con área BET creciente.

El área BET se puede determinar, por ejemplo, de acuerdo con la norma ISO 9277:2010 (Determinación del área de superficie específica de sólidos por adsorción de gas - procedimiento BET).

Según una forma de realización, el 50% en peso del material a granel carbonoso presenta un tamaño de partícula por debajo de 5000 µm ($d_{50} < 5000 \mu\text{m}$), en particular por debajo de 1600 µm ($d_{50} < 1600 \mu\text{m}$). La clasificación según d_{50} significa que el 50% del material a granel como fracción de masa (suma de distribución estandarizada, DIN ISO 9276-1) del material a granel presenta un tamaño de grano de como máximo 5000 µm. Entre otras cosas, esto está definido en la norma DIN 13320:2009 sobre una base de volumen, lo que se puede aplicar de manera análoga a la base de masa utilizada aquí. A este respecto, en particular es concebible que el tamaño de partícula presente un tamaño de partícula d_{50} de más de 500 µm, en particular de más de 800 µm. Por lo tanto, una banda de tamaño de grano del material a granel es referido a d_{50} de 500 µm a 5000 µm, en particular de 800 µm a 1600 µm.

También es concebible un uso de un material a granel con un tamaño de grano significativamente menor. Según los requisitos del producto final y del esfuerzo en el procesamiento previo y posterior, el material a granel se puede triturar y, opcionalmente, clasificar antes del llenado y/o el coque después del enfriamiento, por ejemplo mediante molienda.

Según una forma de realización alternativa, el 50% en peso del material a granel carbonoso presenta un tamaño de partícula por debajo de 60 µm ($d_{50} < 60 \mu\text{m}$), en particular por debajo de 40 µm ($d_{50} < 40 \mu\text{m}$), o además en particular

por debajo de 20 μm ($d_{50} < 20 \mu\text{m}$). En esta forma de realización, el material a granel se puede triturar mecánicamente. Por ejemplo, puede ser un polvo, en particular polvo de lignito. A este respecto, en particular es concebible que el tamaño de partícula presente un tamaño de partícula d_{50} de más de 10 μm , en particular de más de 12 μm , y en particular de más de 15 μm . Por lo tanto, una banda de tamaño de grano del material a granel es referido a d_{50} de 10 μm a 60 μm , o 12 μm a 40 μm , o 15 μm a 20 μm .

Según una forma de realización, el procedimiento presenta además: moler el coque formando polvo de coque hasta una distribución de partículas con $d_{90} < 50 \mu\text{m}$, de modo que el 90% en peso del polvo de coque presenta un tamaño de partícula por debajo de 50 μm (suma de distribución estandarizada según DIN ISO 9276-1). Las partículas más grandes se pueden tamizar o filtrar para lograr la distribución de partículas de $d_{90} < 50 \mu\text{m}$.

La atmósfera del proceso presenta al menos nitrógeno y agua o vapor de agua, o nitrógeno y dióxido de carbono para activar el coque en el horno rotativo con vistas a cantidad y calidad, de tal manera que se ajusta un área BET determinada en particular mayor 350 m^2/g , en particular mayor de 400 m^2/g , preferiblemente mayor de 600 m^2/g , y/o un contenido de azufre determinado del coque, en particular en base anhidra, de al menos el 0,9% en peso, en particular al menos el 3% en peso, y en particular de al menos el 3,5% en peso. La adición de dióxido de carbono y/o agua o vapor de agua puede incrementar el área BET del coque obtenido.

Según una forma de realización opcional, no limitativa, que también se puede ver en relación con lo anterior, la atmósfera del proceso para activar el coque presenta nitrógeno, dióxido de carbono, agua y/o vapor de agua con vistas a cantidad y calidad, de tal manera que no se ajusta un contenido de azufre determinado del coque de 2,4% en peso a 2,8% en peso, en particular de 2,6% en peso.

Según una forma de realización, el procedimiento está configurado de tal manera que la atmósfera del proceso ya esté presente durante, es decir, al mismo tiempo de, la pirólisis en el horno rotativo. Mediante el uso de una realización del procedimiento según la invención se consigue por primera vez que la activación del coque se pueda desarrollar al menos parcialmente de forma simultánea a la pirólisis. El procedimiento de activación y pirólisis simultánea, de zona única y/o en paralelo se acompaña de una mejora espectacular con vistas a tiempo y costes de producción. En particular, el procedimiento puede estar configurado como una sola etapa y/o tener lugar solo en una zona, donde una expansión local del proceso de pirólisis coincide con una expansión local del proceso de activación del coque, en particular esencialmente, espacialmente en el rotativo. horno. A este respecto, la pirólisis y la activación del coque pueden tener lugar cuasi-simultáneamente local y/o temporalmente, pero donde la activación se realiza preferiblemente inmediatamente después de la pirólisis, eventualmente con coincidencia de estos procesos. En particular, el horno rotativo y/o el procedimiento están configurados de tal manera que el horno rotativo no está subdividido en una zona de pirólisis o carbonización y una zona de activación que puede delimitarse espacialmente de la misma. En particular, el horno rotativo y/o el procedimiento de producción se pueden especificar de tal manera que la zona de pirólisis o carbonización y la zona de activación coincidan espacialmente. Además, según la forma de realización reivindicada, el procedimiento y/o el horno rotativo están configurados de tal manera que la atmósfera del proceso presenta al menos nitrógeno y dióxido de carbono, o nitrógeno y agua y/o vapor de agua para activar el coque y, en particular, esencialmente, que la atmósfera del proceso está presente espacialmente, simultáneamente y/o al mismo tiempo en todo el horno giratorio y/o en la zona de pirólisis o de carbonatación y la zona de activación.

Según otra forma de realización, la atmósfera del proceso presenta nitrógeno, dióxido de carbono, agua y/o vapor para activar el coque en el horno rotativo con vistas a cantidad y calidad, de tal manera que el gas de pirólisis originado presenta una relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono de al menos 1,5, en particular de al menos 2, preferentemente de al menos 2,4 o incluso de al menos 2,7.

La adición de dióxido de carbono y/o vapor de agua en la atmósfera del proceso en el horno rotativo durante la pirólisis activa el coque ya durante la pirólisis y/o directamente a continuación de ella.

La activación del coque se produce térmicamente mediante una reacción de carbono amorfo con vapor de agua para formar hidrógeno y monóxido de carbono, así como otras reacciones del monóxido de carbono para formar dióxido de carbono. De este modo se crean poros y se aumenta el área BET del coque.

Además, se forma un equilibrio de dióxido de carbono y monóxido de carbono (equilibrio de Boudouard) durante la pirólisis en el horno rotativo y se produce hidrógeno a partir del vapor de agua. El quemado, es decir, la fracción de carbono en el insumo que se convierte en CO o CO₂ mediante la adición de agua, vapor y/o dióxido de carbono, se puede controlar mediante la adición controlada de dióxido de carbono y vapor de agua. Asimismo depende del contenido de agua y la composición del material a granel.

El gas de pirólisis puede procesarse aún más de diferentes formas según su composición y necesidad. Según una forma de realización, el procedimiento presenta además: quemar parte del gas de pirólisis para mantener la temperatura del horno rotativo durante la pirólisis. Esto es útil en particular cuando está presente una alta fracción de gases inflamables en el gas de pirólisis. Alternativamente, se puede generar un combustible a partir del gas de pirólisis.

Según una forma de realización, el procedimiento presenta además: enriquecimiento del gas de pirólisis con hidrógeno después de la salida del horno rotativo; y generación de un combustible con un índice de octano de RON > 90 o un índice de cetano > 51, en particular de metanol y/o dimetiléter, mediante una reacción química del gas de pirólisis con

el hidrógeno. Los posibles combustibles que se pueden obtener de él con un índice de octano de RON > 90 o un índice de cetano > 51 son, además del metanol y el dimetiléter, también, por ejemplo, etano, butano, butenos y octano. En particular, se pueden usar catalizadores adecuados para generar un combustible a partir del gas de pirólisis en un reactor, por ejemplo, mezclas de catalizadores de zeolitas CuZnMgAl₂O₃ y H-ZSM-5.

- 5 Un horno rotativo presenta un tubo calentado que puede girar. El material a granel se le suministra al cabezal de entrada del horno del horno rotativo, por ejemplo, por medio de un dispositivo, preferiblemente un tornillo transportador. El horno rotativo puede contener un anillo o una presa de retención en el lado frontal en la entrada, que puede reducir la descarga de material a granel al llenar el horno rotativo en el cabezal de entrada del horno.
- 10 El horno rotativo tiene, por ejemplo, una pendiente hacia la cabeza de salida del horno entre 0° y 5°. La rotación alrededor del eje longitudinal del horno rotativo se sitúa, por ejemplo, entre 1 rpm y 10 rpm. El horno rotativo tiene una zona de entrada que comienza del cabezal de entrada del horno, que preferentemente no se calienta, pero también se puede calentar. Tras el final de la zona de entrada se puede conectar una zona de calentamiento, seguida de una zona de enfriamiento y la zona de salida. La zona de salida también puede presentar un anillo o una presa de retención para mantener el nivel de llenado necesario del tubo durante la operación.
- 15 Según una forma de realización, el gas de pirólisis se evacúa de forma controlada y se puede seguir procesando y purificarse. En el gas de pirólisis, en función del material a granel y el caudal a través del horno rotativo, están presentes diferentes gases, sustancias condensables y sólidos en forma de polvo. Las sustancias y/o sólidos condensables se pueden separar del gas de pirólisis. La separación puede tener lugar, por ejemplo, con un enfriador de extinción o un separador en húmedo. Se inyecta agua en el gas. Esto enfría el flujo de gas. El agua contenida en él y los alquitranes se condensan y las partículas de polvo se lixivian con ello. A continuación, el proceso se guía a un separador de dos fases, en el que las fases ricas en agua y ricas en alquitrán se pueden extraer en diferentes puntos en el recipiente debido a sus diferencias de densidad.
- 20 Según una forma de realización, el procedimiento presenta además: separación de sólidos y/o sustancias condensables, en particular de alquitranes y/o aceites y/o agua, del gas de pirólisis.
- 25 Según una forma de realización, el procedimiento presenta además: filtrado del polvo de coque contenido en el gas de pirólisis con un ciclón, en particular a una temperatura por encima de 400 °C, con un grado de separación para partículas con un tamaño de partícula por encima de 20 µm de al menos el 85%. Para ello, también son posibles varios ciclones conectados en serie.
- 30 El material a granel puede tener ya una fracción de azufre y/o el coque también se puede enriquecer con azufre. Según la aplicación del coque, esto puede ser ventajoso, por ejemplo cuando se usa como adsorbente.
- Según una forma de realización, el material a granel presenta una fracción de azufre (base anhidra) de al menos el 0,6% en peso, en particular al menos el 2% y muy especialmente de al menos el 3%. Con este procedimiento es posible procesar materiales a granel que contienen azufre, como lignito que contiene azufre, en coque de alta calidad.
- 35 Durante la pirólisis, el agua presente en el material a granel así como otros componentes volátiles se descargan o se convierten químicamente y se evacúan con el gas de pirólisis. Además, según el caudal y la duración de la estancia, los sólidos pueden absorberse en la atmósfera en el horno rotativo y transportarse. Debido a estos dos efectos, la masa del material a granel pirolizado, es decir, el coque, es menor que la masa original del material a granel. De este modo, las fracciones de masa de los componentes entre sí pueden cambiar durante la pirólisis.
- 40 Según una forma de realización, la fracción de masa de azufre en el material a granel carbonoso aumenta mediante la pirólisis y el material a granel pirolizado (el coque) presenta de este modo una fracción de masa de azufre (base anhidra) de al menos el 0,9% en peso, en particular de al menos el 3% en peso.
- 45 Para algunas aplicaciones puede ser ventajoso que el coque presente una fracción de azufre del 3% en peso al 10% en peso. Si la fracción de azufre aún no es lo suficientemente grande debido al azufre presente en el material a granel, la fracción de azufre se puede aumentar añadiendo azufre, por ejemplo, como un sólido o como un líquido que contiene azufre. La fracción de azufre se puede reemplazar total o parcialmente añadiendo bromo o una solución que contenga bromo, preferentemente una solución de NaBr (bromuro de sodio).
- Según otra forma de realización, el procedimiento comprende además: enriquecimiento del coque con azufre y/o con bromo hasta una fracción de masa del 3% en peso al 10% en peso (base anhidra). El enriquecimiento puede tener lugar en particular durante el enfriamiento del coque.
- 50 Según una forma de realización, pero también según un aspecto inventivo independiente, se propone realizar una reducción / aumento temporal de la temperatura en el espacio interior del horno rotativo. De esta forma se pueden soltar los depósitos formados en el interior del tubo rotativo. En particular, estos pasos de temperatura pueden ser una reducción y/o un aumento y un reajuste de la temperatura inicial en un intervalo de tiempo corto, por ejemplo, menor que el tiempo de permanencia del material a granel en el horno rotativo. Mediante este cambio de temperatura según
- 55 los pasos de temperatura descritos, al menos una parte del depósito se desprende del horno rotativo. Estos depósitos indeseables dependen del material a granel y se pueden componer, por ejemplo, de cenizas endurecidas. El tiempo

de permanencia aquí se puede determinar computacionalmente de forma simplificada según A. A. Boateng, "Rotary Kilns Transport Phenomena and Transport Processes", ISBN 978-0-12-803780-5, página 23, ecuaciones 2.09 o 2.10 con las simplificaciones enumeradas allí.

5 Adicionalmente, según otra forma de realización, también el aspecto inventivo independiente, es concebible variar la velocidad del horno rotativo al mismo tiempo que la temperatura. Partiendo de una velocidad de rotación inicial, esta se puede reducir y aumentar para favorecer el desprendimiento de los depósitos / apelmazamientos. Por ejemplo, una elevación y disminución de la velocidad de rotación podría ser de al menos 1 rpm.

10 Según una forma de realización, la temperatura durante la pirólisis es una temperatura inicial, la velocidad de rotación es una velocidad de rotación inicial y el procedimiento presenta además: procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura durante la pirólisis es una temperatura inicial y el procedimiento presenta además: reducción de la temperatura durante la pirólisis en al menos 30 °C, en particular en al menos 70 °C, por debajo de la temperatura inicial, reducción de la velocidad de rotación en al menos 1 rpm, en particular permanencia a esta temperatura durante al menos la mitad del tiempo de permanencia, en particular durante al menos una vez, y preferiblemente durante al menos dos veces el tiempo de permanencia del material a granel en el horno rotativo, elevación de la temperatura durante la pirólisis en al menos 30 °C, en particular en lo menos 70 °C, por encima de la temperatura inicial, aumento la velocidad de rotación en al menos 1 rpm, en particular permanencia a esta temperatura durante al menos la mitad del tiempo de permanencia, en particular durante al menos una vez, y preferiblemente durante al menos dos veces el tiempo de permanencia del material a granel en el horno rotativo, ajuste de la temperatura inicial y/o ajuste de la velocidad de rotación inicial.

20 Según una forma de realización, el horno rotativo presenta unidades de golpeo para mantener los depósitos en la pared interior tubular del horno rotativo lo más bajos posible. Las unidades de golpeo están diseñadas de tal manera que estos golpes mecánicos se pueden realizar en el lado exterior del horno rotativo.

25 La energía para el funcionamiento del horno rotativo puede provenir ventajosamente de una central eléctrica que igualmente produce dióxido de carbono y/o humo y/o gases de escape. El exceso de electricidad de la central eléctrica se puede utilizar para operar el horno rotativo. Al menos una parte del dióxido de carbono producido por la planta de energía se puede utilizar para generar la atmósfera del proceso.

30 Además se propone integrar el procedimiento para producir coque y/o gas de pirólisis en un horno rotativo en un procedimiento para operar una central eléctrica de carbón y un horno rotativo. A este respecto, el horno rotativo se calienta mediante el exceso de electricidad y/o como medida de reenvío desde la central eléctrica. De forma alternativa o adicional, el dióxido de carbono producido por la central eléctrica puede introducirse en la atmósfera del proceso del horno rotativo y procesarse formando sustancias más ricas en energía, como monóxido de carbono o combustibles líquidos.

35 Además, se describe el uso de polvo de coque, en particular polvo de coque de lignito, como adsorbente en un dispositivo separador. A este respecto, el polvo de coque se puede producir según cualquiera de los procedimientos descritos aquí. El polvo de coque puede usarse para purificar fluidos adsorbiendo una sustancia traza mediante la acumulación en la superficie específica elevada a través de fisisorción y/o quimisorción y separándose por tanto del flujo de fluido. Para ello, el polvo de coque es en particular susceptible de ser soplado.

40 Según una forma de realización no reivindicada se propone el uso de polvo de coque, en particular de polvo de coque de lignito, como adsorbente en un dispositivo separador, donde el polvo de coque se ha producido en un horno rotativo por pirólisis a una temperatura de al menos 870 °C y presenta un contenido de carbono de al menos el 55% en peso (base anhidra), donde el área BET del polvo de coque que es mayor de 350m²/g, en particular mayor de 400 m²/g, en particular incluso mayoro 600 m²/g.

45 Por tanto, se da a conocer un procedimiento para el funcionamiento de un dispositivo separador, donde se usa un coque producido por medio del procedimiento descrito anteriormente. Tales dispositivos separadores se utilizan, por ejemplo, para filtrar gases de combustión.

En particular, se da a conocer que el coque producido con el procedimiento descrito anteriormente se hace funcionar en dispositivos separadores para filtrar metales. En consecuencia, dicho coque estará presente para filtrar metales, en particular metales, en forma elemental o en compuestos, por ejemplo como óxidos o cloruros. En particular, el mercurio se puede separar, por ejemplo, preferentemente en forma elemental o en compuestos con cloro.

50 Según una forma de realización no reivindicada tiene lugar un uso del coque para separar dioxinas, donde el coque sirve como adsorbente en un dispositivo separador.

55 Según una forma de realización no reivindicada, el uso descrito anteriormente del coque tiene lugar en un dispositivo separador en una evacuación de gas de combustión (sistema / secciones de gases de combustión). A este respecto, el (polvo de) coque se insufla en el dispositivo separador para establecer un contacto con el humo y/o el gas. Las partículas de polvo de coque que están cargadas con mercurio, por ejemplo, se pueden separar a continuación del gas de combustión, por ejemplo, mediante un filtro electrostático subsiguiente.

- Además, se da a conocer un horno rotativo que está configurado para ello y comprende medios adecuados para realizar un procedimiento según una de las formas de realización descritas anteriormente. En particular, este horno rotativo presenta tres zonas, donde el material a granel se puede verter en una primera zona (zona de entrada). Además, están presentes una zona de calentamiento y una zona de salida, opcionalmente con un dispositivo de enfriamiento. Además, el horno rotativo presenta medios de manipulación de este tipo, de modo que la atmósfera de proceso proporcionada se le puede suministrar al horno rotativo, de tal manera que fluye en sentido contrario a la dirección del flujo del material a granel. En particular, el horno rotativo se puede hacer funcionar según el principio de contracorriente o en funcionamiento en paralelo con respecto a la dirección de flujo del material a granel y/o la fase gaseosa.
- 5 Según otra forma de realización, el horno rotativo comprende una fuente de calor para calentar la zona de calentamiento. A este respecto, la fuente de calor está configurada y dispuesta de tal manera que el calor ingrese primero a la zona de calentamiento del horno rotativo desde fuera. En particular, el horno rotativo no presenta ningún dispositivo de combustión para generar calor en su interior. En particular, no está prevista ninguna fuente de calor en el interior del horno rotativo.
- 10 Según otro aspecto de la invención se da a conocer un dispositivo de control que comprende al menos una unidad de cálculo y una memoria de datos, de modo que un horno rotativo según una de las formas de realización arriba mencionadas se pueda hacer funcionar según el procedimiento según una de las formas de realización arriba mencionadas.
- 15 Además, un producto de programa informático da a conocer que se puede almacenar y ejecutar en al menos un dispositivo de control según la realización antes mencionada, de modo que el dispositivo de control pueda ejecutar el procedimiento según una de las realizaciones arriba mencionadas.
- 20 Además, se describe un sistema que comprende un horno rotativo según una de las formas de realización arriba mencionadas, un dispositivo de enfriamiento adyacente a la zona de descarga y un dispositivo separador, en particular un dispositivo ciclónico, por ejemplo un ciclón caliente.
- 25 Según otro aspecto se da a conocer coque que ha sido producido mediante un procedimiento según una de las formas de realización descritas anteriormente del procedimiento según la invención, y a este respecto presenta al menos una de las características geométricas y/o materiales arriba mencionadas.
- Según un concepto secundario de la invención se da a conocer un dispositivo de filtrado que contiene coque para purificar los gases de combustión, que se ha producido mediante un procedimiento según una de las formas de realización arriba descritas del procedimiento según la invención, y a este respecto presenta al menos una de las características del material arriba mencionadas.
- 30

Descripción de la figura

- La figura 1 muestra un diagrama de flujo de bloques de una forma de realización del procedimiento. A este respecto se muestra un horno rotativo 100 con tres zonas. La primera zona en la que se vierte el material a granel 1 es la zona de entrada 101. A ésta le siguen la zona de calentamiento 102 y la zona de salida 103, en la que el coque 2 se puede preenfriar. En esta forma de realización, la atmósfera de proceso proporcionada se le suministra al horno rotativo 100 de tal manera que fluye en sentido contrario a la dirección de flujo del material a granel 1. Esta es asimismo la dirección de flujo del gas de pirólisis 4. El horno rotativo 100 se puede hacer funcionar en un procedimiento a contracorriente o en un procedimiento en paralelo.
- 35 El calentamiento de la zona de calentamiento se realiza, por ejemplo, mediante un quemador 106 al que se le suministran aire 104 y gas combustible 105. El gas combustible 105 se puede reemplazar total o parcialmente por gas de pirólisis 4, 4' durante el funcionamiento. El calentamiento de la zona de calentamiento también se puede realizar eléctricamente o de alguna otra manera (no representada).
- 40 Después de la pirólisis se obtiene el coque 2 producido al final de la zona de salida. La zona de salida se puede enfriar activamente desde fuera con agua, pero esto no es absolutamente necesario. El coque 2 se puede enfriar adicional o alternativamente aún más en el dispositivo de enfriamiento 108, con el fin de evitar la autoignición. A continuación, el coque se puede almacenar en el depósito de coque 113. Durante estos procesos, el coque se puede mantener permanentemente bajo una atmósfera baja en oxígeno para evitar una autoignición con el oxígeno del aire.
- 45 El gas de pirólisis 4 obtenido se puede quemar en un quemador 106 y contribuir así a calentar la zona de calentamiento o puede procesarse adicionalmente. Alternativamente, el gas de pirólisis también se puede aprovechar térmicamente para otros fines a través del quemador 107. En primer lugar, los sólidos, es decir, sobre todo el polvo de coque 2, se pueden separar en un ciclón caliente 109. El coque separado 2 se enfría en el dispositivo de enfriamiento 108' y también se le suministra al depósito de coque 113. Opcionalmente, el ciclón caliente también se puede reemplazar con dispositivos comparables para separar partículas.
- 50 Además y/o de forma alternativa al ciclón caliente 109, los sólidos y las sustancias condensables 5, en particular los alquitranes y los aceites, se pueden separar en un enfriador de extinción 110 con un dispositivo de enfriamiento 11
- 55

5 posterior y un dispositivo de separación 112. El gas de pirólisis purificado 4' se evacúa del enfriador de extinción. Las sustancias condensables 5 se evacúan del separador, que separa los alquitranes y los aceites de las soluciones acuosas. El gas de pirólisis purificado 4' se puede guiar hacia su posterior procesamiento, p. ej., la producción de metanol y, por ejemplo, enriquecerse con hidrógeno. Alternativamente, el gas de pirólisis purificado se puede guiar al quemador 107 para un aprovechamiento térmico.

El calor de los gases de combustión de los quemadores 106/107 se puede utilizar para precalentar la atmósfera de proceso proporcionada. Asimismo la zona de entrada se podría precalentar.

Ejemplos de realización y ejemplos comparativos

10 Para los ejemplos de realización, el horno rotativo se ajusta de forma fija a un ángulo de inclinación seleccionado con una pendiente hacia el cabezal de salida del horno y a una velocidad seleccionada (rpm). La adición de nitrógeno para generar la atmósfera del proceso se realiza en el cabezal de entrada del horno y/o en el cabezal de salida del horno con el caudal seleccionado. Adicionalmente, el nitrógeno se le puede suministrar al horno rotativo a través de una lanza. El nitrógeno se puede enriquecer o reemplazar parcialmente con vapor de agua y/o con dióxido de carbono. El horno rotativo se puede hacer funcionar según el principio a contracorriente o el funcionamiento en paralelo con respecto a la dirección de flujo del material a granel y la fase gaseosa. La temperatura en la zona de calentamiento del horno rotativo se ajusta a la temperatura de consigna seleccionada.

20 Tras alcanzar la temperatura objetivo se realiza la adición del material a granel y las unidades de golpeo se conectan a la frecuencia seleccionada o según sea necesario, siempre que se esperen depósitos en el tubo del horno. El tiempo de permanencia del material a granel en la zona de calentamiento resulta de los parámetros: comportamiento de flujo del material a granel, caudal másico del material a granel, velocidad del horno rotativo, geometría del tubo rotativo, p. ej. elementos de mezcla, elementos de transporte o anillos de retención y el ángulo de inclinación del horno rotativo.

En los ejemplos de realización 1A a 1D, el material a granel es un lignito con las propiedades enumeradas en la tabla:

Propiedad	Valor
C [% en peso]	57
H ₂ [% en peso]	5
S [% en peso]	3
N ₂ [% en peso]	0,4
Contenido de humedad [% en peso]	10
Contenido de cenizas [% en peso]	12
Componentes volátiles [% en peso]	50
Valor calorífico [MJ/kg]	23
Diámetro de grano	d ₅₀ <60 μm
Densidad aparente [kg / m ³]	430

25 Con excepción del contenido de humedad, los datos porcentajes en peso se dan en base anhidra. La composición de la atmósfera del proceso a partir de N₂, H₂O (vapor) y CO₂ describe los gases introducidos en el horno rotativo. La composición real en el horno rotativo puede divergir ligeramente debido a la contaminación, por ejemplo, con el aire exterior. En el horno rotativo, mediante la reacción química durante la pirólisis y la liberación de componentes volátiles se producen diferentes fracciones de masa para estas sustancias. Los gases están precalentados a unos 200 °C, por ejemplo. La composición porcentual se indica por la fracción de masa de los gases.

30 Según una forma de realización, el material a granel presenta una fracción de azufre de al menos el 0,6% en peso, en particular al menos el 2% y muy especialmente de al menos el 3% (base anhidra). Los ejemplos de realización 1A a 1D muestran esto, por ejemplo, donde el ejemplo 1A no es según la reivindicación 1 y 1B-1D son como se reivindica. Por tanto, el procedimiento es adecuado para materiales a granel que contienen azufre, en particular para lignito que

contiene azufre.

La siguiente tabla muestra los parámetros ajustados y los resultados del coque para los ejemplos de realización 1A a 1D.

Parámetros y resultados	1A	1B	1C	1D
Temperatura [°C]	940	940	990	990
N ₂ - atmósfera [% en peso]	100	59	59	59
H ₂ O - atmósfera [% en peso]	0	41	41	41
CO ₂ - atmósfera [% en peso]	0	0	0	0
Tiempo de permanencia estandarizado	1	1	1	1,5
Área BET [m ² /g]	350	467	492	538
Contenido de S [% en peso]	2,95	2,95	3,12	3,5
Contenido de C [% en peso]	73	68	71	66

- 5 Los ejemplos 1A a 1D muestran que una elevación de la temperatura por encima de 870 °C conduce a una elevación del área BET del coque. Según una forma de realización, la temperatura durante la pirólisis se sitúa en el rango de 920 °C a 1000 °C.

- 10 Gracias a la adición de vapor de agua en la atmósfera del proceso se eleva el área BET, como muestran asimismo los ejemplos de realización 1A a 1D. Por ejemplo, aquí se consigue un aumento en el área BET de 325 m²/g a 467 m²/g mediante una fracción de masa de vapor de agua respecto a la masa total suministrada de nitrógeno y vapor de agua de 0,41 o 41% en peso.

Según una forma de realización, el área BET del coque es mayor de 400 m²/g, en particular mayor de 450 m²/g y especialmente mayor de 500 m²/g.

- 15 Según una forma de realización, la atmósfera del proceso presenta nitrógeno y/o dióxido de carbono y vapor de agua, donde la fracción de masa de vapor de agua y/o dióxido de carbono respecto a la cantidad total de nitrógeno, vapor de agua y dióxido de carbono se sitúa en el rango de 0,2 a 1. La fracción de masa de vapor de agua y/o dióxido de carbono respecto a la cantidad total de nitrógeno, vapor de agua y dióxido de carbono se puede adaptar al material a granel, en particular a su contenido de humedad.

- 20 Según una forma de realización, el coque presenta un contenido de humedad de menos del dos por ciento al final, ya que la fracción de agua reacciona casi completamente por pirólisis o se absorbe con el gas de pirólisis y se transporta.

Al aumentar el tiempo de permanencia en el tubo rotativo, por ejemplo reduciendo el número de revoluciones, el material a granel se expone a la temperatura y al vapor de agua durante un período de tiempo más largo. Por un lado, esto aumenta el área BET del coque y, por otro lado, reduce el contenido de carbono del coque. La fracción de carbono del coque es de al menos del 55% en peso.

- 25 En los ejemplos 2A y 2B, el material a granel es un lignito diferente. La siguiente tabla muestra las propiedades del material a granel:

Propiedad	Valor
C [% en peso]	58
H ₂ [% en peso]	4,5
S [% en peso]	0,7

Propiedad	Valor
N ₂ [% en peso]	0,6
Contenido de humedad [% en peso]	10
Contenido de cenizas [% en peso]	6
Componentes volátiles [% en peso]	45
Valor calorífico [MJ / kg]	22,6
Diámetro de grano	d ₅₀ = 40 μm
Densidad aparente [kg / m ³]	380

La siguiente tabla muestra los parámetros ajustados, así como los resultados del coque para los ejemplos 2A y 2B:

Parámetros y resultados	2A	2B
Temperatura [°C]	600	870
N ₂ - atmósfera [%]	100	52
H ₂ O - atmósfera [%]	0	48
CO ₂ - atmósfera [%]	0	0
Tiempo de permanencia estandarizado	1	1
Área BET [m ² /g]	220	365
Contenido de S [% en peso]	1	1,4
Contenido de C [% en peso]	81	85

5 La tabla arriba mencionada muestra, por un lado, un ejemplo de realización 2B y, por otro lado, un ejemplo comparativo 2A. A este respecto, se puede reconocer la dependencia del área BET del coque de la temperatura durante la pirólisis. Según la invención, la temperatura durante la pirólisis es de al menos 870 °C y el área BET del coque es de al menos 350 m²/g.

10 A diferencia del ejemplo de realización 2B, en el ejemplo comparativo 2A se utiliza una temperatura por debajo de 870 °C durante la pirólisis. La temperatura es de solo 600 °C. Por tanto, el ejemplo comparativo 2A no es una forma de realización del procedimiento, sino que muestra que el área BET deseada no se genera por esta temperatura.

Según una forma de realización, la fracción de masa de azufre en el material a granel carbonoso aumenta mediante la pirólisis y el coque presenta de este modo una fracción de masa de azufre de al menos el 0,9%, en particular de al menos el 3% (base anhidra). El ejemplo de realización 2B muestra un aumento del contenido de azufre del 0,7% en peso al 1,4% en peso.

15 En los ejemplos de realización 3A a 3C, el material a granel es un lignito. La siguiente tabla muestra las propiedades del material a granel:

Propiedad	Valor
C [% en peso]	63
H ₂ [% en peso]	4,9
S [% en peso]	0,9
N ₂ [% en peso]	0,5
Contenido de humedad [% en peso]	20
Contenido de cenizas [% en peso]	5,3
Componentes volátiles [% en peso]	53
Valor calorífico [MJ / kg]	21
Diámetro de grano	d ₅₀ = 1600 μm
Densidad aparente [kg / m ³]	540

La siguiente tabla muestra los parámetros ajustados, así como los resultados del coque para los ejemplos de realización 3A a 3C:

Parámetros y resultados	3A	3B	3C
Temperatura [°C]	870	870	870
N ₂ - atmósfera [% en peso]	100	52	30
H ₂ O - atmósfera [% en peso]	0	48	0
CO ₂ - atmósfera [% en peso]	0	0	70
Tiempo de permanencia estandarizado	1	1	1
Área BET [m ² /g]	310	360	350
Contenido de S [% en peso]	1,4	1,5	1,4
Contenido de C [% en peso]	83	79	82

- 5 Los ejemplos de realización 3B a 3C muestran que, en el caso de un material a granel diferente, una temperatura de 870 °C también es ventajosa para generar un área BET de al menos 350 m²/g en el coque.

Con un contenido de humedad diferente del material a granel, el suministro de vapor de agua y/o CO₂ referido a la masa de nitrógeno, vapor de agua y CO₂ puede adaptarse en la atmósfera del proceso durante la pirólisis, compare los ejemplos de realización 1B a 1D y 3B a 3C.

- 10 En el ejemplo de realización 3C se ha reducido el nitrógeno y en su lugar se ha utilizado esencialmente dióxido de carbono. El coque todavía presenta la ventajosa área BET de al menos 350 m²/g. Según el equilibrio de Boudouard, gracias a la alta fracción de dióxido de carbono en el horno rotativo durante la pirólisis también se origina una alta fracción de monóxido de carbono en el gas de pirólisis. De este modo se origina tanto un coque de alta calidad como también un gas de pirólisis de alta calidad, que se puede transferir y aprovechar de manera controlada.

Lista de referencias

100	Horno rotativo
101	Zona de entrada
102	Zona de calentamiento
103	Zona de salida
104	Aire
105	Gas combustible
106/107	Quemador
108/108'	Dispositivo de enfriamiento
109	Ciclón caliente
110	Enfriador de extinción
111	Dispositivo de enfriamiento
112	Dispositivo separador
113	Depósito de coque
1	Material a granel
2	Coque
3	Atmósfera de proceso
4	Gas de pirólisis
4'	Gas de pirólisis purificado
5	Sustancias condensables

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de coque (2) y gas de pirólisis (4) en un horno rotativo (100) con tubo rotativo, que presenta las siguientes etapas:
- 5 - proporcionar un material a granel carbonoso (1) con un contenido de humedad en masa de menos del 20% en peso;
- calentamiento indirecto del horno rotativo (100);
- llenado del horno rotativo (100) con el material a granel (1);
- 10 - proporcionar y suministrar una atmósfera de proceso (3) baja en oxígeno, predeterminada en el horno rotativo (100), de tal manera que la atmósfera de proceso (3) fluye en sentido contrario a la dirección de flujo del material a granel (1) y enjuaga el tubo rotativo del horno rotativo (100);
- pirolización del material a granel (1) carbonoso en el horno rotativo (100) en coque (2) mediante calentamiento del horno rotativo (100) a una temperatura entre 870 °C y 1100 °C;
- 15 - activación del coque (2) en el horno rotativo (100), donde la atmósfera del proceso (3) ya está presente en el horno rotativo (100) al mismo tiempo que la pirólisis, que la activación del coque se desarrolla al menos parcialmente de forma simultánea a la pirólisis;
- obtención de un gas de pirólisis (4); y
- obtención de coque (2), donde la atmósfera del proceso (3) está seleccionada de tal manera que y presenta al menos nitrógeno y agua o vapor de agua, o nitrógeno y dióxido de carbono para activar el coque (2) con vistas a la cantidad y calidad, de modo que el coque (4) presenta una fracción de carbono de al menos el 55% en peso y un área BET mayor de 350 m²/g.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el 50% en peso del material a granel carbonoso (1) presenta un tamaño de partícula d₅₀ por debajo de 5000 µm, en particular por debajo de 1600 µm, pero en particular un tamaño de partícula d₅₀ de más de 500 µm, en particular de más de 800 µm.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el 50% en peso del material a granel carbonoso (1) presenta un tamaño de partícula d₅₀ por debajo de 60 µm, en particular por debajo de 40 µm, preferiblemente por debajo de 20 µm, pero en particular un tamaño de partícula d₅₀ de más de 10 µm, en particular de más de 12 µm, preferiblemente de más de 15 µm.
- 30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la atmósfera del proceso (3) para la activación del coque (2) presenta nitrógeno, dióxido de carbono, agua y/o vapor de agua con vistas a la cantidad y calidad, de tal manera que se ajusta un determinado contenido de azufre del coque de al menos el 0,9% en peso, en particular al menos el 3% en peso, en particular de al menos el 3,5% en peso.
- 35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la atmósfera de proceso (3) para la activación del coque (2) presenta nitrógeno, dióxido de carbono, agua y/o vapor de agua con vistas a la cantidad y calidad, de tal manera que el gas de pirólisis resultante (4) presenta una relación molar de hidrógeno respecto a monóxido de carbono de al menos 1,5, en particular de al menos 2, preferentemente de al menos 2,4 o incluso de al menos 2,7.
- 40 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente presenta:
- separar sustancias condensables o condensadas (5), en particular alquitranes y/o aceites y/o agua, del gas de pirólisis (4).
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente presenta:
- quemar una parte del gas de pirólisis (4, 4') y uso del calor así generado de este modo para mantener la temperatura del horno rotativo (100) durante la pirólisis.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se genera un combustible a partir del gas de pirólisis.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, que adicionalmente presenta:
- enriquecer el gas de pirólisis (4) con hidrógeno después de su salida del horno rotativo (100);
- generar un combustible con un índice de octano de RON > 90 o un índice de cetano > 51, en particular de metanol y/o dimetiléter, mediante una reacción química del gas de pirólisis con el hidrógeno.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente presenta:
- filtrar el polvo de coque contenido en el gas de pirólisis (4) con un ciclón (109) o varios ciclones conectados en serie, en particular a una temperatura por encima de 400 °C, con una eficacia de separación de partículas con un tamaño de partícula superior a 20 µm de al menos el 85%.
- 5 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente presenta:
- enriquecer el coque (2) con azufre y/o con bromo hasta una fracción de masa del 3% en peso al 10% en peso (base anhidra).
- 10 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material a granel (1) presenta una fracción de azufre de al menos el 0,6% en peso, en particular al menos el 2%, y muy particularmente de al menos el 3% (base anhidra).
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción de masa de azufre en el material a granel (1) aumenta debido a la pirólisis y el coque (2) presenta por tanto una fracción de masa de azufre de al menos el 0,9% en peso, en particular al menos el 3% en peso (base anhidra).
- 15 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura en la pirólisis es una temperatura inicial y el procedimiento presenta además:
- reducir la temperatura durante la pirólisis a al menos 30 °C, en particular a al menos 70 °C, por debajo de la temperatura inicial;
 - disminuir la velocidad de rotación en al menos 1 rpm;
 - elevar la temperatura durante la pirólisis a al menos 30 °C, en particular a al menos 70 °C, por encima de la temperatura inicial;
 - aumentar la velocidad de rotación en al menos 1 rpm;
 - ajustar la temperatura inicial y la velocidad de rotación inicial.
- 20

Fig. 1

