

LIQÜEFACCIÓ DE CARBONS APLICACIÓ A UN CARBÓ CATALÀ

per

*JAUME GIRALT, AZAEL FABREGAT, ÀNGEL MOROS I
FRANCESC GIRALT*

Departament d'Enginyeria Química i Bioquímica
Divisió VII, Universitat de Barcelona
43005 Tarragona

RESUM

Ha estat estudiada l'aplicació del procés de liqüefacció de carbó en dues etapes, desenvolupat pel National Coal Board anglès, al lignit de la comarca del Berguedà. Presentem els resultats corresponents al rendiment de l'etapa de solvòlisi d'aquest carbó amb diferents solvents i temperatures, així com els de la modelització cinètica d'aquesta primera etapa. La segona etapa d'hidrogenació catalítica ha estat caracteritzada mitjançant la utilització de compostos models i de catalitzadors de níquel i molibdè suportats en γ -alúmina, les diferents funcions catalítiques dels quals també han estat estudiades així com l'efecte dopant del fòsfor.

ABSTRACT

The application of the NCB Coal Liquefaction Process to a Catalan lignite has been studied. Yields for the solvolysis of this coal in various solvents, are presented and compared. The hydrogenation stage has been characterized using model compounds as feedstock and nickel-molybdenum catalysts supported on γ -alumina. Catalyst functions have been tested and the effect of phosphorus action as dopant has been studied.

INTRODUCCIÓ

El Carbó i el seu ús

Hom designa amb el nom de carbó un gran nombre de roques sedimentàries riques en carboni, de color fosc, generalment negre, que tenen l'origen

en la descomposició lenta i posterior transformació química de matèria orgànica, principalment d'origen vegetal.¹ Com a resultat de les diferents etapes de transformació, es presenta a la natura una àmplia varietat de tipus de carbons de composició i propietats diferents.

Amb anterioritat al segle XIX, l'única utilització important del carbó era la de fornir d'energia per cremació directa, per bé que també fou utilitzada aquesta matèria primera per tal d'obtenir carboni en la indústria de l'acer, mitjançant processos de formació de coc. És, però, durant la Revolució Industrial quan el carbó es convertí en el motor de l'economia mundial, en ésser utilitzat en grans quantitats per a fornir l'energia necessària a la indústria.

El decenni dels cinquanta d'aquest segle XX, el carbó sofreix la dura competència del petroli, llavors abundant i amb bon mercat a causa del seu baix preu, i perd la importància que tenia en l'àmbit econòmic mundial, amb què l'ús del carbó és relegat a un segon terme. La greu crisi econòmica de l'any 1973 ha propiciat l'estudi de noves tècniques de conversió de carbó per tal d'aprofitar les enormes reserves, àmpliament distribuïdes arreu del planeta, d'aquest combustible sòlid. Hom calcula que les reserves mundials de carbó, localitzades a una profunditat assequible a la tecnologia actual, són de l'ordre de 12 bilions de tones.²

La importància dels processos de conversió de carbó rau en el fet que rendeixen productes líquids similars als crus petrolífers, els quals poden ésser utilitzats directament com a combustibles o bé tractats per tal d'obtenir productes petroquímics valuosos. Aquests productes líquids derivats del carbó poden substituir el carbó sòlid emprat de bell nou a les centrals tèrmiques productores d'energia elèctrica, amb l'avantatge d'oferir un transport més fàcil des de les mines de carbó fins als punts de consum, així com un impacte ecològic menor a causa de l'eliminació d'una part important dels compostos de sofre i altres heteroàtoms en els esmentats processos de conversió. Alternativament, aquests líquids poden ésser utilitzats com a matèria primera de la indústria petroquímica, substituint en part el petroli.

Processos de Conversió de Carbó

Els processos de conversió de carbó permeten transformar aquests combustibles sòlids en productes de major vàlua energètica i econòmica. La diferència bàsica existent entre el carbó i la resta de combustibles líquids rau en la diferent estructura química, una mesura de la qual és la relació molar hidrogen/carboni (H/C).³ A la figura 1 hom mostra les relacions H/C que presenten diferents combustibles sòlids i líquids. Hom pot observar-hi que el valor mitjà de relació H/C dels carbons és de l'ordre de 0,8 mentre que per al petroli és d'1.7. A causa d'aquesta diferència estructural, l'objectiu final de qualsevol procés de conversió de carbó és d'incrementar aquesta relació,

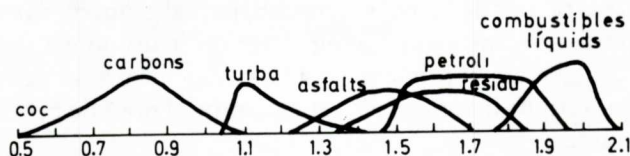


Figura 1. Relació H/C per a diversos combustibles.

bé per addició d'hidrogen, bé per eliminació de carboni de l'estructura química del carbó. Aquest reajustament químic pot ésser efectuat segons quatre vies fonamentals,⁴ tal com és indicat a la figura 2. Aquestes quatre vies són: la gasificació de carbó seguida d'un procés catalític de síntesi, del tipus Fischer-Tropsch; la piròlisi; la hidrogenació catalítica, i la solvòlisi o dissolució del carbó en solvents apropiats. Tant la gasificació com la piròlisi són processos en els quals té lloc una reducció del contingut de carboni, mentre que en els d'hidrogenació catalítica i els de solvòlisi hom adiciona hidrogen a l'estructura carbonada.

La gasificació del carbó mitjançant l'acció de la calor en presència de vapor d'aigua, comporta la destrucció total de l'estructura interna del carbó, amb què hom obté monòxid de carboni i hidrogen (gas de síntesi) com a productes. Aquest gas de síntesi pot ésser posteriorment tractat segons els

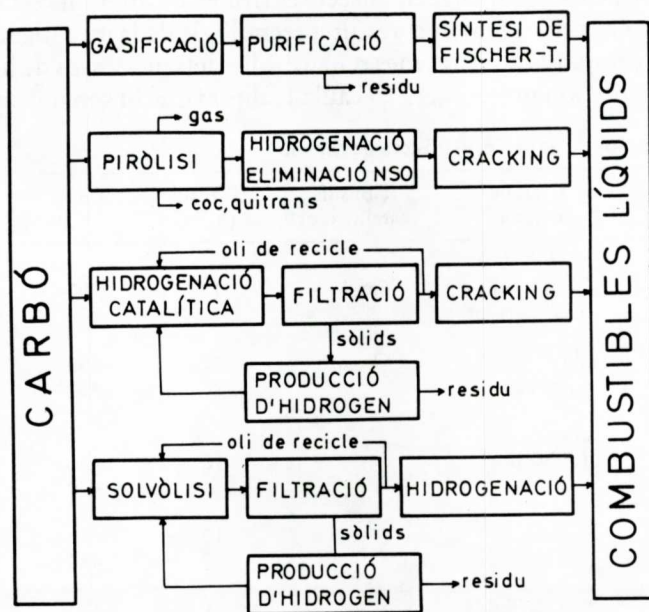


Figura 2. Vies fonamentals de liqüefacció de carbó.

procediments catalítics de Fischer-Tropsch, per tal d'obtenir un ampli ventall de compostos orgànics que puguin ésser utilitzats com a combustibles líquids o bé com a matèria primera per a l'obtenció de productes de química fina.^{5,6,7} Aquest tipus de processos reben també el nom de processos de liqüefacció indirecta.

La piròlisi del carbó^{8,9} té lloc quan aquest s'escalfa a elevades temperatures en absència d'atmosfera reactiva, i dona coc com a producte principal i una sèrie de subproductes líquids i gasosos que presenten una relació H/C més elevada que el carbó de partida.

Els mètodes de conversió de carbó mitjançant l'addició d'hidrogen a la seva estructura són coneguts amb el nom genèric de processos de liqüefacció directa o hidrolíquifacció, i hom hi distingeix dos procediments fonamentals segons que hom utilitzi o no catalitzador i atmosfera d'hidrogen. Quan hom no utilitza catalitzadors, el procés és d'extracció amb solvents o solvòlisi i consisteix a sotmetre una mescla de carbó i solvent d'elevat punt d'ebullició a elevades temperatures. D'aquesta manera es pot dissoldre una part del carbó en aquest oli, i hom obté així un combustible líquid relativament net derivat del carbó.^{10,11,12} Aquest procés té lloc a temperatures superiors a la de reblaniment del carbó i inferiors a la de carbonització, per tal d'afavorir el fraccionament tèrmic de la seva estructura, evitant la formació de coc. La hidrogenació catalítica^{13,14,15} comporta, a més a més, la utilització d'hidrogen i l'addició d'un catalitzador.

Els processos de liqüefacció directa es troben en diferents estadis de desenvolupament i representen el resultat tecnològic de la investigació aplicada a aquest camp. Els aspectes més remarcables dels processos de liqüefacció més importants són presentats a la Taula I, alhora que hi són mostrades llurs

Taula I. Processos de liqüefacció directa de carbó.

Procés	Tipus de reactor	Tipus de catalitzador	Pressió (MPa)	Temp. (°C)	Nombre d'etapes
SYNTHOIL	Llit fix Fases L i G en co-corrent	Co-Mo	13	450- 500	1
H-Coal	Llit fluïditzat	Co-Mo	17- 20	450- 460	1
S.R.C.	Llit fluïditzat	—	10	430- 470	1
E.D.S.	Tubular	—	10- 17	430- 480	1
N.C.B.	1.- C.S.T.R. 2.- Trickle Bed	— Ni-Mo	1 34	370 500	2

diferències i analogies fonamentals.^{16, 17, 18, 19} Els processos de liqüefacció directa en dues etapes són els més adequats per a tractar carbons d'elevat contingut en cendres i heteroàtoms, ja que aquests components del carbó poden ésser eliminats o, si més no, llur contingut reduït a nivells que no emmetzin el catalitzador o no produeixin corrosió en els equips que configuren el procés.

Conversió del Lignit del Berguedà

Les característiques físico-químiques del lignit de la comarca del Berguedà estudiat, del tipus "0-30 Galleta", són presentats a la Taula II. L'elevat valor H/C, característic del baix rang d'aquests carbons, indica que són adequats com a matèria primera dels processos de liqüefacció directa. D'altra banda, el seu elevat contingut en sofre fa recomanable un procés en dues etapes de tal manera que hom pugui separar una part important d'aquest element juntament amb els gasos i el residu sòlid produït a la primera etapa. El procés de liqüefacció directa desenvolupat pel National Coal Board (NCB) anglès¹⁸ té les característiques més adequades per a tractar aquest tipus de carbons, ja que és un procés en dues etapes i permet, així, l'eliminació de cendres en la primera etapa de solvòlisi, de tal manera que sigui alimentat a la segona etapa d'hidrogenació catalítica un corrent líquid suficientment net per a preservar la vida i les característiques pròpies del catalitzador.

El present treball tracta sobre la conversió en dues etapes dels carbons més abundants a Catalunya, com ara els lignits de la comarca del Berguedà. En concret, hom ha estudiat i modelitzat la solvòlisi d'aquest lignit amb tetralina, oli d'antracè, fuel-oil 6 i mesclures d'aquestes dos darrers solvents industrials, en un ampli rang de temperatures i condicions d'operació. D'altra part ha estat avaluada l'eficàcia de la segona etapa d'hidrogenació catalítica dels efluent líquids obtinguts a la primera, mitjançant l'ús d'una mescla model dels productes de solvòlisi.

Taula II. Característiques físico-químiques del lignit.

Anàlisi immediata (% pes, a recepció)		Anàlisi elemental (% pes, sec, base lliure de cendres)	
Humitat	3.7	Carboni	60.1
Cendres	8.9	Hidrogen	4.3
Matèria volàtil	43.5	Nitrogen	1.6
Carboni fix	44.0	Sofre	6.3
		Oxigen*	27.7
Relació Hidrogen/Carboni: 0.85			

* Determinat per diferència

SOLVÒLISI DE CARBÓ

Reaccions i variables d'operació

La dissolució del carbó en un dissolvent d'elevat punt d'ebullició segueix un mecanisme de tipus radicalari.²⁰ La presència d'anells aromàtics condensats en l'estructura del carbó rebaixa considerablement l'energia de dissociació de certs enllaços químics i, en aquestes condicions, es formen radicals lliures, fragments de molècules sense càrrega elèctrica i amb un electró desaparellat, per ruptura tèrmica dels esmentats enllaços. Els factors que tenen més importància en la dissolució del carbó són la temperatura i el temps de reacció, ja que influencien la formació d'aquests radicals i la capacitat del dissolvent per a estabilitzar-los. Així, la velocitat de formació de radicals lliures comença a ésser significativa a partir de 350°C, augmenta fins a arribar a un màxim als 450°C i torna a disminuir a temperatures superiors en ésser afavorida la recombinació. El tipus de dissolvent i el temps de reacció també són importants en la formació de radicals lliures, de tal manera que, en presència d'un dissolvent capaç de cedir hidrogen, la màxima concentració de radicals és assolida en un temps relativament curt, mentre que, si el dissolvent no presenta aquesta capacitat, la concentració màxima de radicals és més gran, i el temps necessari per a arribar-hi, més llarg.²¹

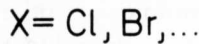
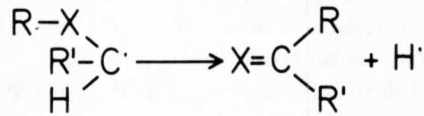
Els radicals lliures formats poden ésser estabilitzats segons els quatre tipus de reaccions que hom mostra a la figura 3.²² D'aquestes reaccions la més interessant per a la líquefacció de carbó és la de transfèrència d'hidrogen des del dissolvent, ja que rendeix productes d'estructura més simple capaços d'ésser dissolts i extrets pel líquid. D'altra banda, les reaccions de reordenació interna i d'addició a estructures aromàtiques donen lloc a productes d'elevat pes molecular, normalment insolubles, i les de recombinació retornen a l'estructura química inicial. Així doncs, el tipus de productes obtinguts en la solvòlisi del carbó depèn de la capacitat de transferència d'hidrogen del dissolvent utilitzat, la qual està relacionada amb la natura i concentració dels seus constituents. Els compostos més importants que determinen aquesta capacitat de transferència del dissolvent són els compostos donadors d'hidrogen, els acceptadors i els transportadors d'aquest element, així com els fenols i l'hidrogen dissolt. Els compostos donadors d'hidrogen són aquells que poden perdre un o més àtoms d'aquest element tot transformant-se en una altra forma estable. Els compostos de tipus hidroaromàtic són els que presenten una capacitat donadora d'hidrogen més elevada i, en general, aquest caràcter donador augmenta amb el grau de condensació de la unitat aromàtica.^{3, 22}

Les principals variables d'operació estudiades en la solvòlisi del lignit

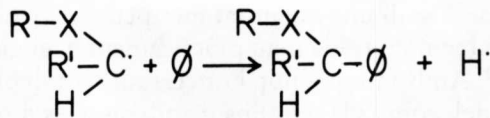
1. REACCIONS DE RECOMBINACIÓ.



2. REACCIONS DE REESTRUCTURACIÓ INTERNA.



3. REACCIONS D'ADDICIÓ A ESTRUCTURES AROMÀTIQUES



4. REACCIONS DE TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN

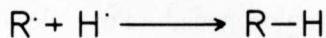


Figura 3. Reaccions d'estabilització de radicals.

del Berguedà han estat, per tant, la temperatura i el temps de reacció, així com la capacitat donadora d'hidrogen del dissolvent utilitzat. També ha estat estudiada la influència d'altres variables, com ara la relació màssica dissolvent/carbó i la grandària mitjana de les partícules de lignit.

Fase experimental

Per tal de procedir a l'estudi d'aquestes variables han estat dissenyats i construïts dos equips experimentals bàsics. El primer d'ells consta d'un reactor d'acer inoxidable de $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ de capacitat, capaç d'operar a pressió atmosfèrica o lleugeres sobrepressions. Aquest equip, un esquema del qual és presentat a la figura 4, disposa d'un mecanisme d'agitació mecànica amb velocitat regulable, un forn elèctric de calefacció, un indicador-controlador de temperatura i un dispositiu de presa de mostres. Aquest reactor ha permès d'obtenir els primers resultats de rendiment màxim de solvòlisi a temperatures compreses entre 350 i 400°C, amb oli d'antracè i fuel-oil # 6 com a dissolvents industrials de diferent capacitat donadora d'hidrogen. L'elevada inèrcia tèrmica característica d'aquest equip no permet de modelitzar la

cinètica del procés de solvòlisi a partir dels resultats experimentals obtinguts. Per aquest motiu, hom procedí a modificar l'esmentat reactor instal·lant un sistema d'injecció ràpida de reactius, el qual ja és inclòs a la figura 4, tal com descriu detalladament Fabregat.²³

Paral·lelament hom dissenyà i construï un nou equip experimental format per un conjunt de microreactors batch de $0.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ de capacitat, escalats per immersió en un bany de sorra fluïditzada, mantingut a la temperatura d'operació desitjada. Un esquema d'aquest equip és mostrat a la figura 5. L'agitació de la mescla reaccionant és aconseguida, en aquest cas, per un moviment d'oscil·lació que hom comunica als microreactors, juntament amb l'acció combinada de quatre boles d'acer inoxidable col·locades a l'interior. Els avantatges addicionals d'aquest segon equip són: permetre la utilització d'una atmosfera de gas reactiu a pressions elevades, possibilitar el treball d'investigació amb una quantitat més petita de reactius i presentar uns temps d'escalfament i refredament pràcticament negligibles comparats amb els de reacció.²⁴ Amb aquest equip hom estudià la solvòlisi del lignit amb un dissolvent model, com és la tetralina, i amb mescles d'oli d'antracè en fuel-oil de diferent composició, amb la finalitat de determinar la influència de la capacitat donadora d'hidrogen del dissolvent. La tetralina és el dissolvent que presenta una capacitat hidrogenadora més elevada, mentre que els sol-

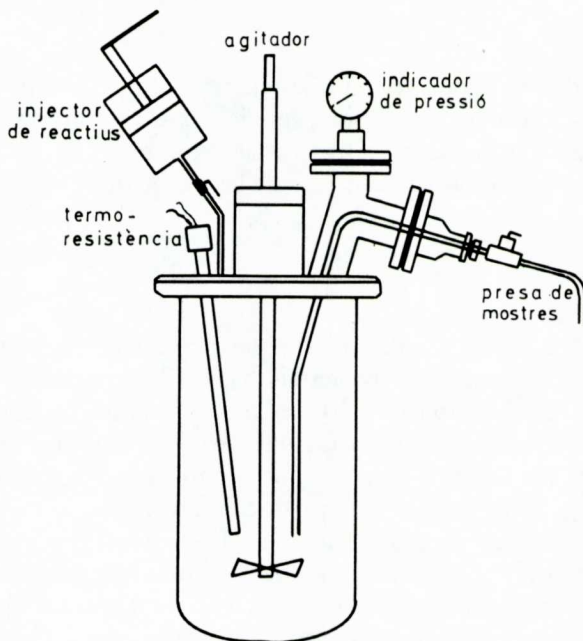


Figura 4. Reactor batch de solvòlisi.

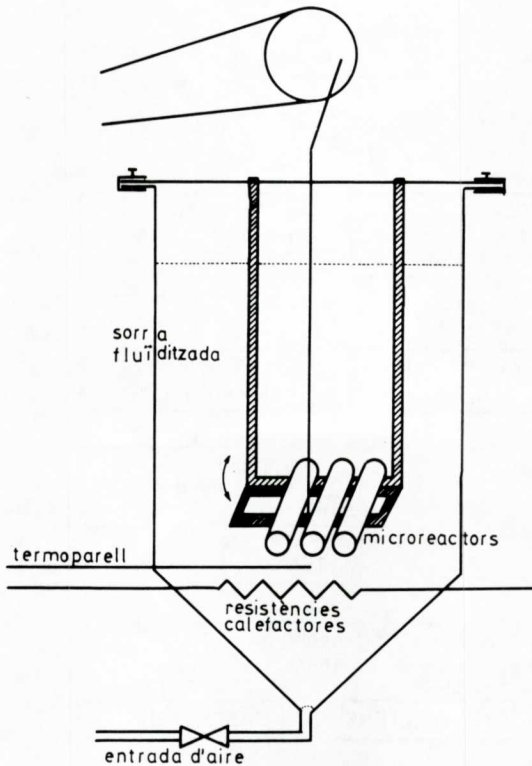


Figura 5. Equip de microreactors.

vents industrials, oli d'antracè i fuel-oil # 6 presenten capacitats hidrogenadores més petites, essent la del fuel-oil # 6 la inferior.

L'anàlisi dels productes de reacció presenta grans dificultats a causa de la complexitat química de les mescles resultants, la qual cosa fa que sigui pràcticament impossible la identificació i posterior quantificació de tots els compostos químics presents. Per això hom recorre a la separació de la mescla en diverses fraccions (o pseudo-components) que agrupin els compostos d'estructura i propietats físico-químiques similars. Aquestes tècniques de separació es deriven de les utilitzades en la caracterització de crus petrolífers i es basen en la diferent solubilitat dels compostos de la mescla producte en diferents dissolvents orgànics. D'entre les diferents tècniques de separació descrites a la bibliografia, ha estat escollida la de separació en quatre grans grups de compostos, tenint en compte la seva solubilitat en tetrahidrofurà, benzè i hexà. Les fraccions obtingudes reben els noms de "carbó no reaccionat", "preasfaltens", "asfaltens" i "olis". La figura 6 mostra un esquema del procediment analític utilitzat per a dur a terme l'esmentada separació. Per

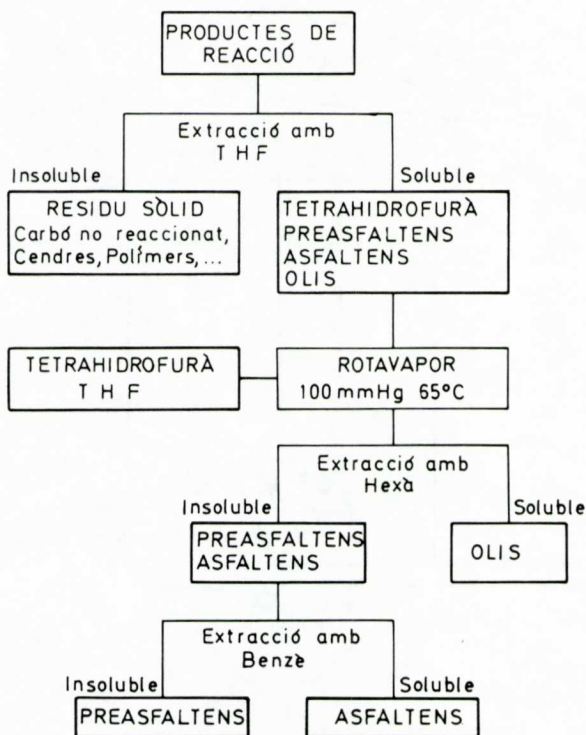


Figura 6. Esquema general de caracterització dels productes de reacció.

tal de reduir l'elevat temps d'anàlisi necessari per a aquesta separació, que pot ésser avaluat en 3 o 5 dies, també ha estat implementat un nou mètode de quantificació dels pseudo-components basat en la cromatografia líquida de permeació de gels.²⁵

Cinètica i Rendiments

Els resultats experimentals relatius a la influència de la relació màssica carbó/dissolvent i grandària mitjana de partícula de lignit, en el rendiment de la solvòlisi en oli d'antracè, són presentats a la Taula III. Hom pot observar-hi que aquestes variables no afecten el rendiment de solvòlisi en el marge de condicions experimentals estudiat; en conseqüència, la influència de la temperatura d'operació i del tipus de dissolvent en la solvòlisi del lignit del Berguedà ha estat estudiada per al cas d'una relació màssica carbó/dissolvent de grandària mitjana de partícula. La figura 7 mostra els resultats obtinguts en el rang de temperatures comprès entre 350 i 400°C amb els dissol-

Taula III. Efecte de la grandària de partícula i de la relació màssica sobre el rendiment de la solvòlisi.

Temperatura: 400°C Temps de reacció: 180 min			Temperatura: 400°C Temps de reacció: 5 min		
Grandària (mesh)	Relació (pes)	Rendiment (% pes)	Grandària (mesh)	Relació (pes)	Rendiment (% pes)
20- 60	4	73.5	20- 60	4	36.4
60-100	4	76.0	60-100	4	38.7
100-200	4	71.8	100-200	4	41.2
60-100	6	77.7	60-100	6	39.2
60-100	8	73.8	60-100	8	36.6

Temperatura: 350°C Temps de reacció: 180 min			Temperatura: 350°C Temps de reacció: 5 min		
Grandària (mesh)	Relació (pes)	Rendiment (% pes)	Grandària (mesh)	Relació (pes)	Rendiment (% pes)
20- 60	4	55.4	20- 60	4	3.2
60-100	4	57.6	60-100	4	5.8
100-200	4	60.1	100-200	4	8.2
60-100	6	58.8	60-100	6	6.7
60-100	8	54.8	60-100	8	5.9

vents oli d'antracè, fuel-oil # 6, tetralina i mesclures oli d'antracè/fuel-oil # 6 de composició 10, 20 i 30% en pes. Els rendiments obtinguts amb aquests dissolvents, superiors en alguns casos al 80%, confirmen que aquest lignit és un carbó particularment adequat per a processos de liqüefacció directa, a causa del menor temps de carbonització que presenta en relació amb altres tipus de carbons, tal com és explicat detalladament en altres treballs anteriors.^{26, 27} Els relativament baixos rendiments obtinguts amb fuel-oil # 6 són deguts al baix contingut en compostos hidroaromàtics d'aquesta fracció de petroli. La solvòlisi d'aquest carbó amb mesclures oli d'antracè/fuel oil # 6 indiquen que l'addició de petites quantitats de dissolvents donadors fan augmentar quasi linealment el rendiment màxim.

La modelització dels resultats experimentals obtinguts és imprescindible per a dimensionar correctament els equips industrials de solvòlisi, així com per a simular i controlar el funcionament dels esmentats equips. La complexitat química del sistema reactiu, quant a compostos i possibles reaccions, fa que siguin múltiples els models cinètics publicats, així com els mètodes numèrics utilitzats per a ajustar els corresponents paràmetres. El mètode numèric emprat en aquest cas és una modificació del desenvolupat per Himmelblau i col·l.²⁸ En aquest cas les constants cinètiques han estat opti-

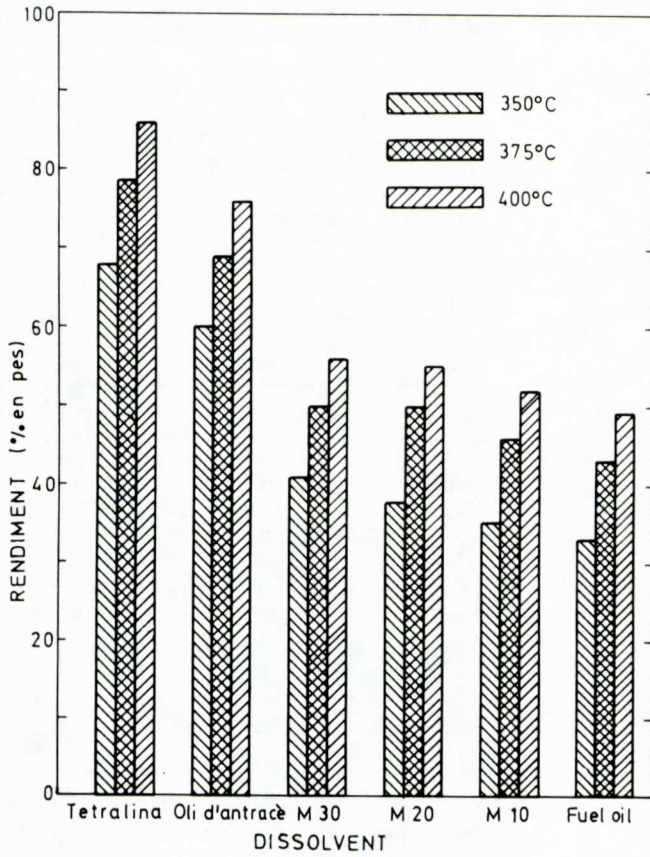
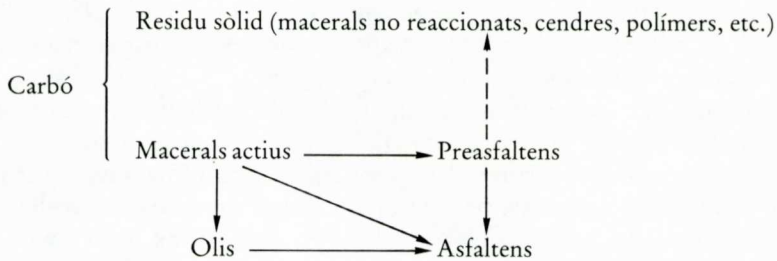


Figura 7. Rendiments de solvòlisi.

mitzades per tal d'assegurar que segueixin una dependència del tipus Arrhenius. Els resultats experimentals obtinguts s'ajusten al model cinètic.



A les figures 8-13 mostrem algunes de les tendències teòriques derivades del model cinètic anteriorment descrit. Hom hi pot observar que aquest model

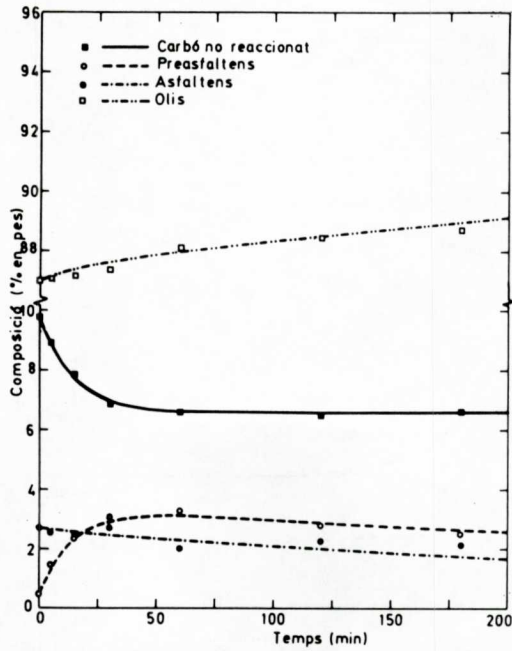


Figura 8. Dades experimentals i predites pel model cinètic per fuel-oil #6 a 350°C.

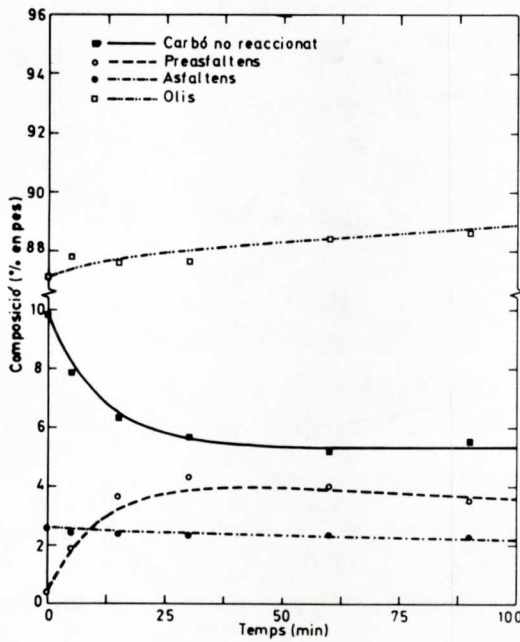


Figura 9. Dades experimentals i predites pel model cinètic per M-10 a 375°C.

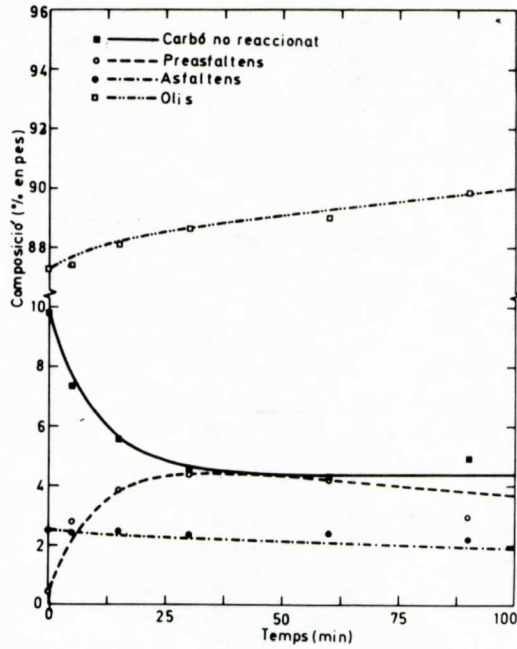


Figura 10. Dades experimentals i predites pel model cinètic per M-20 a 400°C.

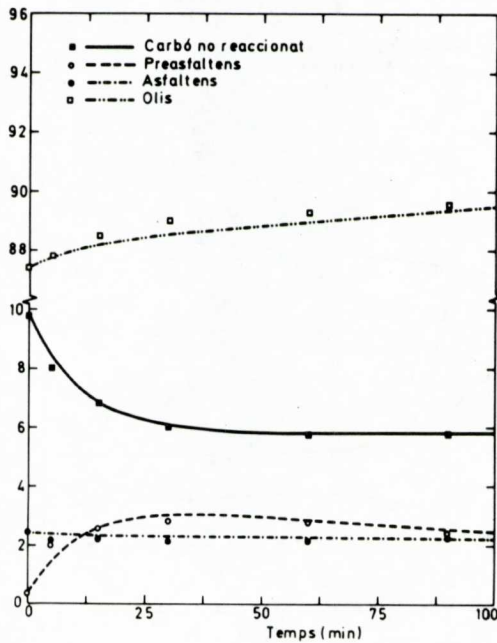


Figura 11. Dades experimentals i predites pel model cinètic per M-30 a 350°C.

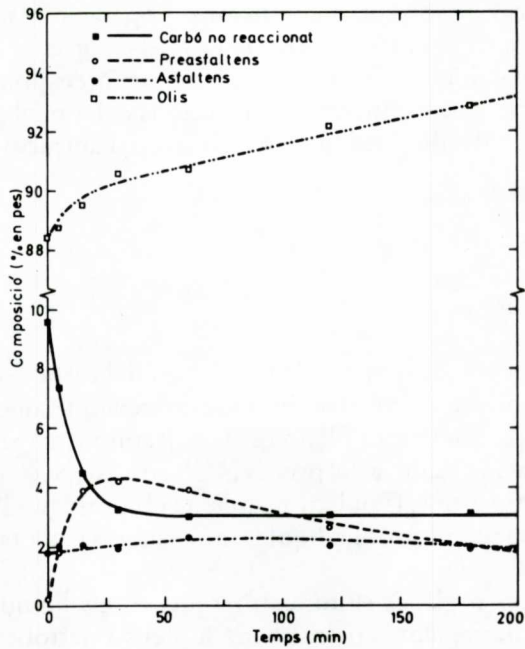


Figura 12. Dades experimentals i predites pel model cinètic per oli d'antracè a 375°C.

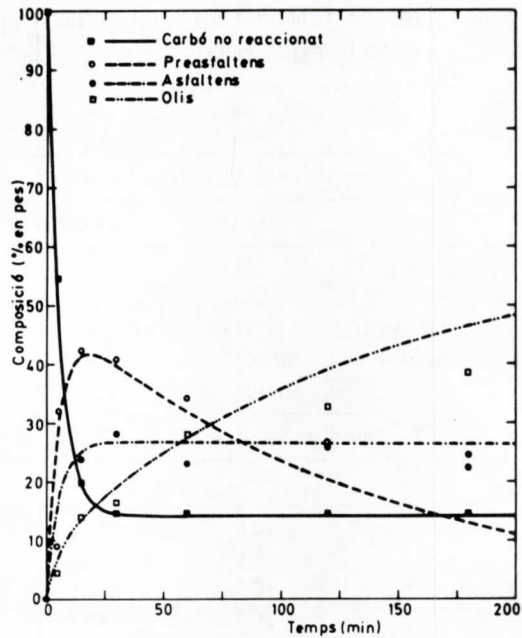


Figura 13. Dades experimentals i predites pel model cinètic per tetralina a 400°C.

és aplicable als tres dissolvents i condicions d'operació assajades i que la concordança entre els resultats experimentals i els teòrics és acceptable. La taula IV inclou els valors experimentals dels factors preexponencials i de les energies d'activació corresponents a les reaccions del model proposat per a la solvòlisi del lignit del Berguedà amb tetralina, oli d'antracè i fuel-oil #6.

HIDROGENACIÓ CATALÍTICA

Reaccions i mecanismes

Els productes líquids derivats de la solvòlisi del carbó són formats bàsicament per compostos orgànics sulfurats, nitrogenats i oxigenats, així com per compostos poliaromàtics i olefínics. L'objectiu principal de la segona etapa d'hidrogenació catalítica del procés NCB consisteix a reduir el contingut d'aquests heteroàtoms, la poliaromaticitat i el contingut d'olefines, amb la finalitat d'obtenir combustibles líquids més lleugers i, per tant, de més vàlua que els líquids inicials.

Els compostos orgànics sulfurats presents en els líquids derivats del carbó són, majoritàriament, tiofens, benzotiofens i naftobenzotiofens. A pressions parcials d'hidrogen elevades, la reacció d'hidrodessulfuració (HDS) és aproximadament de primer ordre respecte al compost sulfurat, disminuint la seva constant de velocitat en augmentar el pes molecular d'aquest compost.^{29, 30} La reacció HDS és controlada per l'etapa de reacció

Taula IV. Paràmetres Cinètics.

	Factor Preexponencial (h ⁻¹)			
	Fuel-oil	M-10	M-20	M-30
Carbó Preasfaltens	0.0085	0.0095	0.010	0.010
Carbó Asfaltens	0.64	0.065	0.065	0.065
Carbó Olis	0.0009	0.0013	0.0016	0.0023
Preasfaltens Asfaltens	0.0035	0.0051	0.0066	0.012
Asfaltens Olis	1.19	1.40	1.70	2.28
	Energia d'activació (kJ/mol)			
	Fuel oil	M-10	M-20	M-30
Carbó Preasfaltens	10.9	10.8	11.0	11.0
Carbó Asfaltens	58.1	56.8	55.5	53.5
Carbó Olis	10.5	10.5	10.4	10.6
Preasfaltens Asfaltens	27.8	26.6	26.7	26.7
Asfaltens Olis	50.3	52.1	52.1	52.1

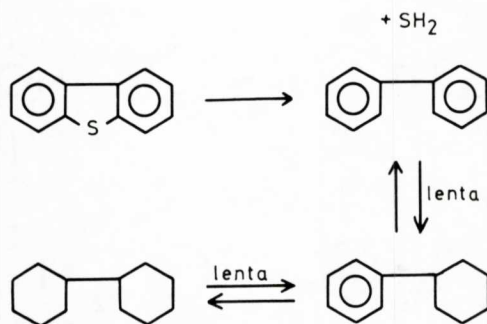


Figura 14. Mecanisme d'hidrodessulfuració.

química a la superfície del catalitzador, seguint un mecanisme anàleg al presentat a la figura 14 per al dibenzotiofè.^{30, 31}

La hidrogenòlisi del nitrogen contingut en els compostos heterocíclics és, en general, més difícil que les reaccions HDS, ja que el caràcter bàsic de les molècules nitrogenades en facilita l'adsorció irreversible en els llocs àcids del catalitzador. El mecanisme d'hidrodesnitrogenació (HDN) comporta la hidrogenació dels anells aromàtics seguida d'una ruptura de l'enllaç C-N,^{32, 33} i donant amoníac com a producte gasós. El mecanisme de HDN d'un compost nitrogenat típic, com és la quinolina, és mostrat a la figura 15. El nitrogen apareix en els compostos líquids derivats del carbó com a part de nuclis aromàtics o en forma de radicals -NH.

Generalment, les reaccions d'eliminació d'oxigen (HDO) són les menys importants de les reaccions d'eliminació d'heteroàtoms, ja que la presència d'aquest element en els productes finals de la liqüefacció no comporta cap tipus de contaminació ambiental i l'únic inconvenient que ocasiona la seva presència és l'elevat consum d'hidrogen en les etapes d'hidrogenació. La majoria d'oxigen contingut en els productes derivats del carbó és en forma fenòlica o formant part de grups carboxílics i anells de furà aromàtics. Les reaccions de HDO de l'oxigen contingut en anells comporta una primera etapa de reacció, on té lloc la hidrogenació dels anells heterocíclics per tal de formar un compost fenòlic intermedi, seguida del trencament de l'enllaç C-O d'una manera anàloga a les reaccions de HDN.³⁴ La figura 16 mostra el mecanisme de HDO aplicat al dibenzofurà.

Finalment, l'hidrocracking (HC) dels compostos poliaromàtics presents en els productes derivats del carbó és essencial per tal d'obtenir hidrocarburs lleugers. L'HC d'aquests compostos comporta un mecanisme realment complex que inclou etapes d'hidrogenació, isomerització, cracking i rehidrogenació,^{35, 36} tal com mostra la figura 17 per al cas del fenantrè.

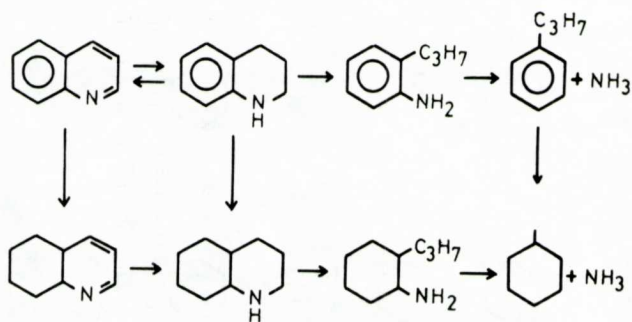


Figura 15. Mecanisme d'hidrodesnitrogenació.

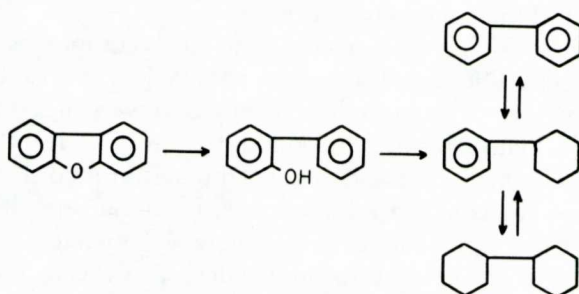


Figura 16. Mecanisme d'hidrodesoxigenació.

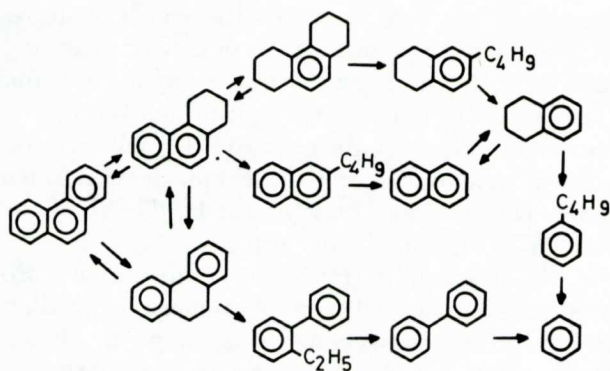


Figura 17. Mecanisme d'hidrogenació i hidrocracking.

Catalitzadors de conversió de carbó

A més a més de l'acció catalítica pròpia de les cendres del carbó,³⁷ principalment dels sulfurs de ferro, els catalitzadors normalment emprats en els processos de liqüefacció són suportats, de tipus multicomponent i en particular bimetàl·lics. Els metalls emprats amb aquestes finalitat són els del grup VIa i els del grup VIII. Aquest tipus de metalls, en les condicions normals de liqüefacció i en un nivell de sofre superior a l'1%, formen fàcilment els sulfurs corresponents, la qual cosa fa que el veritable catalitzador sigui la mescla de sulfurs i no els mateixos metalls.³⁸ El catalitzador més utilitzat és el format per cobalt i molibdè, malgrat que recentment hom ha posat en evidència que els catalitzadors de níquel i molibdè són més adequats per a l'hidrotractament dels productes derivats del carbó.^{38,39} En l'actualitat hom estudia l'efecte de la dopació de catalitzadors per addició de petites quantitats de fòsfor als catalitzadors convencionals de níquel/molibdè,^{40,41} ja que aquest element és utilitzat industrialment en la fabricació de catalitzadors comercials millorant les qualitats del catalitzador, però en són desconegudes tant la dosificació òptima com l'acció catalítica.

En els processos de liqüefacció directa d'una sola etapa hom utilitza catalitzadors que, a més de complir les funcions anteriorment citades, han d'activar la rehidrogenació del solvent i presentar unes característiques físiques adequades per a poder resistir l'abradió produïda pel carbó sòlid i la pèrdua d'activitat causada per l'emmetzinament degut als heteroàtoms i cendres.

La investigació en aquest apartat ha consistit, per tant, en la formulació, fabricació i comprovació de nous catalitzadors que compleixin les funcions específiques del procés.

Fase experimental

Amb la finalitat d'estudiar les diferents funcions catalítiques que han d'acomplir els catalitzadors del procés NCB han estat dissenyats i construïts dos equips de reacció: un reactor tipus "trickle bed", que permet l'estudi de les funcions catalítiques a altes pressions i temperatures, l'esquema del qual és mostrat a la figura 18, i un reactor de llit fix que permet d'estudiar la funció HDS a pressió atmosfèrica.

Els catalitzadors fabricats per a investigar aquestes funcions han estat fets sobre un suport de γ -alumina, essent els agents activador i promotor el níquel i el molibdè, i l'agent dopant el fòsfor. Els catalitzadors han estat fabricats impregnant el suport amb sals dels metalls corresponents, utilitzant

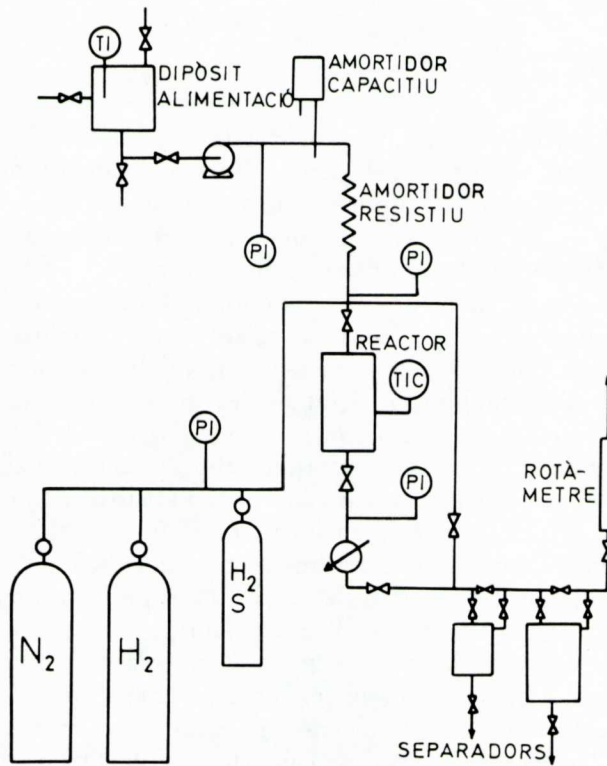


Figura 18. Equip de reacció "Trickle Bed".

la tècnica d'ompliment de porus, assecant-los a 120°C i calcinant-los a 400°C. L'activació dels catalitzadors és efectuada "in situ" en el reactor, sulfurant els òxids dels metalls amb H_2S . Les propietats físiques dels catalitzadors fabricats, com ara l'àrea superficial, la distribució de grandària de porus i l'acidesa superficial, han estat determinades amb un equip B.E.T. volumètric.⁴²

Per tal d'eliminar el problema d'anàlisi dels productes de reacció, ja exposat anteriorment, i poder estudiar separatament les funcions catalítiques, han estat utilitzats compostos models en lloc dels líquids derivats del carbó. Aquesta modelització implica utilitzar compostos orgànics que continguin cadascun dels heteroàtoms S, N i O, així com un compost poliaromàtic. D'aquesta manera les funcions catalítiques poden ésser estudiades separatament, o bé hom pot estudiar les interrelacions entre elles. En particular, en el sistema de llit fix hom utilitza tiofè per a quantificar la HDS, i en el sistema "trickle bed" hom utilitza quinolina, dibenzofurà, fenantrè, dibenzotiofè i sulfur de dibutil per a quantificar les funcions HDN, HDO, HC i HDS,

Taula V. Composició de la mescla model.

Components del carbó	Compost model	Reacció esperada	Composició (% en pes)
Multianells aromàtics	Fenantrè	H, HC	10
Compostos sulfurats	Dibenzotiofè	HDS	8
	Sulfur de dibutil	HDS	5
Compostos nitrogenats	Quinolina	HDN	20
Compostos oxigenats	Dibenzofurà	HDO	7
Dissolvent	Heptà	—	50
Densitat (kg/m ³)			910

respectivament, a pressions superiors a les estudiades anteriorment. Les anàlisis de les matèries primeres, així com dels productes de reacció, han estat efectuades per cromatografia de gasos. A la Taula V presentem la composició de l'alimentació model utilitzada en els estudis efectuats en el sistema "trickle bed".

Rendiments d'hidrotractaments

Les propietats físiques superficials d'alguns dels catalitzadors emprats en el present treball són presentades a la taula VI. Cal esmentar l'elevada àrea superficial d'aquests catalitzadors sobre suport de τ -alúmina, i que l'addició de petites quantitats de fòsfor redueix mínimament aquest paràmetre. La taula VII mostra els resultats obtinguts en tractar, en el reactor "trickle bed", l'alimentació model amb un catalitzador sense dopar a una pressió d'hidrogen de 70 atm i una temperatura de 400°C. Poden ésser-hi observats l'elevat rendiment de la funció HDS, el relativament alt rendiment de les funcions HDN, HC i H i el baix rendiment de la funció HDO, que concorden amb els resultats obtinguts prèviament per Badilla.³⁸ Els rendiments obtinguts en les funcions pròpies del catalitzador són sensiblement superiors a les obtingudes amb catalitzadors industrials de composicions si-

Taula VI. Propietats superficials dels catalitzadors.

Catalitzador	P0	P1	P2
Percentatge de fòsfor (% en pes)	0	1	2
Percentatge de níquel (% en pes)	4	4	4
Percentatge de molibdè (% en pes)	15	15	15
Àrea superficial (m ² /g)	218	212	205
Volum de porus (m ³ /g)	$0.56 \cdot 10^{-6}$	$0.42 \cdot 10^{-6}$	$0.40 \cdot 10^{-6}$
Radi mitjà porus (nm)	5.45	8.00	6.90

Taula VII. Rendiments obtinguts amb el catalitzador P0.

Pes de catalitzador:	2 g
Temps de residència:	0.1 h
Cabal d'hidrogen:	$0.47 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ (C.N.)
Pressió:	6.89 MPa
Temperatura:	673 K
Compost	Conversió
Sulfur de dibutil	100
Dibenzotiofè	100
Quinolina	50.56
Fenantrè total	68.44
Fenantrè (hidrogenació)	61.31
Dibenzofurà	14.56

milars. Aquest diferent comportament pot ésser atribuït a una millor distribució de les espècies actives sobre la superfície del suport en comparació amb la que presenten els catalitzadors industrials.

Experiments preliminars efectuats per tal de mesurar la influència del fòsfor com a agent dopant indiquen que aquest element millora les funcions d'hidrogenació i HDS, però no afecta substancialment a la de HDN. A les figures 19-21 hom mostra les constants de velocitat aparents per a les reaccions de H, HDS i HDN, respectivament. Cal remarcar que no ha estat determinada encara la influència d'aquest agent dopant sobre la funció HDO, així com les possibles interrelacions que es poden donar entre elles.

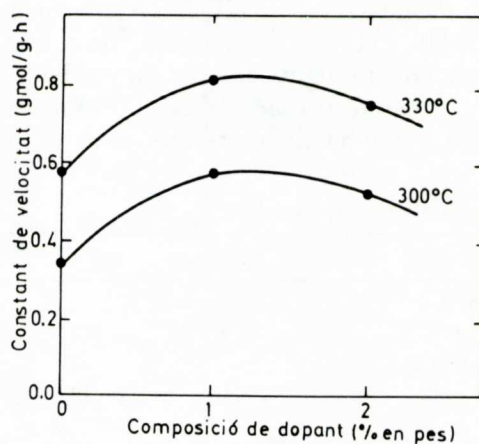


Figura 19. Efecte del contingut de dopant en la hidrogenació de tetralina.

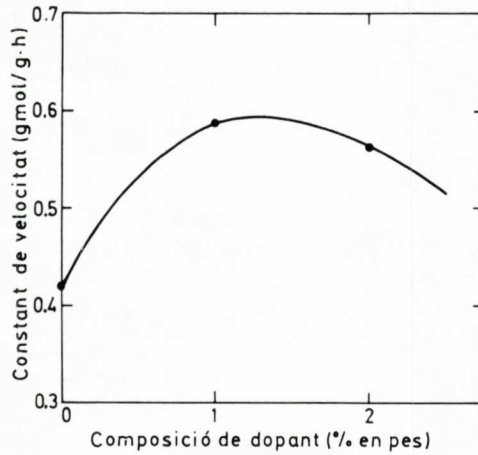


Figura 20. Efecte del contingut de dopant en la hidrodessulfuració del tiofè.

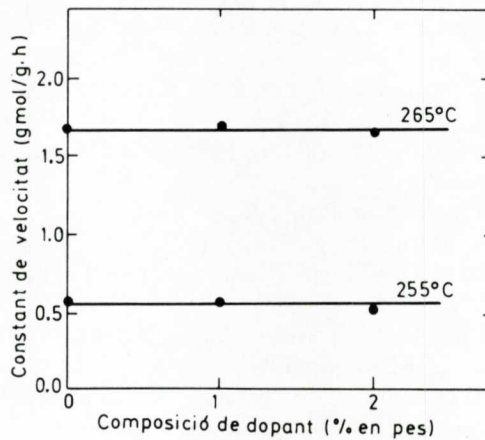


Figura 21. Efecte del contingut de dopant en la hidrodesnitrogenació de la quinolina.

AGRAÏMENTS

Els autors del present treball volen agrair a l'empresa F.E.C.S.A. el suport tècnic i econòmic rebut.

BIBLIOGRAFIA

1. ALBAIGÉS, J., Butll. Soc. Cat. Cièn., **2**, 1983, 35.
2. WORLD ENERGY RESOURCES. Survey of Energy Resources. 1976.

3. ANDRES-BESSON, H., CHARCOSSET, M., *Rev. Inst. Fran. Pet.*, **39**, 1984, 209-33.
4. WEN, C. Y., LEE, E. S., "Coal Conversion Technology", Addison-Wesley, London, 1979.
5. JOHNSON, J. L., "Coal Gasification", *Avd. Chem. Ser.*, **131**, Am. Chem. Soc., Washington, 1974, p 145.
6. FISCHER, F., TROPSCH, H., *Chem. Ber.*, **59**, 830, 1926.
7. STORCH, H. H., GOLUMBIC, N., ANDERSON, R. B., "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", Wiley, New York, 1951.
8. ARENT, P., VAN HECK, H., *FUEL*, **60**, 779, 1981.
9. PARKER, H. W., *Energy Res.*, **2**, 4, 1982.
10. HILL, G. R., *FUEL*, **45**, 326, 1966.
11. CURRAN, G. P., STRUCK, R. T., GORIN, E., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **6**, 166, 1967.
12. WISER, W., *FUEL*, **47**, 475, 1968.
13. GATES, B. C., *CHEMTECH*, **9**, 98, 1979.
14. AGNEW, J. B., JACKSON, W. R., LARKINS, F. P., RASH, D., ROGERS, D. E., THEWLIS, P., WHILE, R., *FUEL*, **63**, 147, 1984.
15. YEN, Y. K., FURLANI, D. E., WELER, S. W., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 24, 1976.
16. YAVORSKY, P. M., AKHTAR, S., LACEY, S. S., WEINTRAUB, A., REZNICK, A. A., *Chem. Eng. Prog.*, **71**, 79, 1975.
17. CUSUMANO, S. A., DALLA BETTA, R. A., LEVY, R. B., "Catalysis in Coal Conversion", Academic Press, 1978.
18. THURLOW, G. G., *Chem. Eng. Prog.*, **76**, 81, 1980.
19. SCHMID, B. L., *Chem. Eng. Prog.*, **71**, 75, 1975.
20. PETRAKIS, L., GRANDY, D. W., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, **146**, 147, 1978.
21. PETRAKIS, L., GRANDY, D. W., JONES, G. L., *FUEL*, **61**, 21, 1982.
22. WHITEHURST, D. D., EPRI Report 1298, 1979.
23. FABREGAT, A., *Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona*, 1984.
24. GIRALT, J., *Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona*, 1985.
25. MOROS, A., *Tesi de Llicenciatura, Universitat de Barcelona*, 1985.
26. GIRALT, J., FABREGAT, A., GIRALT, F., *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 1110-4, 1988.
27. FABREGAT, A., GIRALT, J., GIRALT, F., *FUEL* **66**(6), 835-9, 1987.
28. HIMMELBLAU, D. M., JONES, C. R., BISCHOFF, K. B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 539, 1967.
29. HUALLA, M., NAG, N. K., SAPRE, A. V., BRODERICK, D. M., GATES, B. C., *AIChE J.*, **24**, 1015, 1978.
30. WEISSER, O., LANDA, S., "Sulphide Catalysts - Their Properties and Applications", Pergamon, London, 1973.
31. ROLLMANN, D., *J. Catal.*, **46**, 243, 1977.
32. SATTERFIELD, C. N., MODELL, M., HITES, R. A., DECLERCK, J., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 141, 1978.
33. ABDOUL-GHEIT, A. K., ABDU, J. K., *J. Inst. Petrol. (London)*, **59**, 188, 1973.
34. LANDA, S., MONKOVA, A., *Coll. Traf. Chim. Tech.*, **31**, 2202, 1966.

35. QADER, S. A., HILL, G. R., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, **16**, 93, 1972.
36. WU, V. L., HAYNES, H. W., "Synthoil Process and Products Analysis", *A.C.S. Symp. Ser.*, **20**, 65, 1975.
37. GUIN, J. A., TARRER, A. R., PRATHER, J. W., JOHNSON, D. R., LEE, J. M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 118, 1978.
38. BADILLA-OHLBAUM, R., *Doctoral Thesis, Imperial College, London*, 1979.
39. KANG, C. C., GENLER, J., *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.*, **23**, 1412, 1978.
40. CHADWICK, D., AITCHISON, D. W., BADILLA-OHLBAUM, R., JOSEFSON, L., "Preparation of catalysts. III", Elsevier 1983.
41. FABREGAT, A., CHADWICK, D., *Proc. XXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química*, 1986.
42. GIRALT, J., *Tesi de Llicenciatura, Universitat de Barcelona*, 1980.