

*Estudi de variables d'operació
en el coprocessat de lignit
i efecte de la
desmineralització prèvia.*

Memòria presentada per en:
CHRISTOPHE BENGOA
per optar al grau de
Doctor en Ciències Químiques
TARRAGONA, juny de 1993

*Estudi de variables d'operació
en el coprocessat de lignit
i efecte de la
desmineralització prèvia.*

[dir. Mael Fàbregat]
Llegida a Facultat de Química

Memòria presentada per en:
CHRISTOPHE BENGOA
per optar al grau de
Doctor en Ciències Químiques
TARRAGONA, juny de 1993

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A1

ÍNDIX

CAPÍTOL I INTRODUCCIÓ.

DEPENDÈNCIA RESPECTE DELS COMBUSTIBLES FÒSSILS.	1
TAULES I	5
FIGURES I	6
BIBLIOGRAFIA I	8

CAPÍTOL II COMBUSTIBLES FÒSSILS: PASSAT I PRESENT.

1 EL CARBÓ: SINÒNIM DEL PASSAT.	10
1.1 Un xic d'història.	10
1.2 Estructura dels carbons: un debat no acabat.	12
1.3 Caracterització dels carbons.	16
1.4 Processos de transformació del carbó.	17
2 EL PETROLI: UNA HISTÒRIA DEL PRESENT.	20
2.1 Història de l'or negre.	20
2.2 Constitució i formació.	21
2.3 Tècniques de caracterització dels crus.	22
2.4 El refinatge.	25
TAULES II	28
FIGURES II	33
BIBLIOGRAFIA II	45

CAPÍTOL III EL COPROCESSAT: UNA APOSTA DE FUTUR.

1 INTRODUCCIÓ.	49
2 CARACTERITZACIÓ DELS PRODUCTES.	53
3 ASPECTES TEÒRICS DEL COPROCESSAT.	55
4 INFLUÈNCIA DE LES VARIABLES D'OPERACIÓ.	60
4.1 La temperatura en el coprocessat.	61
4.2 La catàlisi en el coprocessat.	62
4.3 L'atmosfera reactiva i la pressió en el coprocessat.	68
4.4 El carbó en el coprocessat.	70

i efecte de la desmineralització prèvia.

4.5	Influència de les característiques de l'oli.	73
4.6	Efecte de la relació carbó / oli d'alimentació.	76
4.7	Influència del temps de residència.	78
	TAULES III	80
	FIGURES III	81
	BIBLIOGRAFIA III	86

CAPITOL IV
TREBALL EXPERIMENTAL.

1	INTRODUCCIÓ.	95
2	EQUIPS EXPERIMENTALS PRINCIPALS.	96
3	PREPARACIÓ DELS REACTIUS.	98
3.1	El carbó.	98
3.2	Els residus de buit.	99
3.3	Els catalitzadors.	100
3.4	Els gasos.	101
3.5	El carbó desmineralitzat.	101
4	DESENVOLUPAMENT D'UN EXPERIMENT.	101
5	ANÀLISIS DELS PRODUCTES.	103
	TAULES IV	107
	FIGURES IV	116
	BIBLIOGRAFIA IV	137

CAPITOL V:
RESULTATS I DISCUSSIÓ.

1	INTRODUCCIÓ.	138
2	EFECTE DE LA TEMPERATURA I DE LA PRESSIÓ D'HIDROGEN.	141
	TAULES V.2	148
	FIGURES V.2	153
3	EFECTE DEL TIPUS DE CATALITZADOR.	166
	TAULES V.3	170
	FIGURES V.3	173
4	ESTUDI DE L'EFECTE CATALÍTIC SOBRE EL LIGNIT DESMINERALITZAT.	184
	TAULES V.4	190
	FIGURES V.4	193
5	INFLUÈNCIA DEL RESIDU.	204
	TAULES V.5	207
	FIGURES V.5	209
6	HIDROPROCESSAT DEL RESIDU DE BUIT VR1.	215
	TAULES V.6	218

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A3

	FIGURES V.6	220
7	EFECTE DEL TEMPS D'ESCALFAMENT I REFREDAMENT EN EL COPROCESSAT.	226
	TAULES V.7	229
	FIGURES V.7	232
	CAPITOL VI: CONCLUSIONS.	
	CONCLUSIONS.	238

LLISTA DE TAULES

Taula	Pàgina
I.1 Evolució del mercat mundial de petroli.	5
I.2 Descobriments de jaciments supergegants.	5
II.1 Macerals pel sistema de Stopes.	28
II.2 Anàlisi elemental i poder calorífic de diferents carbons.	28
II.3 Reaccions de modificació de la relació H/C.	29
II.4 Condicions d'operació per a diferents processos de liqüefacció directa de carbó.	29
II.5 Rendiment comparat entre liqüefacció indirecta i directa.	30
II.6 Anàlisi elemental característic d'un petroli.	30
II.7 Productes derivats del petroli.	31
II.8 Fraccions de petroli obtingudes de les unitats de destil.lació atmosfèrica.	31
II.9 Fraccions de petroli obtingudes de les unitats de destil.lació de buit.	32
II.10 Relació preu refinaria / preu cru per a diferents derivats del petroli.	32
II.11 Processos de tractament dels residus de petroli.	32
III.1 Processos semicomercials de coprocessat.	32
IV.1 Recull de les diferents condicions assatjades en treballs previs.	107
IV.2 Recull de les diferents condicions assatjades en l'experimentació.	108
IV.3 Característiques del lignit del Berguedà.	109
IV.4 Característiques dels residus de buit de petroli.	110
IV.5 Composició de la fracció d'olis dels residus.	110
IV.6 Pes molecular mitjà de les fraccions d'olis i d'asfaltens dels residus.	110
IV.7 % d'hidrogen aromàtic en la fracció aromàtica dels olis dels residus.	111
IV.8 Característiques dels catalitzadors (1).	111
IV.9 Característiques dels catalitzadors (2).	111

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A5

Taula	Pàgina
IV.10 Característiques dels catalitzadors (3).	112
IV.11 Característiques del lignit desmineralitzat.	112
IV.12 Condicions de l'anàlisi cromatogràfic dels gasos.	113
IV.13 Condicions de l'anàlisi dels compostos parafínics per cromatografia capil·lar.	113
IV.14 Condicions de l'anàlisi dels compostos aromàtics per cromatografia capil·lar.	114
IV.15 Condicions de l'anàlisi dels olis i dels asfaltens per cromatografia SEC.	114
IV.16 Condicions de l'anàlisi dels olis per destil·lació simulada (ASTM D-2887).	115
V.1 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit (8 MPa).	148
V.2 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (8 MPa).	148
V.3 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit (10 MPa).	149
V.4 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (10 MPa).	149
V.5 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit (12 MPa).	150
V.6 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (12 MPa).	150
V.7 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (10 MPa).	151
V.8 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (10 MPa).	151
V.9 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit (10 MPa).	151
V.10 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (12 MPa).	152
V.11 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (12 MPa).	152

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A 6

Taula	Pàgina
V.12 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit (12 MPa).	152
V.13 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit (Efecte del tipus de catalitzador).	170
V.14 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (Efecte del tipus de catalitzador).	171
V.15 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (Efecte del tipus de catalitzador).	171
V.16 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (Efecte del tipus de catalitzador).	172
V.17 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit (Efecte del tipus de catalitzador).	172
V.18 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit (Lignit desmineralitzat).	190
V.19 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (Lignit desmineralitzat).	191
V.20 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (Lignit desmineralitzat).	191
V.21 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (Lignit desmineralitzat).	192
V.22 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit (Lignit desmineralitzat).	192
V.23 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit (residu: VR2).	207
V.24 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (residu: VR2).	207
V.25 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (residu: VR2).	208
V.26 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit (residu: VR2).	208
V.27 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit (residu: VR2).	208
V.28 Distribució de productes per al hidroprocessat de residu de buit.	218

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A7

Taula	Pàgina
V.29 Composició dels olis resultants del hidroprocessat de residu de buit.	218
V.30 Anàlisi elemental dels olis resultants del hidroprocessat de residu de buit	219
V.31 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del hidroprocessat de residu de buit.	219
V.32 Anàlisi elemental del residu resultant del hidroprocessat de residu de buit.	219
V.33 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit, durant el procès de reacció.	229
V.34 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit, durant el procès de reacció.	229
V.35 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit, durant el procès de reacció.	230
V.36 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit, durant el procès de reacció.	230
V.37 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit, durant el procès de reacció.	231

LLISTA DE FIGURES

Figura		Pàgina
I.1	Evolució de la demanda mundial de petroli.	6
I.2	Demanda mundial d'energia.	6
I.3	Evolució de les reserves petrolíferes mundials.	7
I.4	Productes obtinguts i demanda prevista per barril.	7
II.1	Esquema d'una explotació carbonífera a Saldes (Berguedà).	33
II.2	Diagrama triangular de classificació de carbons segons la composició elemental.	33
II.3	Influència del rang en l'estructura química del carbó.	34
II.4	Model de carbó proposat per Given (1960).	35
II.5	Model de carbó proposat per Solomon (1981).	35
II.6	Model de carbó proposat per Shinn (1984).	36
II.7	Model de carbó proposat per Charcosset (1984).	37
II.8	Relació hidrogen/carboni per a diferents hidrocarburs.	38
II.9	Vies fonamentals per a la líquefacció del carbó.	39
II.10	Esquema bàsic per a la líquefacció indirecta del carbó.	40
II.11	Esquema bàsic per a la líquefacció directa del carbó.	41
II.12	Esquema d'una bossa de petroli.	42
II.13	Corba TBP d'una mescla de 6 components.	42
II.14	Corbes TBP, ASTM i EFV per a un destil·lat lleuger de 39.7° API.	43
II.15	Corbes KUOP per a diferents famílies d'hidrocarburs.	43
II.16	Esquema típic de tractament de cru en una refineria.	44
III.1	Esquema de la separació en fraccions dels productes de la dissolució del carbó.	81
III.2	Reaccions d'estabilització de radicals.	82
III.3	Reacció de deshidrogenació de la tetralina.	82
III.4	Mecanismes de dissolució del carbó.	83

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A9

Figura	Pàgina	
III.5	Interfase olis-asfaltens en un mal solvent.	84
III.6	Grups funcionals en els fuels d'origen fòssil.	84
III.7	Reaccions del solvent a temperatures elevades.	85
IV.1	Esquema de l'autoclau d'alta pressió i temperatura.	116
IV.2	Esquema de l'equip de recollida de gasos.	117
IV.3	Esquema de l'equip experimental.	118
IV.4	Longitud de les cadenes parafíniques de la fracció d'olis dels residus.	119
IV.5	Corbes ASTM D-1160 per a les fraccions d'olis dels residus.	119
IV.6	Isotermes d'adsorció-desorció dels catalitzadors (1).	120
IV.7	Isotermes d'adsorció-desorció dels catalitzadors (2).	121
IV.8	Isotermes d'adsorció-desorció dels catalitzadors (3).	122
IV.9	Perfil de temperatura del reactor durant un experiment.	123
IV.10	Perfil de pressió del reactor durant un experiment.	124
IV.11	Esquema del procés de separació dels productes de reacció i de les anàlisis aplicades.	125
IV.12	Aparell d'extracció Soxhlet.	126
IV.13	Cromatograma típic de la fase gasosa dels productes de reacció.	127
IV.14	Esquema del montatge per al fraccionament dels olis per adsorció selectiva.	128
IV.15	Cromatograma típic de les parafines per cromatografia capilar gasosa.	129
IV.16	Cromatograma típic dels aromàtics per cromatografia capilar gasosa.	130
IV.17	Espectre típic dels aromàtics per ^1H NMR.	131
IV.18	Recta de calibració SEC de la fracció d'olis.	132
IV.19	Recta de calibració SEC de la fracció d'asfaltans.	132
IV.20	Cromatograma típic dels olis obtingut per cromatografia SEC.	133
IV.21	Recta de calibració de la destil·lació simulada per la fracció d'olis.	134
IV.22	Cromatograma típic de la fracció d'olis per destil·lació simulada.	135
IV.23	Cromatograma típic dels asfaltans obtingut per cromatografia SEC.	136
V.1	Efecte de la temperatura sobre la conversió del lignit (10 MPa).	153
V.2	Efecte de la temperatura sobre l'increment en olis (10 MPa).	153
V.3	Efecte de la temperatura sobre la conversió del lignit (12 MPa).	154

Figura		Pàgina
V.4	Efecte de la temperatura sobre l'increment en olis (12 MPa).	154
V.5	Efecte de la temperatura sobre la conversió del lignit, comparació entre les diferents pressions (8, 10 i 12 MPa).	155
V.6	Efecte de la temperatura sobre l'increment en olis, comparació entre les diferents pressions (8, 10 i 12 MPa).	155
V.7	Efecte de la temperatura sobre la composició dels olis (10 MPa).	156
V.8	Efecte de la temperatura sobre la composició dels olis (12 MPa).	156
V.9	Efecte de la temperatura sobre la producció de gasos no hidrocarburs (10 MPa).	157
V.10	Efecte de la temperatura sobre la producció de gasos hidrocarburs de (10 MPa).	157
V.11	Efecte de la temperatura sobre la producció de gasos no hidrocarburs (12 MPa).	158
V.12	Efecte de la temperatura sobre la producció de gasos hidrocarburs de (12 MPa).	158
V.13	Efecte de la temperatura sobre el consum d'hidrogen (10 MPa)	159
V.14	Efecte de la temperatura sobre el consum d'hidrogen (12 MPa)	159
V.15	Influència de la temperatura en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis (10 MPa).	160
V.16	Influència de la temperatura en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis (12 MPa).	160
V.17	Efecte de la temperatura sobre el pes molecular mitjà dels olis (10 MPa).	161
V.18	Efecte de la temperatura sobre el pes molecular mitjà dels olis (12 MPa).	161
V.19	Efecte de la temperatura sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens (10 MPa).	162
V.20	Efecte de la temperatura sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens (12 MPa).	162
V.21	Efecte de la temperatura sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis (10 MPa).	163
V.22	Efecte de la temperatura sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis (12 MPa).	163

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A11

Figura		Pàgina
V.23	Efecte de la temperatura sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis (10 MPa).	164
V.24	Efecte de la temperatura sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis (12 MPa).	165
V.25	Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió del lignit (12 Mpa).	173
V.26	Efecte del tipus de catalitzador sobre l'increment en olis (12 Mpa).	174
V.27	Efecte del tipus de catalitzador sobre la composició dels olis (12 Mpa).	175
V.28	Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos no hidrocarburs de les fases gasoses (12 MPa).	176
V.29	Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos hidrocarburs de les fases gasoses (12 MPa).	177
V.30	Efecte del tipus de catalitzador sobre el consum d'hidrogen (12 MPa)	178
V.31	Influència del tipus de catalitzador en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis (12 MPa).	179
V.32	Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels olis (12 MPa).	180
V.33	Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens (12 MPa).	181
V.34	Efecte del tipus de catalitzador sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis (12 MPa).	182
V.35	Efecte del tipus de catalitzador sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis (12 MPa).	183
V.36	Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió del lignit desmineralitzat (12 Mpa).	193
V.37	Efecte del tipus de catalitzador sobre l'increment en olis del lignit desmineralitzat (12 Mpa).	194
V.38	Efecte del tipus de catalitzador sobre la composició dels olis del lignit desmineralitzat (12 Mpa).	195
V.39	Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos no hidrocarburs del lignit desmineralitzat (12 MPa).	196
V.40	Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos hidrocarburs del lignit desmineralitzat (12 MPa).	197

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A 12

Figura	Pàgina
V.41 Efecte del tipus de catalitzador sobre el consum d'hidrogen del lignit desmineralitzat (12 MPa)	198
V.42 Influència del tipus de catalitzador en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis del lignit desmineralitzat (12 MPa).	199
V.43 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels olis del lignit desmineralitzat (12 MPa).	200
V.44 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens del lignit desmineralitzat (12 MPa).	201
V.45 Efecte del tipus de catalitzador sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis del lignit desmineralitzat (12 MPa).	202
V.46 Efecte del tipus de catalitzador sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis del lignit desmineralitzat (12 MPa).	203
V.47 Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	209
V.48 Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió en olis del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	209
V.49 Efecte del tipus de catalitzador sobre la composició dels olis del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	210
V.50 Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos no hidrocarburs lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	210
V.51 Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos hidrocarburs del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	211
V.52 Efecte del tipus de catalitzador sobre el consum d'hidrogen del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	211
V.53 Influència del tipus de catalitzador en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	212
V.54 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels olis del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	212
V.55 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	213
V.56 Efecte del tipus de catalitzador sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	213

Figura		Pàgina
V.57	Efecte del tipus de catalitzador sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis del lignit desmineralitzat (Residu: VR2).	214
V.58	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre la conversió en olis en el hidroprocessat de residu de buit.	220
V.59	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre la composició dels olis en el hidroprocessat de residu de buit.	220
V.60	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre la producció de gasos no hidrocarburs en el hidroprocessat de residu de buit.	221
V.61	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre la producció de gasos hidrocarburs en el hidroprocessat de residu de buit.	221
V.62	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre el consum d'hidrogen en el hidroprocessat de residu de buit.	222
V.63	Influència de la pressió inicial d'hidrogen en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis en el hidroprocessat de residu de buit.	222
V.64	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre el pes molecular mitjà dels olis en el hidroprocessat de residu de buit.	223
V.65	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens en el hidroprocessat de residu de buit.	223
V.66	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis en el hidroprocessat de residu de buit.	224
V.67	Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis en el hidroprocessat de residu de buit.	225
V.68	Efecte del temps de residència sobre la conversió del lignit (12 Mpa).	232
V.69	Efecte del temps de residència sobre la conversió en olis (12 Mpa).	232
V.70	Efecte del temps de residència sobre la composició dels olis (12 Mpa).	233
V.71	Efecte del temps de residència sobre la producció de gasos no hidrocarburs (12 MPa).	233
V.72	Efecte del temps de residència sobre la producció de gasos hidrocarburs (12 MPa).	234
V.73	Efecte del temps de residència sobre el consum d'hidrogen (12 MPa)	234
V.74	Influència del temps de residència en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis (12 MPa).	235

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

A14

Figura	Pàgina
V.75 Efecte del temps de residència sobre el pes molecular mitjà dels olis (12 MPa).	235
V.76 Efecte del temps de residència sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens (12 MPa).	236
V.77 Efecte del temps de residència sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis (12 MPa).	236
V.78 Efecte del temps de residència sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis (12 MPa).	237

SUMARI

Una de les característiques essencials de la societat moderna consisteix en el seu elevat consum energètic, tant per al transport, com per a la producció de matèries indispensables per al manteniment de la vida econòmica. Aquest consum d'energia es fonamenta principalment en els combustibles d'origen fòssil, és a dir, carbó i, sobretot, petroli. La progressiva utilització d'aquests combustibles ha permès el desenvolupament industrial del món occidental, però a costa d'un esgotament de les reserves mundials d'aquestes matèries primeres. D'altra banda, la major part de la indústria química depèn de productes derivats del petroli, fet que agreuja encara més els problemes futurs de subministrament. Un altre problema greu que s'ha d'afegir és el creixement demogràfic. La població mundial augmentarà d'un 70% fins al 2030. Aquest creixement, sobretot en els països anomenats pobres, representarà una demanda d'energia en continu augment.

Les reserves mundials de petroli no són infinites. En base a les reserves conegudes, al ritme actual de consum, es preveuen uns 45 anys de producció. Aquestes dades no contemplen una millor explotació de jaciments antics que, juntament amb l'aprofitament de les sorres bituminoses, significarien més de mig segle de reserves, però a costa d'un preu del petroli elevat. D'altra banda, el refinatge de crus cada vegada més pesants, i la cada vegada major demanda de productes lleugers derivats del petroli, generarà majors necessitats de tractar els residus a fi d'obtenir productes lleugers de més gran valor.

Totes aquestes consideracions, a les que cal afegir els problemes polítics constants dels països àrabs, principals productors de petroli, com han estat les crisis del petroli al 1973 i 1979, i la recent Guerra del Golf, fan creixer l'interès pels processos d'hidrotractament dels residus, així com per l'obtenció de productes lleugers destil.lables a partir d'altres fonts d'hidrocarburs d'origen fòssil.

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

B2

El coprocessat, que es desenvolupa principalment des dels anys vuitanta, és l'evolució lògica dels processos de líquefacció de carbó. Aquest procés té l'avantatge de combinar el tractament de residus pesants de petroli, produint líquids lleugers destil.lables, i, al mateix temps, produir líquids addicionals a partir del carbó. El coprocessat pot tractar quasi tots els tipus de carbons i la majoria dels derivats pesants del petroli, sent per aquest motiu un procés molt atractiu. D'altra banda les condicions operatives del coprocessat són àmpliament flexibles. Els rendiments depenen principalment de la temperatura, de la pressió, de les substàncies catalítiques, del temps de reacció i, òbviament, de les característiques del carbó i residu utilitzats.

Aquest treball d'investigació cerca avaluar l'acció de diverses variables d'operació sobre el coprocessat d'un lignit de la comarca del Berguedà (Catalunya) amb un residu de buit de petroli. En primer lloc s'ha estudiat l'efecte conjunt de la temperatura i la pressió inicial d'hidrogen, en un interval de 350 a 410°C i a pressions inicials d'hidrogen de 10 i 12 MPa, utilitzant un catalitzador suportat de Fe amb el 25% de càrrega com a òxid. Un segon pas ha consistit en avaluar l'efecte de diversos catalitzadors preparats en el laboratori i comercials, a pressió i temperatura constants (380°C i 12 MPa), corresponents a l'òptim de l'anterior estudi. S'han utilitzat set catalitzadors, cinc d'ells de fabricació pròpia. Els quatre primers, denominats Fe-6, Fe-10, Fe-18 i Fe-25 són catalitzadors suportats sobre γ -alúmina, amb uns percentatges respectius del 6%, 10%, 18% i 25% de ferro com a òxid. Al cinquè, anomenat Fe-Mo, se li ha afegit molibdè per tal de millorar la dessulfuració i presenta un percentatge del 25% de ferro i 10% de molibdè, ambdós com a òxids; Els catalitzadors comercials són d'hidrotractament, concretament un Co-Mo, amb denominació "ICI 41-6" amb una càrrega del 15% de cobalt i del 3% de molibdè, i un Ni-Mo denominat TK-551 amb una càrrega del 14% de molibdè i 3.4% de níquel. Per últim, s'ha utilitzat també alúmina com a catalitzador. Més tard, s'ha dut a terme una desmineralització del carbó per eliminar la seva matèria mineral i experimentar els mateixos catalitzadors, a més d'un experiment utilitzant les cendres com a catalitzador. Tota aquesta sèrie d'experiments s'ha efectuat, també, a una temperatura de 380°C i una pressió de 12 MPa. Paral·lelament s'han efectuat proves de coprocessat amb un residu de característiques

completament diferents, en les mateixes condicions operatives, i amb alumina i els catalitzadors Fe-6 i Fe-10. Per a finalitzar s'han realitzat experiments d'hidroprocessat del residu per evaluar l'acció de la pressió, a temperatura constant (380°C) i amb el catalitzador Fe-25.

Els experiments de coprocessat s'han realitzat en un reactor autoclau de 300 cm³ que permet treballar a altes pressions i temperatures. En tots els casos la relació de càrrega entre el carbó i el residu va ser de 1/4, i el temps de reacció d'una hora.

Una vegada recollits i analitzats els gasos, per caracteritzar els productes de reacció, s'ha realitzat una separació per extracció amb diferents solvents. D'aquesta forma, s'han obtingut tres fraccions principals denominades matèria orgànica insoluble, asfaltens, olis. Per tal de tenir un millor coneixement de llurs característiques s'ha efectuat tota una sèrie d'anàlisis cromatogràfiques i espectroscòpiques, entre les quals destaquen la cromatografia de gasos, la cromatografia HPLC, la destil·lació simulada, la cromatografia capil·lar, la espectroscopia RMN de protó i l'anàlisi elemental.

Els resultats obtinguts demostren que la variable que més afecta el coprocessat és la temperatura, l'elevació de la pressió inicial d'hidrogen des dels 8 MPa, utilitzats en anteriors treballs, fins als 12 MPa permet obtenir una conversió de carbó més elevada i una major producció d'olis en el màxim de conversió de carbó, fracció més valuosa, així com una millor hidrogenació dels productes, malgrat que no es noten grans diferències entre 10 i 12 MPa, semblant innecessari operar a pressions més elevades.

L'acció dels catalitzadors suportats sobre el coprocessat es veu interferida d'una forma important per l'acció de la matèria mineral inherent al carbó. Els catalitzadors comercials es caracteritzen principalment per una major obtenció de productes, i sobretot per la major eliminació de sofre. En general, les característiques dels productes són similars.

La desmineralització del lignit ha permès eliminar una gran part de la matèria mineral present en el lignit, però també sembla haver provocat una fragmentació de l'estructura interna del carbó que modifica l'efecte dels catalitzadors. Els catalitzadors amb Mo són els que presenten les conversions de carbó i en olis més elevades. En general, les conversions

*Estudi de variables d'operació en el coprocessat de lignit
i efecte de la desmineralització prèvia.*

B4

assolides, tant de carbó com en olis, són més elevades que les corresponents a carbó sense desmineralitzar, i, a més, s'acompanyen d'una millora de la qualitat dels productes.

La utilització d'un residu amb una fracció aromàtica poc elevada i una proporció insignificant d'asfaltens, proporciona resultats poc satisfactoris. La conversió de carbó és baixa i els valors de la conversió en olis són, igualment, pobres. De la qualitat dels olis solament es pot dir que reflecteixen les característiques originals del residu.

La influència de la pressió en l'hidroprocessat de residu de buit no és molt important, si més no, a baixa temperatura i amb els catalitzadors assatjats. L'hidroprocessat del residu no produeix una millora apreciable de les característiques del residu en comparació a les observades en el coprocessat. En general tots els productes estan més hidrogenats que els inicials. De totes formes, queda clara l'existència d'un efecte sinèrgic entre el carbó i el residu, en comparar els resultats obtinguts en l'hidrotractament i el coprocessat

La conversió de carbó assolida en els temps d'escalfament i de refredament es correspon quasi exactament amb el valor de la matèria volàtil continguda en el lignit, que és la fracció més reactiva. En aquests dos intervals també s'observa una disminució important de la fracció d'olis, i per tant, un fort augment de la d'asfaltens, indicant així que els asfaltens es formen tant a partir de la matèria volàtil del carbó com de la recombinació dels olis originals del residu. En conjunt, hi ha una lleugera millora global de la qualitat dels productes, molt inferior a la obtinguda després del temps normal de reacció.

Com a resum, es pot dir que el coprocessat és un procés molt atractiu per aprofitar els residus pesants de petroli, al mateix temps que els carbons que, per llurs característiques d'alt contingut de cendres i de sofre, no són aptes per a la combustió directa. D'una forma general s'assisteix a una millora important de les característiques dels productes, acompanyada per una important dessulfuració dels olis, sobretot amb els catalitzadors comercials d'hidrotractament, i amb el Ni-Mo en particular.

CAPÍTOL I
INTRODUCCIÓ:
DEPENDÈNCIA RESPECTE DELS
COMBUSTIBLES FÒSSILS.

La societat actual està basada sobre un consum continu d'energia. Aquesta energia prové de diverses fonts, entre les quals la major proporció correspon als combustibles d'origen fòssil. La progressiva utilització d'aquests combustibles a permès un desenvolupament constant del món occidental, a costa d'un esgotament cada vegada més important de les reserves mundials. A aquest problema, grau per els segles vinents, s'ha d'afegir un altre. En efecte el major desafiament de nostra segle és el demogràfic. La població mundial se situava al voltant de 1500 milions al 1900¹, avui és de 5000 milions i els especialistes preveuen una població de 8500 milions al 2030. Encara que molts esforços s'estàn fent per tal de tenir una regulació eficaç, sembla quasi inevitable que no es podrà frenar aquesta tendència i que, a finals del segle XXI, la població estarà compresa entre 10000 i 12000 milions de persones.

Aquest fort creixement demogràfic és sinònim de subdesenvolupament dels països pobres, de major contaminació i destrucció del medi ambient i, sobretot, d'una demanda d'energia en continu augment. En aquests moments, la diferència de demanda d'energia entre els països rics i els pobres és enorme, 4.8 tones d'equivalent de petroli (tep) per als primers i no més de 0.5 tep per als últims¹, que situen el consum mundial per càpita sobre les 1.6 tep. Això significa que el consum és avui de 9000 milions de tep, però a l'any 2030 serà de 13000 a 14000 milions de tep anuals, o sigui un augment d'un 50%, sense tenir en compte que si els països pobres volen augmentar el grau de desenvolupament, la renda per càpita serà major que l'actual.

Quant a la producció d'energia, la distribució a finals dels anys vuitanta era la següent: 38% de petroli, 30% de carbó, 21% de gas natural, 6% de

hidoelèctrica i 5% de nuclear². Les altres fonts d'energia no eren representatives en la producció mundial i no superaran el 3% a l'any 2000. A la Taula I.1 estan representades les dades de l'evolució del mercat mundial del petroli on es poden constatar alguns fets remarcables³. La producció total augmentarà d'un 30%, les necessitats pel transport i la indústria petroleoquímica doblaran quasi els valors de 1973, les necessitats en fuels estaran en neta decadència passant d'un 54% a un 35%. Aquestes dades estan confirmades per l'evolució de les demandes mundials de petroli³ que es poden veure en la Figura I.1, on destaca una forta disminució de la demanda en productes pesants. En la Figura I.2 es representen les demandes mundials d'energia, es poden apreciar alguns fets significatius com que la proporció de petroli i de gas natural disminuirà, però la demanda en petroli no substituïble (locomoció i indústria petroleoquímica) està en constant augment¹.

De totes aquestes dades s'extreuen dues evidències, el consum total de petroli i de productes derivats està en contínua alça, però també la part de demanda de productes lleugers en sí. Malauradament un dels problemes amb el que s'haurà de lluitar és la disminució de les reserves mundials. En efecte, les reserves eren de 140 anys en 1940 després dels descobriments excepcionals a l'Orient-Mitjà¹, però des de llavors, encara que s'han descobert nous jaciments a Nigèria, Líbia i Algèria, les reserves han baixat fins a 28 anys al 1979. Actualment les reserves estimades són de 45 anys, no per que s'hagin descobert altres jaciments, sino per que s'han fet reestimacions de les reserves i les tècniques modernes d'explotació permeten un major aprofitament dels pous. En la Taula I.2 queden reflectides les dades dels jaciments descoberts des de la II Guerra Mundial i en la Figura I.3 es pot veure la història de l'evolució de les reserves de petroli des del començament del segle.

Així doncs, un dels fets importants en el actual mercat del petroli, és el progressiu augment de la demanda de fraccions més lleugeres, la qual cosa fa necessària un millor aprofitament del barril de petroli. Observant la composició mitjana dels crus lleugers i pesant, en comparació amb les necessitats actuals, com es pot veure en la Figura I.4, és òbvia la necessitat de transformar part dels productes pesants en productes més lleugers. En conseqüència, cal fer un important esforç per abaratir els processos de transformació, obtenint-ne màxims rendiments dels productes desitjables.

Una de les possibilitats que s'ofereix és la producció de productes lleugers similars als derivats del petroli a partir d'altres matèries primeres. El carbó és el principal candidat per aquesta possibilitat degut a les seves reserves actuals, que són de 700000 milions de tones que, al ritme actual de consum, 4500 milions de tones, donen per més de 150 anys de producció⁴. Aquestes xifres poden ser multiplicades per 3 o 4, en el cas d'aplicar noves tècniques d'extracció i d'explotar jaciments poc rendibles. Una de les condicions per que aquests productes siguin econòmicament viables, és que el preu del carbó sigui aproximadament la meitat del preu del petroli⁵. Un altre dels avantatges que presenta el carbó és la seva presència en tots els continents, fet que eliminaria gran part de la dependència actual respecte als països productors de petroli, històricament molt inestables quant a política i en quasi tots els casos subdesenvolupats.

Els processos de transformació del carbó no són nous, ja que van ser utilitzats abans i durant la II Guerra Mundial, sent després abandonats a causa de l'abundància del petroli, i el seu menor cost. Les recents crisis del petroli responsables, en part, de l'augment del preu del petroli, les constants guerres a l'Orient Mitjà, en les quals es va a utilitzar com arma el petroli, i les reserves de petroli en disminució, han fet que, a partir dels anys setanta⁵¹⁵, reneixès l'interés en aquests processos de transformació de carbó, i es desenvolupessin grups de recerca en quasi tot el món. El principal objectiu, és, doncs, produir productes destil·lats derivats del carbó, substituïts dels del petroli, amb un preu que volti els 30 \$ per barril¹⁶.

En el Departament d'Enginyeria Química i Bioquímica de la Univeritat Rovira i Virgili de Tarragona, la investigació en aquest camp debutà a principi dels anys vuitanta, donant per resultat fins ara l'elaboració de cinc tesis doctorals¹⁷⁻²¹ i diverses comunicacions en revistes i congressos internacionals. El treball presentat en aquesta tesis ha estat finançat parcialment pel Programa Sectorial de Promoció General del Conocimiento (contracte PB88-0217), i per la CEE dins del programa de Producció i Utilització de Nous Vectors d'Energia inclòs dins del programa de Recerca i Desenvolupament d'Energies No Nuclears (contracte no. EN3V-0034-E (TT)).

En els capítols següents es farà en primer lloc un estudi del carbó i del petroli, amb la descripció de llurs característiques, processos de transformació i estat actual d'aquests processos. En el capítol següent es

detallaran les diferents teories del coprocessat així com les evidències experimentals presentades per altres investigadors. En el capítol dedicat a la part pròpiament experimental es descriurà el procediment experimental utilitzat en aquest treball juntament amb l'anàlisi de les fraccions obtingudes per a, i constituint un nou capítol presentar i analitzar les dades, deixant per al capítol final les conclusions del treball.

Taula I.1 Evolució del mercat mundial de petroli.

	1973 ^(a)	1980	1990	2000
Petroleoquímica	125	130	175	250-275
Carburants	1010	1180	1450	1750-1900
Fuels calefacció	1510	1555	1315	1200-1300
Altres	155	160	180	200-225
Total	2800	3025	3120	3400-3700
% Fuels	54	51	42	35

(a) En milions de tones

Taula I.2 Descobriments de jaciments supergegants^(a).

	Nombre total de jaciments descoberts	a l'Orient-Mitjà
Abans de 1950	11	8
1950 a 1959	14	11
1960 a 1969	11	8
1970 a 1979	4	3
1980 a 1989	1	0
Total	41	30

(a) Reserves inicials de més de 700 milions de tones

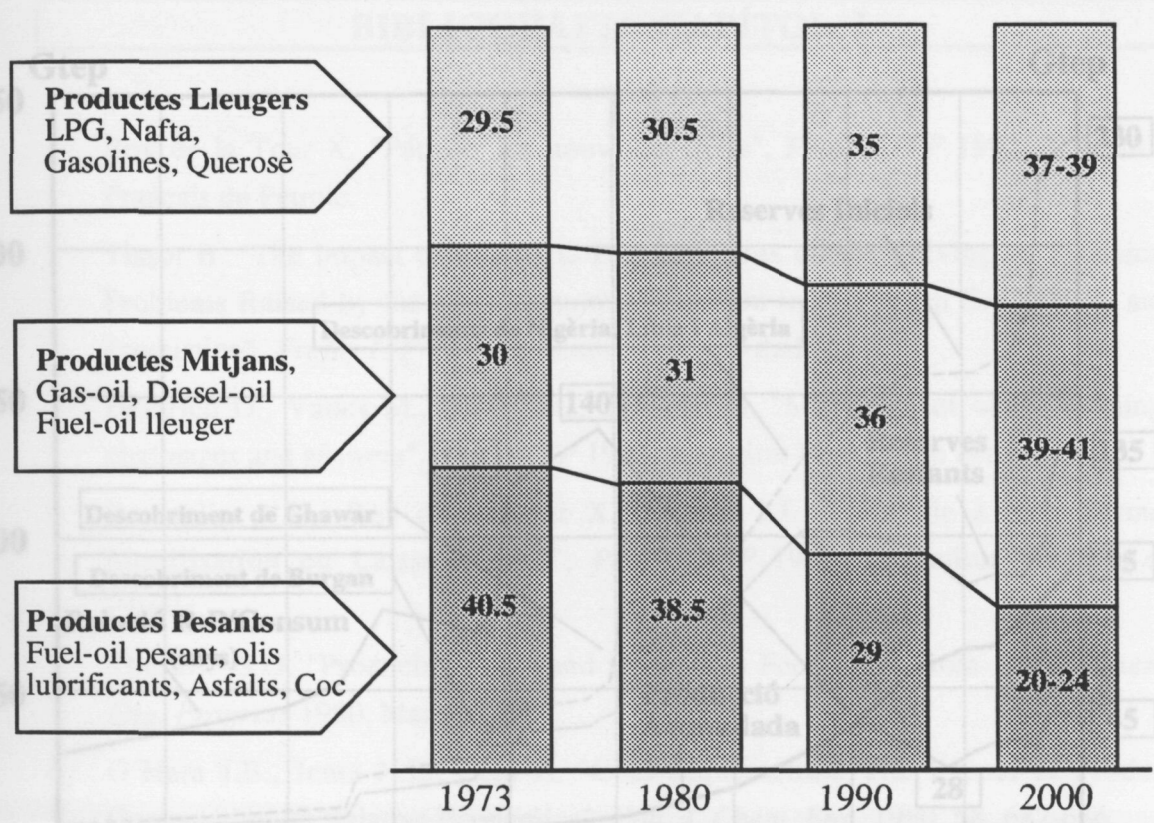


Figura I.1 Evolució de la demanda mundial de petroli (%).

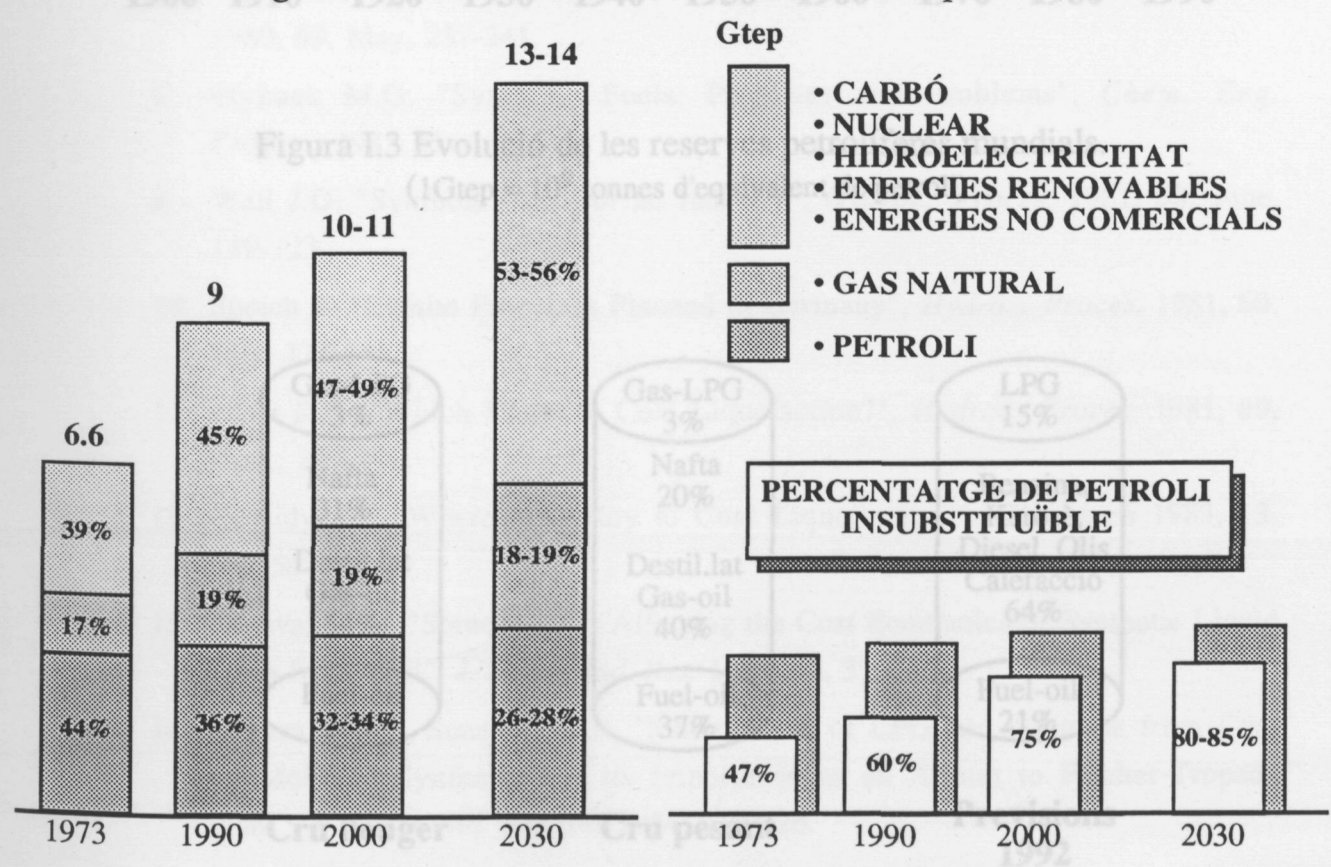


Figura I.2 Demanda mundial d'energia.
 (1 Gtep = 10⁹ tones d'equivalent de petroli)

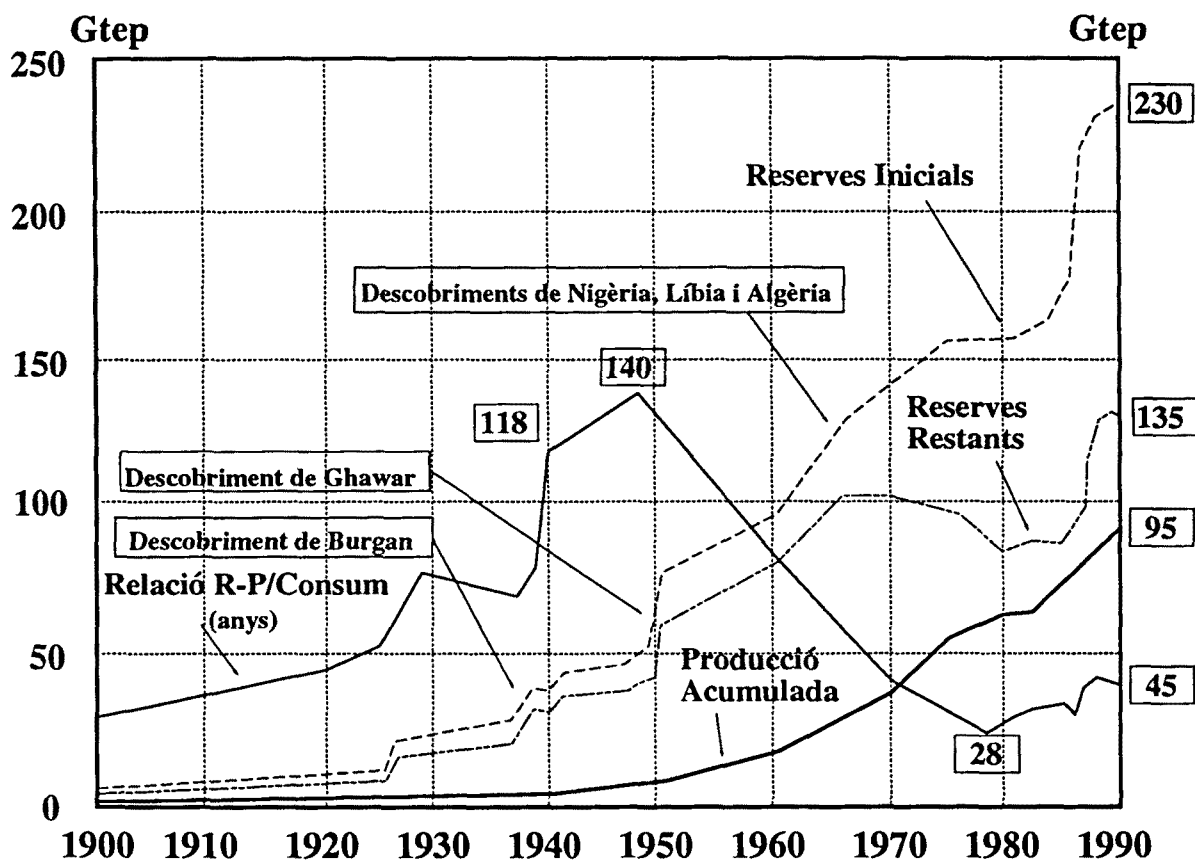


Figura I.3 Evolució de les reserves petrolíferes mundials.
 (1Gtep = 10^9 tonnes d'equivalent de petroli)

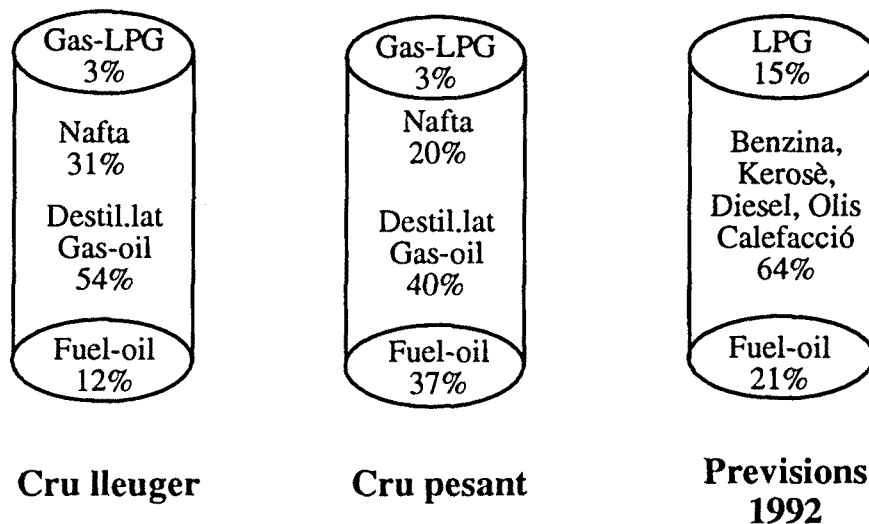


Figura I.4 Productes obtinguts i demanda prevista per barril.

BIBLIOGRAFIA CAPÍTOL I

- 1 Boy de la Tour X. "Pétrole: les nouveaux défis", *Profils IFP* 1992, 2, Institut Français du Pétrole.
 - 2 Tissot B. "The Impact of Scientific Developments on the Solving of Technical Problems Raised by the New Economic Situation in Petroleum Exploration and Production", *Profils IFP* 1990, 2, Institut Français du Pétrole.
 - 3 Heinrich G., Valais M., Passot M., Chapotel B. "Mutations of world refining: challenges and answers", *Profils IFP* 1992, 1, Institut Français du Pétrole.
 - 4 Bourrelier P.H., Boy de la Tour X., Lacour J.J. "L'énergie à long Terme: Mobilisation ou Laissez-Faire?", *Profils IFP* 1990, 2, Institut Français de Pétrole.
 - 5 Thurlow G.G. "Producing Fuels and Chemicals Feedstocks from Coal", *Chem. Eng. Progress* 1980, March, 81-84.
 - 6 O'Hara J.B., Jentz N.E., Bela A. "Coal Liquefaction: The Impact of Product Composition on Relative Economics", *Can. J. Chem. Eng.* 1980, 58, 682-686.
 - 7 Wojciechowski B.W. "Possibilities for Coal Liquefaction", *Hydroc. Proces.* 1980, 59, May, 237-241.
 - 8 Fryback M.G. "Synthetic Fuels: Promises and Problems", *Chem. Eng. Progress* 1981, May, 39-43.
 - 9 Wall J.D. "Synfuels -Birth of an Industry", *Hydroc. Proces.* 1981, 60, June, 119-123.
 - 10 Speich P. "Lignite Processes Planned in Germany", *Hydroc. Proces.* 1981, 60, July, 171-176.
 - 11 Nene R.G. "Which Route to Coal Liquefaction?", *Hydroc. Proces.* 1981, 60, Nov., 287-290.
 - 12 Cassidy P.J. "Where's the Key to Coal Liquefaction?", *Chemtech* 1983, 13, 562-567.
 - 13 Sunavala P.D. "Some Factors Affecting the Cost Economics of Synthetic Liquid Fuels from Coal", *J. Scient. Ind. Res.* 1985, 44, 310-318.
 - 14 Sunavala P.D., Sunavala K.P. "Manufacture of LPG and Gasoline from Coal by Mobil-M Synthesis and its Importance as an Adjunct to Fischer-Tropsch Plant", *J. Scient. Ind. Res.* 1985, 44, 517-526.
 - 15 Spitz P.H. "Chemicals from Coal", *Chemtech* 1989, 19, 92-100.
-

-
- 16 Synfuels at \$30/bbl oil equivalent near. Resum a: *Hydroc. Proces.* 1991, 70, Sep, 35.
 - 17 Fabregat A., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1984.
 - 18 Giralt J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1985.
 - 19 Salvadó J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1988.
 - 20 Font J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1991.
 - 21 Moros A., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1992.
-

CAPÍTOL II

COMBUSTIBLES FÒSSILS :

PASSAT I PRESENT.

1. EL CARBÓ: SINÒNIM DEL PASSAT.

Per què aquest títol? la raó més simple és que el carbó va estar lligat des dels primers temps amb l'evolució de la humanitat, i amb l'aprenentatge de les tècniques industrials que han permès el desenvolupament de la societat tant industrialment com econòmicament, per tal de intentar trobar un benestar cada dia més gran. En aquest capítol es farà un breu repàs de la història del carbó. En un segon pas es farà un estudi de l'estructura del carbó per, a més tard, presentar algunes tècniques de caracterització del carbó utilitzades en aquest treball. Finalment s'evocaran les diferents possibilitats de tractar el carbó per obtenir líquids sintètics.

1.1 UN XIC D'HISTÒRIA.

Històricament¹ la utilització del carbó a petita escala comença en el segle I A.C. sent utilitzat pels xinesos, grecs i romans. S'introdueix a Europa ben entrada l'edat mitjana, utilitzat únicament per a l'obtenció d'energia. En el segle XVII comença a ser utilitzat per a la fabricació de coc, conseqüentment per a l'obtenció d'acer, i per a l'obtenció de vapor per fer funcionar la indústria pesant naixent. En aquest segle ja s'obtenen líquids derivats del carbó (benzol, amoniac, quitrans, etc...)². En el segle XIX, partint de la base dels quitrans, es desenvolupa la indústria química orgànica amb la producció de tintes, explosius, fertilitzants, etc... A finals del segle passat, l'augment del consum de petroli va frenar un consum sempre en alça del carbó. El creixement del consum de carbó es va estancar en els anys 60, per a augmentar poc durant els anys de la crisi del petroli, però amb l'estabilització dels preus del petroli, la demanda va disminuir una altra vegada. Avui en dia el carbó s'utilitza únicament en

centrals termoelèctriques; els processos de obtenció de gas de síntesis o de combustibles líquids són molt menys importants.

El carbó és una matèria sòlida, lleugera, negra i molt combustible¹ que resulta de la destil·lació, combustió parcial o descomposició natural incompleta dels teixits vegetals o d'altres compostos orgànics en atmosfera anaeròbia humida. El carbó és una substància mineral sòlida, de color negre, de densitat compresa entre 1.0 i 1.8 g/cm³. El carbó està compost per carboni, hidrogen, oxigen, nitrogen, sofre i altres components minerals, aquests últims en cremar-se resten sota forma de cendres.

El carbó mineral es forma com a conseqüència de l'acumulació i la carbonització de restes de teixits vegetals en conques continentals (Límniques), o en conques situades en planícies costeres on es produeixen freqüents invasions marines (Paràliques). Els principals components dels teixits vegetals són hidrats de carboni complexos, dins dels quals destaquen la cel·lulosa i la lignina. La carbonització consisteix en la transformació d'ambdues substàncies en un progressiu enriquiment en carboni, amb una pèrdua d'oxigen i hidrogen. La carbonització implica reaccions químiques i diagenètiques. La primera part del procés consisteix en una oxidació parcial en condicions anaeròbies que, per acció bacteriana sobre els teixits vegetals, formen un dipòsit orgànic anomenat turba. Aquest procés es produeix en certes zones pantanoses anomenades turberes. La segona fase de la carbonització consisteix en l'enterrament de la torba en sediments, i la seva posterior transformació a temperatures moderadament elevades i pressions altes. Posteriorment, es produeix una progressiva compactació i litificació, amb una pèrdua d'aigua i matèria volàtil i un augment de la seva densitat. Els passos següents en el procés de carbonització són la formació de lignits i antracites segons l'estat de transformació assolit. El carbó mineral es troba en les conques carboníferes estratificat cíclicament amb altres roques sedimentàries com arenisques i pissarres. El gruix de cadascuna de les capes és molt variable, des d'una prima pel·lícula fins un espesor de 30 m o més. Es pot veure en la Figura II.1 un exemple d'aquest fenomen. Malgrat que s'hagi format carbó en llarg de tota la història geològica de la terra, el període de màxima formació fou el carbonífer, coincidint amb el gran desenvolupament que experimenten els vegetals continentals arboris. En la bibliografia apareixen nombrosos estudis molt amplis i detallats que tracten de la formació del carbó^{67,68}.

La importància econòmica dels diferents carbons està en relació amb el seu poder calorífic (quantitat de calories que produeix la calcinació d'una tona de carbó), i aquest depèn de la intensitat del procés de carbonització. L'estudi microscòpic dels carbons permet reconèixer que estan formats per bandes de diversos components anomenats microlits. Aquests microlits són els equivalents als minerals d'una roca inorgànica i estan compostos per unitats més petites anomenades macerals. Existeixen quatre tipus diferents de microlits: vitrita, reconeguda per la seva brillantor; clarita, conformada per bandes menys brillants; durita així anomenada a causa de la seva coloració fosca; i futita, constituïda per bandes fibroses. La terminologia utilitzada a Europa és basa en la classificació de Stopes³. Aquesta classificació es pot observar en la Taula II.1. Cadascun d'aquests macerals té un origen petrogràfic que depèn dels teixits vegetals originals. La proporció relativa d'aquests macerals permet fer una classificació. Altres classificacions es poden fer segons la composició petrogràfica, la composició elemental, el poder calorífic, o bé la relació H/C. En aquest treball s'utilitzarà la que reflecteix el contingut en carboni i en matèria volàtil. Aquesta classificació no és nova, ja que prové del segle XIX, permetent ordenar els carbons en diferents rangs. Aquesta classificació divideix els carbons en quatre grans grups: els lignits, els carbons subbituminosos, els carbons bituminosos i les antracites. Més tard va ser modificada per Rose⁴ que va subdividir els carbons bituminosos en carbons de baixa, mitjana i alta volatilitat. En la Figura II.2 es presenta aquesta classificació. Segon ella els carbons de més alt rang serien les antracites, i els de més baix rang els lignits. En la Taula II.2 es comparen algunes propietats de carbons pertanyents als diferents rangs.

1.2 ESTRUCTURA DELS CARBONS: UN DEBAT NO ACABAT.

L'estudi de l'estructura dels carbons ha estat reflectida per grans diferències entre els resultats obtinguts. L'estructura del carboni grafit o diamant té una relació H/C massa petita per poder ser representativa del carbó. La principal tècnica que permet l'estudi de la estructura del carbó fou trencar l'esquelet per oxidació, per poder així identificar fragments d'estructura menors. Al 1958, Hirsch⁵ publica que l'estructura del carbó conté entre un 50 i un 80% de carbonis aromàtics sent contradit en 1959 per Engun⁶ que afirma que el carbó no és tan aromàtic, i posseïx grans

zones amorfes. Aquest mateix any Friedl'et al.⁷ ho confirmen, afirmant també que el carbó pot ser poliaromàtic, i que a més, conté grans proporcions de carbonis alifàtics. Al 1973, Pines⁸ utilitzant tècniques modernes que permeten l'estudi de l'estructura sense alterar la seva forma natural, i emprant FTIR, troba que no existeix relació alguna entre el percentatge de carbonis aromàtics i la proporció entre la relació H/C, i afegeix que podria existir una relació proporcional entre el rang del carbó i la seva aromaticitat. Al 1974, Chakrabartty⁹ confirma totalment les teories de Fiedel i Ergun, trobant que el percentatge de carbonis aromàtics és inferior al cinquanta per cent, i que existeixen grans proporcions de carbonis alifàtics. Al 1976, Wimans¹⁰ i en 1977 Given¹¹ opinen, en plena contradicció amb l'abans mencionat, que a el carbó hi ha fort predomini de molècules aromàtiques amb un elevat percentatge de condensació.

El model estructural més acceptat pel carbó seria un esquelet format per agrupacions d'anells aromàtics. Aquestes agrupacions d'anells estarien unides per cadenes alifàtiques majoritàriament de caràcter hidroaromàtic. En conseqüència, una pèrdua de hidrogen provocaria l'aparició d'anells aromàtics, sent el nombre d'anells aromàtics proporcional al rang del carbó. Els de més baix rang -els lignits- poseeixen un o dos anells, i els de més alt rang -les antracites- fins i tot cinc anells. Aquest fet pot observar-se a la Figura II.3. Hasan¹² afegeix que els carbons de més alt rang i més gran poder calorífic tenen un percentatge superior d'anells aromàtics altament condensats. Charcosset¹³ opina que la matèria orgànica del carbó pot ser comparada amb un polímer amorf molt ramificat. Utilitzant tècniques de depolimerització del carbó consegueix demostrar que, dins de l'estructura del carbó, existeixen cadenes lineals de longitud variable compreses entre 1 i 26 carbonis, cadenes enllaçades directament als anells aromàtics o a grups èster. Pel mateix procediment demostra que els anells policíclics són enllaçats entre sí per cadenes alifàtiques d'un o dos carbonis. Posteriorment, Derbyshire¹⁴ afegeix que una gran proporció del carbó està constituïda per unitats estructurals de relativament baix pes molecular, aquestes unitats estarien enllaçades per diversos tipus de enllaços. Las unitats estarien formades per 1, 2, 3, o més anells (aromàtics i hidroaromàtics) i estructures heterocícliques. Enllaçats als grups apareixen cadenes alquíliques i grups funcionals que contenen oxigen i sofre. Las unitats estan connectades per enllaços covalents (alquil o èter, ponts de oxigen o sofre), i enllaços no covalents (ponts de

hidrogen, forces de Van der Waals). Dins d'aquesta estructura, existiria una porció de matèria poc enllaçada o retinguda físicament.

Aquesta fracció podria ser extreta amb solvents orgànics. Given¹⁵ proposava ja anteriorment que els carbons tindrien una estructura molecular tridimensional, aquest fet ha estat més tard confirmat per altres autors^{69,70}. Dins d'aquesta estructura estaria retingut un segon component, compost per relativament petites molècules. Aquest component més petit no seria extraïble per solvents a baixa temperatura, però podria tenir una gran mobilitat. Amb aquests resultats, Given justificaria la idea de la doble estructura, tot i que aquest fet hauria de ser justificat amb resultats obtinguts estudiant la fase mòbil per separat. Molts investigadors han estudiat aquesta possibilitat utilitzant diferents tècniques. Marzec i Schulten¹⁶ emprant la tècnica FIMS van descobrir que la fase mòbil correspon a la matèria volàtil integrada en el carbó, i està lligada a la macroestructura per enllaços simples. D'altra banda troben que els grups alquils de grandària considerable no són els grups principals del carbó. El nombre d'anells aromàtics està compres entre un i cinc, i el nombre d'àtoms de carboni en els grups alquils substituïts entre un i vuit. Derbyshire i Davis¹⁶ han estudiat l'efecte de la fase mòbil per mitjà de líquüefaccions. Amb aquesta tècnica demostren l'existència de dues fases separades en aparèixer dues etapes diferents en la conversió, fenomen que prova la doble estructura del carbó. En la primera etapa es nota un consum moderat de hidrogen, aquesta etapa d'extracció relativament fàcil correspon a la fase mòbil retinguda dins de l'estructura macromolecular per enllaços febles, o per un possible empresonament. Aquesta primera etapa equival aproximadament entre un 5 i un 15%, per a un carbó subbituminós de baix rang. En la segona etapa amb unes condicions reactives més severes, hi ha un consum molt més elevat d'hidrogen, necessari per estabilitzar els fragments trencats de l'estructura macromolecular. En la primera etapa hi ha una producció predominant de compostos alifàtics, en la segona aquestos disminueixen, i es pot notar un creixement constant dels compostos aromàtics. Tekely i Delpuesh¹⁶, utilitzant NMR, troben que predominen àtoms d'hidrogen aromàtic en la fase mòbil, per concloure que la fase mòbil té un accentuat caràcter aromàtic. Aquesta fase mòbil està situada en les immediacions dels grups alifàtics de l'estructura macromolecular. Jurkiewicz et al¹⁶ fent servir ¹H NMR FID aprecien que el contingut molecular és més baix quan més alt és el percentatge de carboni, i que les molècules poden ser separades de

l'estructura macromolecular amb piridina, sent més fàcilment extraïbles les més mòbils. Narayan¹⁶ utilitzant el reactiu K-CCE i analitzant la fracció extreta amb THF demostra que els grups polimetilens $-(CH_2)_n-$ són els components majoritaris de les cadenes alifàtiques. Aquests grups es presenten com a cadenes laterals lligades a anells aromàtics o unint grups poliaromàtics. La longitud de les cadenes pot ser variable i està compresa entre 6 i 32 carbonis. De totes formes, la idea d'una fase mòbil enllaçada dins d'una xarxa macromolecular pot donar lloc a moltes discussions. Franco et al¹⁷, al 1991, comenta que està generalment acceptat que hi han dos components dins de la part orgànica del carbó, una estructura molt ampla, rígida i tridimensional, i una fase volàtil, mòbil i compostat per compostos de relativament poc pes molecular. D'una altra banda, hi han dos tipus de protons mòbils, els més mòbils representen les estructures moleculars de més baix pes, i, els menys mòbils, les parts mòbils de l'estructura macromolecular. La incorporació de protons mòbils de l'estructura tridimensional dins de la fracció mòbil total fa que la piridina no pugui separar tota la fracció mòbil. Finalment es pot constatar que la mobilitat molecular de les estructures aromàtiques i alifàtiques creix fortament després d'una extracció amb piridina. Maciel et al¹⁸, utilitzant la tècnica ¹³C N.M.R., confirma que existeixen dues fases de protons en els carbons.

Els principals grups funcionals del carbó són aquells que contenen oxigen, nitrogen i sofre. L'heteroàtom més important i abundant en el carbó és l'oxigen, en els carbons de més baix rang pot aparèixer fins a un percentatge del 32%¹⁴ per a disminuir quant més alt sigui el rang del carbó (2% en els carbons de més alt rang). Els carbons en els quals el percentatge en carboni sigui superior en 92%, l'oxigen apareix en configuracions heterocícliques estables com els fenols i els èsters, les altres formes on apareix són els àcids carboxílics i els carbonils. El següent heteroàtom en abundància és el sofre. El contingut en sofre és molt variable i depèn del jaciment d'origen del carbó, degut a que pot provenir tant dels vegetals depositats, com del contingut en sulfats de la matèria mineral present en el moment de la deposició. Es troba principalment sota forma inorgànica (sulfurs i sulfats), i sota forma orgànica (tiols, sulfurs o anells heterocíclics derivats del tiofè). Les formes tiòliques i sulfídiques augmenten de proporció i les derivades del tiofè disminueixen quan creix el rang del carbó¹⁴. El contingut en nitrogen és pràcticament constant en tots els carbons, no es nota cap

influència del rang del carbó sobre aquest contingut, i el seu valor està comprès entre un 1,2 i un 1,8%¹⁴. La forma més freqüent en la que es troba és pirròlica o piridínica.

Tenint en compte tota la informació disponible, s'han proposat diferents esquemes de l'estructura del carbó, com per exemple les de les figures II.4, II.5, II.6 i II.7 corresponents als models de Given¹⁹ (1960), Solomon²⁰ (1981), Shinn²¹ (1984) i Charcosset¹³ (1984).

1.3 CARACTERITZACIÓ DELS CARBONS.

Existeixen diverses propietats dels carbons que són utilitzades normalment per a la seva caracterització². Quatre de elles s'obtenen en escalfar el carbó, i s'engloben sota el nom d'anàlisi immediata. Els paràmetres inclosos en aquesta anàlisi són la humitat, la matèria volàtil, el carboni fix i les cendres. Aquestes anàlisis es fan per mitjà d'estàndars fixats en diferents normes internacionals²²⁻²⁴. El fet de portar aigua és una constant en tots els carbons. La quantitat és molt variable, i depèn del rang del carbó. Així un lignit pot contenir fins i tot un 45% d'aigua. Aquesta quantitat és molt important a l'hora de transportar el carbó, i sobretot a l'hora de cremar-lo. La matèria volàtil és la matèria que s'elimina en escalfar el carbó, prèvia deshumidificació total. Aquesta matèria està normalment composta bàsicament per gasos com l'hidrogen, el monòxid de carboni, el metà, el diòxid de carboni, altres hidrocarburs lleugers i el vapor d'aigua residual. Aquesta matèria pot tenir una procedència tant orgànica com inorgànica, provenint de la descomposició tèrmica de la matèria mineral inherent al carbó²⁵. La matèria volàtil dels carbons augmenta en disminuir el seu rang. El terme carboni fix s'aplica a la pèrdua de pes produïda en cremar el carbó desprovist de la seva matèria volàtil, en conseqüència els termes de carboni fix i matèria volàtil són complementaris. Com quedava reflectit en la constitució del carbó, la part mineral queda englobada en les cendres, residu de la combustió total del carbó. No existeix una relació entre les cendres i el rang del carbó, malgrat que molt sovint augmenta amb el rang, i presenta una gran dependència del jaciment d'origen. Els components principals de les cendres són els òxids de sílice, d'alumini, de ferro i de calci. L'anàlisi elemental reflecteix la composició percentual dels elements bàsics que constitueixen el carbó com el carboni, l'hidrogen, el nitrogen, el sofre i l'oxigen. Els quatre primers es poden quantificar per separat, però

l'oxigen ha de fer-se per diferència. El sofre pot aparèixer sota forma de sofre orgànic, sulfur o sofre pirític i sulfat. Es poden quantificar les quatre formes per separat be que normalment, no més es dona el sofre total. El poder calorífic és un altre paràmetre important. Es defineix com l'energia química acumulada en el carbó. Pot calcular-se directament o mitjançant correlacions basades en altres paràmetres². Existeixen més propietats, però en no utilitzar-les en aquest treball, no s'ha considerat útil anomenar-les ni descriure-les.

1.4 PROCESSOS DE TRANSFORMACIÓ DEL CARBÓ.

Les primers passes amb èxit per obtenir líquids derivats del carbó es deuen a Berhtelot²⁶. Mesclant carbó amb un àcid consegueix un 60% de conversió en hidrocarburs líquids, principalment saturats. Posteriorment es van utilitzar catalitzadors metàl·lics i una severitat major dels processos, juntament amb l'ús de pressions més altes²⁷⁻²⁹. L'home que realment donà una gran empenta a la producció de combustibles líquids sintètics fou Bergius, aplicant les noves tècniques a la hidrolíquèfacció del carbó per obtenir petroli sintètic. Els seus treballs es van portar a terme a Alemanya, país amb un gran desenvolupament industrial, però que no disposava de jaciments petrolífers propis. Al 1933, Bergius va inscriure la primera patent sobre hidrogenació de carbó a alta pressió³⁰. En aquella època també es va desenvolupar una nova tècnica per a obtenir hidrocarburs a partir de la gasificació del carbó: la síntesi Fisher-Tropsch³¹. Posteriorment, utilitzant una extracció amb solvents, es posa a punt el procés PottBroche³². Durant aquest anys Bergius intenta millorar les condicions per a obtenir rendiments cada vegada més alts, econòmicament rendibles. Al 1927, entra en funcionament la primera planta industrial d'hidrogenació de carbó³³. Al 1931, la producció era de 2,5 milions de barrils per any, en plena II Guerra Mundial, havien 20 plantes produint 25 milions de barrils, de les quals gairebé 17 eren de combustible per a la maquinària de guerra alemanya (aviació, panzers, etc...). A Alemanya es van produir 128 milions de barrils de combustibles sintètics durant el període 1938-1945. Després de la conferència de Postdam³⁴, es van a desmantellar totes les plantes per a reconvertir-les progressivament en refineries de petroli. Gran Bretanya va tenir també una planta de combustibles líquids sintètics amb una producció aproximada de 150.000 tones a l'any³⁵, però no va ser mai rendible

econòmicament. França i els E.U.A. també es van llançar, en les tentatives d'obtenir líquids sintètics, però el descobriment de nous macrojaciments de petroli els van fer econòmicament inviables. Fora d'Alemanya solament Sudàfrica té una política d'obtenció de petroli sintètic. Actualment, tenen una producció que està al voltant dels 100.000 barrils diaris, el procés utilitzat és una evolució del Fisher-Tropsch. Des de la crisi del petroli de 1973, ha renaixut l'interès en la transformació del carbó, aprofitant els avenços tecnològics i en l'àrea de la catàlisi.

L'objectiu principal en els processos de transformació del carbó en productes líquids és l'augment de la relació molar H/C. En la Figura II.8 es mostren les relacions H/C per a diferents carbons i carburants per a motors. Es pot comprovar que per als primers està en voltant de 0.8, mentre que per als últims és de 2. L'augment d'aquesta relació pot fer-se per dues vies, la primera consisteix en afegir hidrogen, la segona en treure carboni, tal com recull la Taula II.3. Les quatre vies principals per a produir productes líquids a partir del carbó són: la piròlisi o carbonització; la liqüefacció indirecta o gasificació; la solvolisi o extracció amb solvents i la liqüefacció directa o hidrolíquifacció. En la Figura II.9 es presenta un esquema d'aquestes vies.

La piròlisi és un tractament tèrmic sever en absència d'oxigen. El producte principal és el coc metal·lúrgic, i com a subproductes gasos i líquids de relació H/C més elevada. Aquests productes poden ser més endavant tractats per a millorar les seves característiques i obtenir així, per exemple, gas ciutat. De totes formes aquest procediment no és escaient per a l'obtenció de carburants. La gasificació del carbó representa la destrucció completa de l'estructura del carbó mitjançant un escalfament amb vapor d'aigua per a obtenir una mescla gasosa anomenada gas de síntesi, compost essencialment per hidrogen i òxid de carboni. Aquesta mescla sotmesa després a diferents síntesis pot produir una àmplia varietat de compostos orgànics. S'han desenvolupat un gran nombre de processos per a obtenir hidrocarburs a partir del gas de síntesi. En la Figura II.10 es mostra un esquema bàsic del procés de gasificació. El primer procés en el temps fou la síntesi Fischer-Tropsch³⁶ que produïa hidrocarburs lleugers. Una altra tècnica és la metanació, utilitzada per a obtenir gas natural sintètic. La síntesi de metanol seguida del procés MOBIL produeix gasolina³⁷, si la segona etapa és la síntesi KolbelEngelhardt³⁸ s'obté un ampli ventall de hidrocarburs líquids i compostos oxigenats.

La liqüefacció indirecta és l'únic procés implantat a escala industrial, (exemple abans citat del cas de Sudàfrica). Aquests processos tenen amplis avantatges, com són la possibilitat de tractar qualsevol tipus de carbó, no tenir que eliminar els heteroàtoms dels productes finals ja que estan en fase gasosa i, a més, permet conjuntar la liqüefacció indirecta amb tota una sèrie de síntesis per a obtenir diversos productes i matèries primeres. L'únic inconvenient és una eficàcia molt baixa donades les nombroses etapes involucrades.

La liqüefacció directa es caracteritza per l'addició directa d'hidrogen a l'estructura del carbó. Es pot realitzar el procés amb o sense catalitzador, sent en el primer cas un procés denominat d'extracció amb solvent o dissolució del carbó², necessitant posteriorment una hidrogenació dels productes. En la liqüefacció del carbó, el carbó és barrejat amb un oli pesant per a que pugui dissoldre els fragments resultant del tractament tèrmic, i aquests fragments ser després estabilitzats amb l'hidrogen cedit pel solvent, o bé pel propi carbó per mitjà d'una reorganització interna. En atmosfera d'hidrogen, aquest pot afegir-se directament al carbó, o rehidrogenar el solvent. El fet d'afegir un catalitzador afavoreix les reaccions de transferència d'hidrogen, i evita la formació de coc. Aquests processos tenen lloc a temperatures superiors a la del reblaniment del carbó, i inferiors a la de carbonització, per així evitar la formació de coc. Els processos actuals d'hidrogenació directa deriven dels processos Bergius (hidroliqüefacció directa catalítica en un dissolvent, amb elevades temperatures i pressions), i PottBroche (extracció amb un oli de reciclatge seguit d'una hidrogenació). Es pot veure un esquema general del procediment en la Figura II.11. Els processos semiindustrials més importants entre d'altres són: Solvent Refined Coal (SRC I i SRC II); Exxon Donnor Solvent (EDS); H-Coal; National Coal Board (NCB); Two-Stage Liquefaction (TSL); Ruhrkhole-AG i Chevron Coal liquefaction Process (CCLP). En la Taula II.4 apareixen les característiques d'aquests processos. Aquesta liqüefacció és més eficient tant estequiomètricament com termodinàmicament com es demostra en la Taula II.5, però està menys desenvolupada que la indirecta, i cal destacar que no existeix cap planta de liqüefacció directa en servei. Descripcions més detallades dels diferents procediments de conversió del carbó es poden obtenir en la bibliografia^{2, 39-49} així com nombrosos estudis comparatius de les diferents tècniques⁵⁰⁻⁵⁶.

2. EL PETROLI: UNA HISTÒRIA DEL PRESENT.

El petroli és un dels protagonistes de la nostra civilització. Gràcies a ell, hem pogut tenir un desenvolupament extraordinari en el nostre segle. Si el carbó va permetre l'acceleració del creixement tecnològic, el petroli ens ha permès fins i tot caminar pel damunt de la lluna. No es pot imaginar la nostra civilització sense cotxes, avions, plàstics, carreteres o cues les vigílies d'un augment del preu de la benzina, etc... Per a la nostra civilització el petroli és un producte bàsic sense el qual no seria possible la societat actual. No es pot oblidar com el món occidental va tremolar durant les crisis del petroli, i més recentment durant la guerra pels pous de petroli a Kuwait. La nostra generació encara pot aprofitar-se del petroli, i la següent també, però, el petroli ja no serà mai més el salvador de les nostres economies.

2.1 HISTÒRIA DE L'OR NEGRE.

El petroli en general, és un oli natural oleós, d'olor característic, d'un color que va des d'el groc fosc fins al negre i, sobretot, molt inflamable. El petroli està compost fonamentalment per hidrocarburs i té una densitat molt variable compresa entre un 0.80 i un 0.95 g/cm³.

El petroli és conegut des de fa molt temps. Hi ha indicis de que les societats neolítiques i paleolítiques van utilitzar brea en les construccions de les seves vivendes. Els egipcis l'utilitzaven per a conservar les seves mòmies. Els japonesos empraven oli de pedra per a la seva il.luminació ja fa d'això 2000 anys. Els xinesos van fer exploracions i perforacions per tal de trobar petroli a l'any 221 a.c.. Herodoto descriu que els otomans el van utilitzar per a l'enllumenat de les seves ciutats. Malgrat tot, l'aparició del petroli com a font d'energia és relativament recent. Les primeres explotacions comercials com a substitut del carbó es van fer a Rumania al 1857, i als Estats Units on, el Coronel Drake (E.L.Drake), al 1859 va perforar un pou de 21 m de fondària, a la localitat de Titusville a Pennsylvania. Aquest pou va tenir una producció de 20 barrils de petroli diaris. És en aquest últim país on es va començar la producció de petroli a molt gran escala. L'aparició del motor d'explosió, i la I Guerra Mundial van fer que la producció es multipliqués per cent entre el 1860 i el 1920. La producció es va doblar des de l'any 1926 fins el 1937, i entre el 1937 i el 1951, sobretot produït degut la II Guerra Mundial, es va produir la

mateixa quantitat que en tots els anys precedents. Al 1966 es va a duplicar una altra vegada la producció del 1956. Durant la dècada dels setanta el creixement es va relentitzar considerablement, per a estabilitzar-se completament en la dècada dels vuitanta, amb una producció que es manté al voltant de 20.000 milions de barrils anuals.

2.2 CONSTITUCIÓ I FORMACIÓ.

Les propietats físiques i la composició química del petroli varien considerablement segons la seva procedència. El petroli està compost majoritàriament per hidrocarburs; la proporció d'aquests composts està compresa dins de l'interval 50-98%. Normalment el nombre de carbonis continguts en els hidrocarburs oscil·la entre un i cinquanta. Per a fer-se una idea de la complexitat de la composició del petroli, no més cal dir que amb 25 àtoms es poden formar 36 milions de configuracions diferents. Malgrat que dins de la seva composició no hi siguin totes, s'han pogut comptabilitzar i identificar alguns milers. La resta de composts que entren dins de la seva composició són fonamentalment matèries orgàniques constituïdes per heteroàtoms de oxigen, sofre i nitrogen. Es troben també traces de composts organo-metàl·lics d'alt pes molecular (níquel, vanadi i ferro). Els derivats del sofre més importants continguts en el petroli són: els mercaptans; els disulfurs i els composts aromàtics. El nitrogen forma predominantment piridines, pirrols, quinoleïnes, indols i carbazols, mentre que l'oxigen es troba principalment sota la forma d'àcids caboxílics, aldehids, fenols i èters, que confereixen al petroli una certa acidesa. També es pot assenyalar que la major part dels petrolis contenen certa quantitat d'aigua, aquesta quantitat està compresa entre el 0.1 i 0.8% del volum. En la Taula II.6 es poden veure els marges de percentatge de cadascun dels heteroàtoms que entren en la composició del petroli.

L'origen del petroli ha estat motiu de nombroses controvèrsies. En l'actualitat s'admet que el petroli té un origen orgànic. Qualsevol organisme marí, animal o vegetal, pot contribuir a la formació de petroli, però el material petrolífer per excel·lència són les algues marines, el plancton, les diatomees, etc... Aquests microorganismes, en morir s'acumulen en el fons dels oceans i són enterrats pels sediments marins, començant així els mecanismes de transformació. Aquesta es realitza sota condicions reductores ja que en cas contrari, en condicions oxidants, la

matèria orgànica es descomposaria en diòxid de carboni i aigua. El resultat d'aquesta transformació, realitzada per bacteries anaeròbies, és un fang molt fosc anomenat sapropel. El sapropel està considerat com la substància mare del petroli. Les condicions necessàries per a que es formi el sapropel (medi reductor, bacteries, etc...) es troba principalment en les conques marines o en llacs salabrosos amb aigües quietes. El pas del sapropel a petroli és molt complex, i en ell intervenen processos bioquímics i físics. Una part de la matèria orgànica és oxidada passant a diòxid de carboni, i l'altra és reduïda, originant hidrocarburs. En realitat aquest esquema és molt més complex. En un primer lloc s'originen àcids grassos, que més tard, per reaccions d'escissió, condensació, ciclació i deshidratació, formen molècules d'hidrocarburs. En totes aquestes reaccions tenen un gran paper les argiles, ja que gràcies al seu poder absorbent, posen en contacte molècules rares, efectuant així una funció de catàlisi. La formació del petroli és un procés molt llarg. El sediment on es forma el petroli és denomina roca mare, que una vegada format, emigra, i es diposita en les denominades roques magatzem. El petroli es troba normalment en roques sedimentàries, i en molt poques ocasions s'ha desplaçat cap a roques ígnees adjacents. Els jaciments actuals es troben en sorres, arenisques, calisses i dolomites poroses. Aquests jaciments es troben a profunditats variables, recoberts per estrats impermeables que impedeixen la fluïdesa dels olis a la superfície. El petroli es troba a la natura associat amb gas natural i aigua salina, formant capes ben diferenciades. En la Figura II.12 es pot veure un jaciment de petroli amb les seves diferents capes. Quan es perfora la capa del cru, aquest és impulsat a la superfície per la pressió exercida pel gas natural. En els jaciments on la major part del petroli ja ha estat tret, la pressió del gas és insuficient per a fer pujar el petroli i es té com recurs la utilització de sistemes E.O.R. (Enhanced Oil Recovery), que consisteix en bombejar aigua o gas dins del pou per augmentar la pressió i poder recuperar el petroli restant.

2.3 TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ DELS CRUS.

Donada la complexitat dels petrolis deguda als milers d'hidrocarburs de que estan constituïts, s'han posat a punt diverses tècniques per a intentar caracteritzar i classificar els crus de petroli segons la seva composició. Fer un anàlisi quantitatiu de cadascun dels components és una tasca

impossible i a més innecessària; per aixó és preferible caracteritzar fraccions del petroli de característiques determinades.

La unitat de mesura més utilitzada en la producció de petroli és el barril (bbl). Malgrat que no existeix una equivalència exacta entre el barril i el pes, degut a la densitat variable dels petrolis, es considera que una tona conté entre 7 i 8 barrils de petroli. De la mateixa manera, la capacitat de tractament d'una refineria es mesura en barrils per dia, o en tones per any. S'ha establert una equivalència entre les dues mesures segons la qual 1 bbl /dia equival a 50 t/any.

La densitat dels crus es mesura en graus API, índex que està relacionat amb la densitat real segon l'expressió:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15^{\circ}\text{C}}} - 131,5$$

La gran majoria dels crus tenen una densitat compresa entre els 20 i 40° API (0,934-0,825 g/cm³). Segons aquesta densitat, els crus poden ser classificats en lleugers, mitjos o pesants. Els crus preferits per a refinar són els de baixa densitat, és a dir d'alt índex API.

Un camí possible per a classificar els crus és atenent el tipus d'hidrocarburs majoritaris que entren en la seva composició. En general, l'ordre decreixent correspon a l'ordre: parafines, naftens o cicloparafines i aromàtics. Aquesta caracterització permet classificar els petrolis com a parafínic, naftènic o aromàtic segons la fracció majoritària que predomina.

Com ja s'ha referit anteriorment, caracteritzar completament el cru no té cap utilitat, en el seu lloc, s'utilitzen diverses tècniques de destil.lació per a obtenir el rendiment dels productes en diferents fraccions. Aquestes tècniques són la base de dades per a càlculs posteriors. S'apliquen tres tipus de corbes de destil.lació: TBP, ASTM i Flash.

La destil.lació TBP (True Boiling Point) normalment s'aplica sobre mostres de cru. Consisteix en una destil.lació discontinua que s'efectua amb un destil.lador amb una gran capacitat de fraccionament. La selectivitat és tan alta que permet recollir en cap de columna fraccions quasi pures amb un marge molt estret dels punts d'ebullició. Els resultats es presenten en un gràfic on les abscisses corresponen al percentatge de destil.lat recollit i les ordenades a la temperatura d'ebullició mitjana de

cada tall. En la Figura II.13 es mostren les corbes equivalents d'una mescla amb sis composts. Els esglaons indiquen el que seria un fraccionament perfecte, inviable a la pràctica, i la corba discontinua mostra un fraccionament menys perfecte que el que s'obté amb una corba TBP. Quan més petits es facin els talls, millor serà la separació.

La destil·lació ASTM (American Society for Testing of Materials) és molt ràpida, i s'aplica per tal de conèixer el funcionament de les columnes de destil·lació a les refineries. Consisteix en una destil·lació discontinua sense plats, ni reflux. S'apunten les temperatures del vapor en recollir-se percentatges del volum destil·lat, normalment cada 5%. Es representa de la mateixa manera que la TBP, anotant el percentatge en pèrdues (gasos no condensables), i en residu (components no destil·lables). Les destil·lacions ASTM estan recollides per a cada tipus de fracció en normes estàndard internacionals.

La destil·lació Flash o EFV (Equilibrium Flash Vaporization) representa el percentatge de vaporitzat a la temperatura corresponent, quan el vapor i el líquid assoleixen l'equilibri a una pressió determinada. El punt inicial de la corba correspon al 0% de volum vaporitzat o al punt de bombolla, i el punt final correspon al 100% de vaporitzat o punt de rosada. La corba Flash és molt més laboriosa d'obtenir, consumeix molt temps, i els resultats obtinguts amb diferents aparells són poc reproduïbles.

Els tres tipus de corbes no són independents, existeixen correlacions per a passar d'una a l'altra. En la Figura II.14 es poden observar i comparar les tres corbes obtingudes a partir de la mateixa fracció.

Un altre mètode de caracterització s'obté utilitzant el factor K_{UOP} , que relaciona la temperatura d'ebullició amb la densitat, per mitjà de la fórmula:

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T_{ebull.}}}{d_{15^{\circ}C}}$$

La naturalesa química dels hidrocarburs queda reflectida pel valor numèric de la constant. En la Figura II.15 es poden veure els valors de les constants i les seves corresponents fraccions. En una fracció de petroli s'utilitza la temperatura d'ebullició mitjana estadística (MABP: Mean

Average Boiling Point). El valor de K_{UOP} dona una idea dels compostos majoritaris presents dins de la fracció.

Un altre paràmetre molt important és el percentatge de sofre en els crus, ja que afecta a la corrosió, emmetzina els catalitzadors i produeix uns alts graus de contaminació.

2.4 EL REFINATGE.

En un principi s'utilitzaven els crus directament com a combustibles, però avui en dia, pràcticament sense excepció, els crus es refinen per a obtenir diversos tipus de combustibles tals com gasos liquats, gasolines, carburants de reactors, gasolis, fuel-olis, un ampli ventall de lubricants i greixos, diferents tipus d'asfalts i matèries primeres per a la indústria petroquímica. Aquests composts es poden veure en la Taula II.7, on es pot observar també les temperatures dels diferents punts de tall. El procés de refinatge té per objectiu prioritari separar les fraccions que bullen a diferents intervals de temperatura. El procés es porta a terme en una refinaria. Un esquema d'un procés de refinatge es pot veure en la Figura II.16.

El procés generalment seguit en les refineries té quatre etapes. La primera consisteix en l'eliminació de les impureses, que consisteix en l'eliminació de l'aigua salada emulsionada dins del cru, o sota forma de gotetes, mitjançant un escalfament, dilució de les sals amb aigua pura i una posterior sedimentació durant un cert temps en dipòsits de decantació.

En el second pas s'efecta una destil·lació fraccionada, també enomenada "topping", on es realitza la separació dels diverses fraccions del petroli, atenent diferents rangs d'ebullició dels components. Aquesta operació es porta a terme en una columna de fraccionament o columna atmosfèrica ja que opera a pressió atmosfèrica. En la Taula II.8 es presenten les diferents fraccions obtingudes amb aquest procés. El residu atmosfèric és posteriorment destil·lat en una columna que opera a pressió subatmosfèrica d'uns pocs mm de columna d'aigua. En ella s'obtenen noves fraccions que es detallen en la Taula II.9.

El següent pas consisteix en una transformació dels hidrocarburs pesants en lleugers, ja que la demanda d'aquests últims sempre és creixent. D'altra banda, aquests productes són molt més valuosos i tenen un preu de

venda molt més elevat, com es pot apreciar en la Taula II.10. Existeixen dos tipus de transformacions. La primera, "hydroskimming", consisteix en un reformat catalític de les naftes, per a obtenir nafta reformada (adecuada per a la formulació de les gasolines), gasos i hidrogen. La producció d'hidrogen és molt interessant ja que permet la instal·lació de desulfuradores (procés catalític d'hidrodesulfuració que permet l'obtenció de gasolis comercials), el percentatge de sofre eliminat pot arribar fins a un 90%. El segon tipus de transformacions actua sobre els residus pesants de la columna de buit, o residu de buit, i el gasoli de buit. Existeixen dues maneres de reduir la viscositat dels residus pesants. La primera és eliminant àtoms de carboni i la segona afegint hidrogen a les estructures per a obtenir molècules més lleugeres. En el passat les indústries preferien el mètode d'eliminació de carboni per a tractar els residus pesants, en part degut a que era menys costós que les vies d'addició d'hidrogen. Els processos d'eliminació de carboni van ser durant molt anys, els únics que existien, per aixó tenien una ampla acceptació. Els processos poden actuar amb catalitzador o no.

Els processos per a l'eliminació de carboni més importants són: RFCC (Resid Fluid Catalytic Cracking), Visbreaking i Delayed Coking. El RFCC era originalment un procés per a convertir els residus i maximitzar la producció de gasolines, denominat HOC (Heavy Oil Cracking). Quan el procés va tenir una més àmplia difusió es va canviar el nom encertadament. El Visbreaking és un procés de craqueig tèrmic relativament poc sever destinat a reduir la viscositat del residu de buit. La conversió en gasolines i olis lleugers està normalment per sota del 10%. El gasoli produït pot servir d'alimentació a les línies de FCC. Ja que el Visbreaking està limitat en la seva severitat, la reducció de residus pesants és més petita que amb d'altres processos. El Coking minimitza la producció de fuelolis pesants produïts per un procés menys sever com és el Cracking. El procés s'utilitza per a un pretractament dels residus de buit destinats a l'alimentació de les línies de FCC. Un dels productes més significatius és el coc de petroli. Aquest procés és molt econòmic i té una gran acceptació.

Els processos d'addició d'hidrogen s'han desenvolupat més en els últims anys. El procés d'hidrodesulfuració sobre llit fix s'utilitza com a primera etapa. Els processos d'hidrocracking es realitzen sota atmosfera d'hidrogen amb la presència d'un catalitzador i utilitzen com alimentació el gasoli de buit. En el cas de que l'alimentació sigui un residu de buit, el

tractament porta el nom d'hidrotractament. Una altra possibilitat són els processos de fabricació d'olis lubricants. Amb aquests processos s'aconsegueixen productes lleugers i per tant, permet disminuir la viscositat de la fracció no convertida. En la Taula II.11 es poden veure les característiques d'aquests processos junt amb els productes obtinguts.

L'última etapa consisteix en una purificació dels productes que es pot fer tant químicament com físicament. Les primeres utilitzen processos de reaccions químiques, i els segons es basen en extraccions per mitjà de solvents orgànics adequats.

En la bibliografia⁵⁷⁻⁵⁹, apareixen publicacions on estàn descrits d'una manera molt més precisa aquests processos. Actualment els processos catalítics són els més atractius, sobretot a l'hora de trobar nous catalitzadors^{60,61}. De totes formes el procés de visbreaking continua sent molt estudiat, tant en el laboratori, com a nivell industrial⁶²⁻⁶⁶.

Taula II.1 Macerals pel sistema de Stopes.

Maceral	Components
Vitrinita	Colinita, Telinita
Exinita	Esporinita, Cutinita, Alginita, Resinita
Inertinita	Micronita, Fusinita, Semifusinita, Esclerotinita

Taula II.2 Anàlisi elemental i poder calorífic de diferents carbons.

Rang del carbó	Turba	Lignit	Bituminós	Antracita
Carboni	45-60	60-75	75-92	92-95
Hidrogen	6.8-3.5	5.5-4.5	5.6-4.0	4.0-2.9
Oxigen	45-20	35-17	20-30	3-2
Nitrogen	0.75-3.0	0.75-2.1	0.75-2.0	0.50-3.5
Humitat	90-70	50-30	20-1.0	1.5-3.5
Matèria volàtil	75-45	60-45	50-11	10-3.5
Poder calorífic	17.5-22.0	28.0-30.5	29.2-37.2	35.9-37.2

Totes les dades representen % en pes, excepte per al poder calorífic que es dona en MJ/kg

Taula II.3 Reaccions de modificació de la relació H/C.

Tipus de reacció	Exemples
Reorganització simple $CH_a \text{ -----} > CH_b + C$	Si $b > a$: cracking catalític, coking
Hidrogenació directa d'hidrocarburs $CH_a \pm dH \text{ -----} > CH_b$	Si $b > a$: hidrocracking, hidrogenació Si $a > b$: reforming, deshidrogenació
Hidrogenació directa de carboni $C + dH \text{ -----} > CH_d$	Metanació de carboni pur
Reacció de síntesi $CO + (2+y)H \text{ -----} > CH_y + H_2O$	Fischer-Tropsch, metanació

Taula II.4 Condicions d'operació per a diferents processos de líquefacció directa de carbó.

Procés	T(°C)	P(MPa)	H ₂	Catalitzador
SRC-II	420-460	14	Sí	No
EDS	430-470	14	Sí	No
H-Coal	425	20	Sí	Sí
NCB	360-450	10-20	Sí	Sí
TSL (Lummus)	420-450	11	Sí	Sí
Ruhrkohle AG	470	25-30	Sí	Sí
Chevron	425	8-18	Sí	Sí

Taula II.5 Rendiment comparat entre liqüefacció indirecta i directa.

Tipus de carbó	kg líquids sintètics/kg carbó processat	
	Fischer-Tropsch	Bergius
Antracita	0.354	--
Bituminós	0.312	0.370
Subbituminós	0.248	0.306
Lignit	0.196	0.241

Taula II.6 Anàlisi elemental característic d'un petroli.

Element	Percentatge
Carboni	83 - 87
Hidrogen	11 - 15
Sòfre	0.1 - 6
Oxigen	0 - 0.5
Nitrogen	0 - 0.7
Metalls	0 - 0.1

Taula II.7 Productes derivats del petroli.

Fracció	Producte	Interval d'ebullició (°C)
Gasosa	LPG	< 25
Lleugera	Gasolina	25-200
	Naftes	100-250
	Querosè	175-300
	Petroli de calefacció	200-315
Mitjana	Gas-oil	250-400
	Diesel-oil	200-350
	Fuel-oil	300-425
Pesant	Olis lubricants	300-550
	Parafines	350-550
Residual	Olis lubricants	500-600
	Asfalts i residus	> 550
Sòlida	Coc de petroli	no destil.la

Taula II.8 Fraccions del petroli obtingudes de les unitats de destil.lació atmosfèrica.

Fracció	Interval d'ebullició (°C)
Gasos líquuats	< 27
Nafta lleugera	27 - 77
Nafta pesant	77 - 182
Querosè	182 - 216
Diesel-oil	216 - 299
Gas-oil atmosfèric	299 - 360
Residu atmosfèric	> 360

Taula II.9 Fraccions del petroli obtingudes de les unitats de destil.lació de buit.

Fracció	Interval d'ebullició (°C)
Gas-oil lleuger de buit	360 - 427
Gas-oil pesant de buit	427 - 538
Residu de buit	> 538

Taula II.10 Relació entre el preu refinaria en referència al preu del cru per a diferents derivats del petroli.

Producte	Gasolina	Diesel-oil	Gas-oil	Fuel-oil
Raó	1.47	1.34	1.23	0.71

Taula II.11 Processos de tractament dels residu de petroli.

Procés	T(°C)	Catalitz.	H₂	Productes
Cracking catalític	370-500	Sí	No	Olefines lleugeres, gasolines i destil.lats mitjans
Hidrotractament	400-450	Sí	Sí	Nafta, destil.lats mitjans, gas-oil i fuel-oil
Visbreaking	430-480	No	No	Fuel-oil, quelcom de destil.lats mitjans i lleugers
Coking	480-510	No	No	Coc de petroli, fuel-oil, nafta, fuel-gas, LPG.
Elaboració d'asfalts	260-280	No	No	Diversos tipus d'asfalts

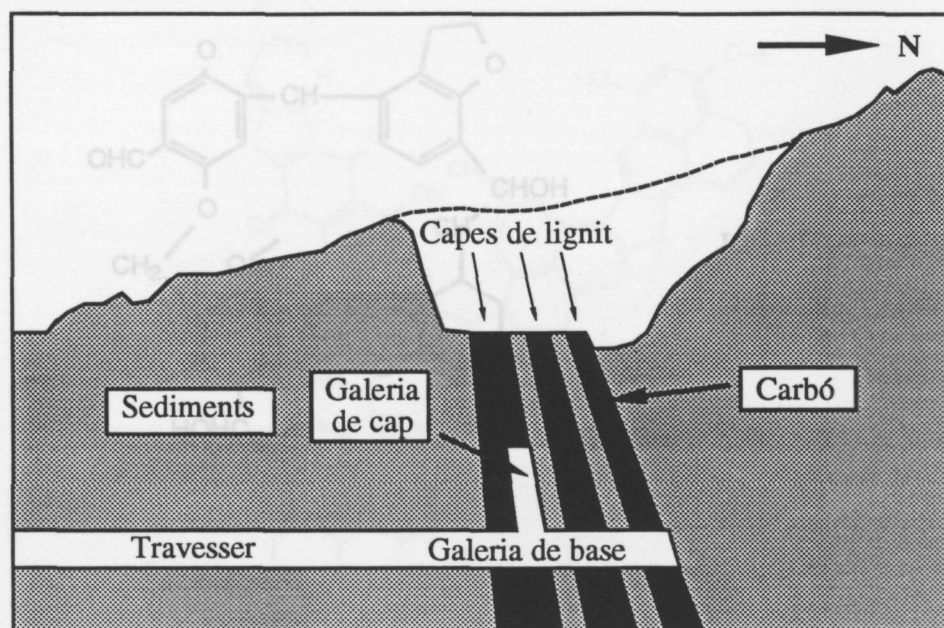


Figura II.1 Esquema d'una explotació carbonífera a Saldes (Berguedà).

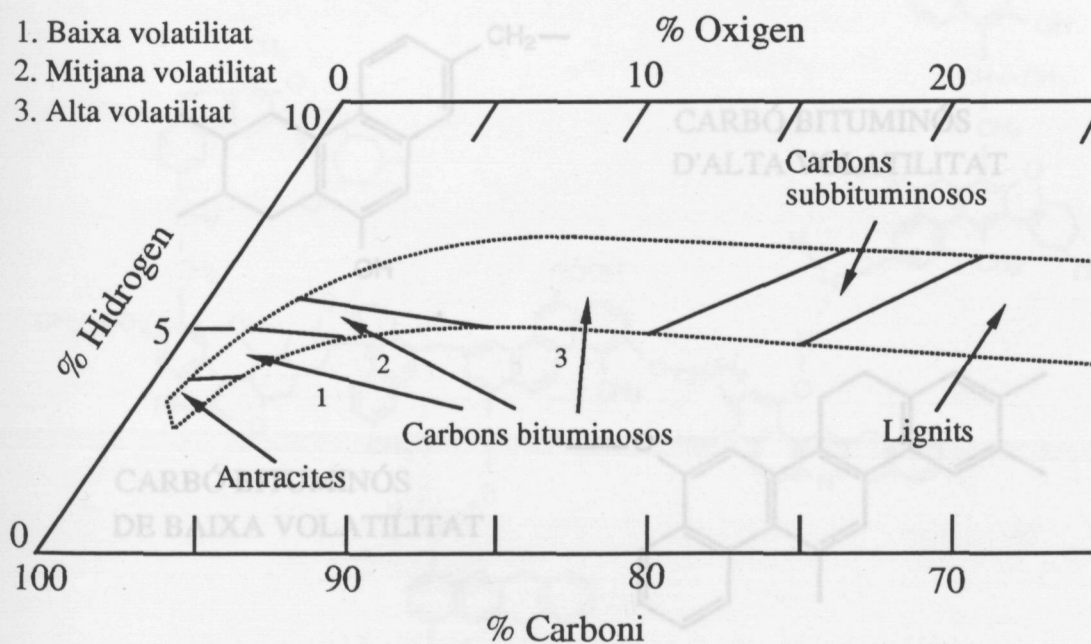


Figura II.2 Diagrama triangular de classificació de carbons segons la composició elemental.

Figura II.3 Influència del rang en l'estructura química del carbó.

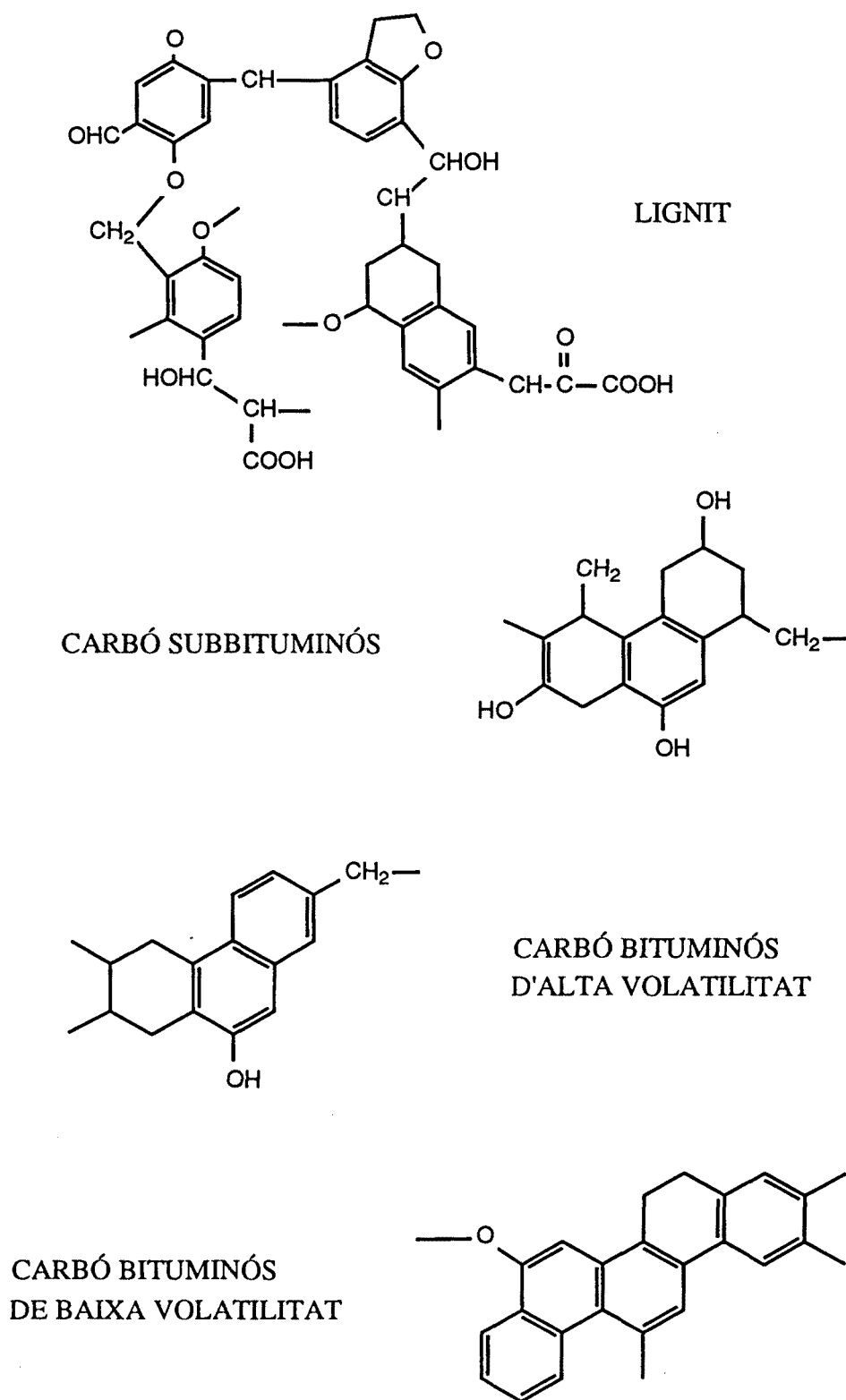


Figura II.3 Influència del rang en l'estructura química del carbó.

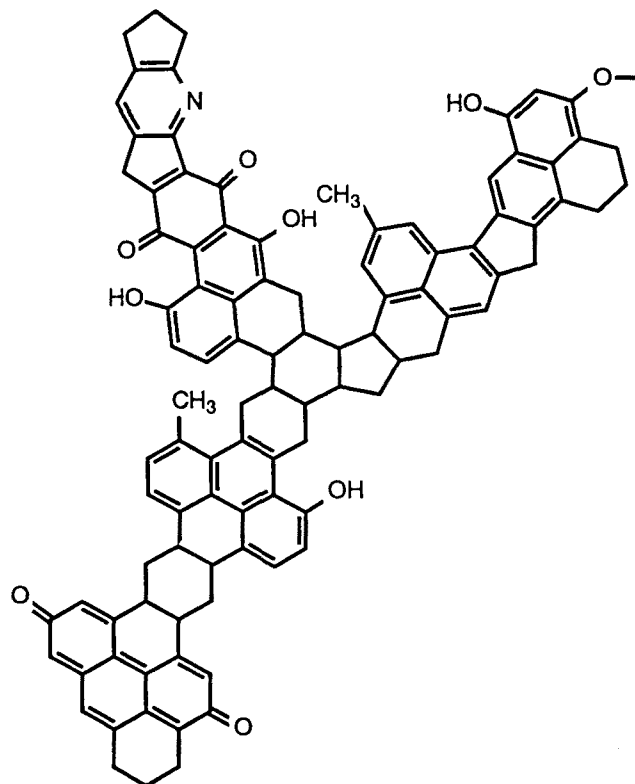


Figura II.4 Model de carbó proposat per Given (1960).

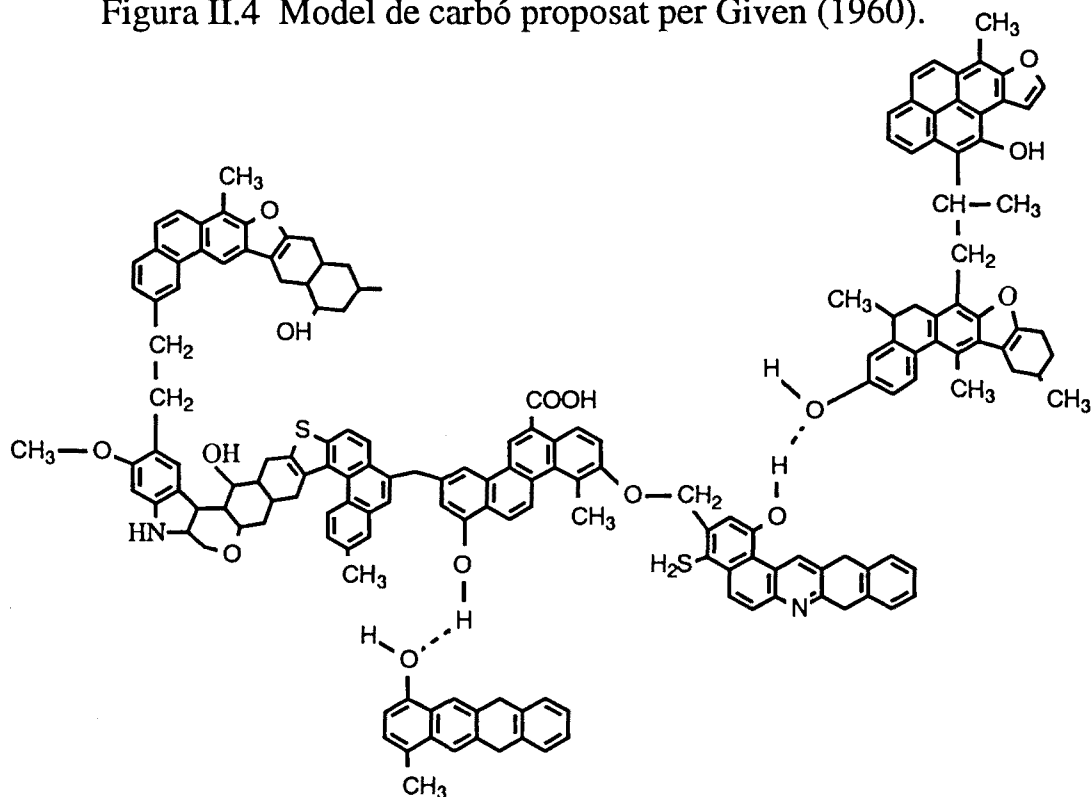


Figura II.5 Model de carbó proposat per Solomon (1981).

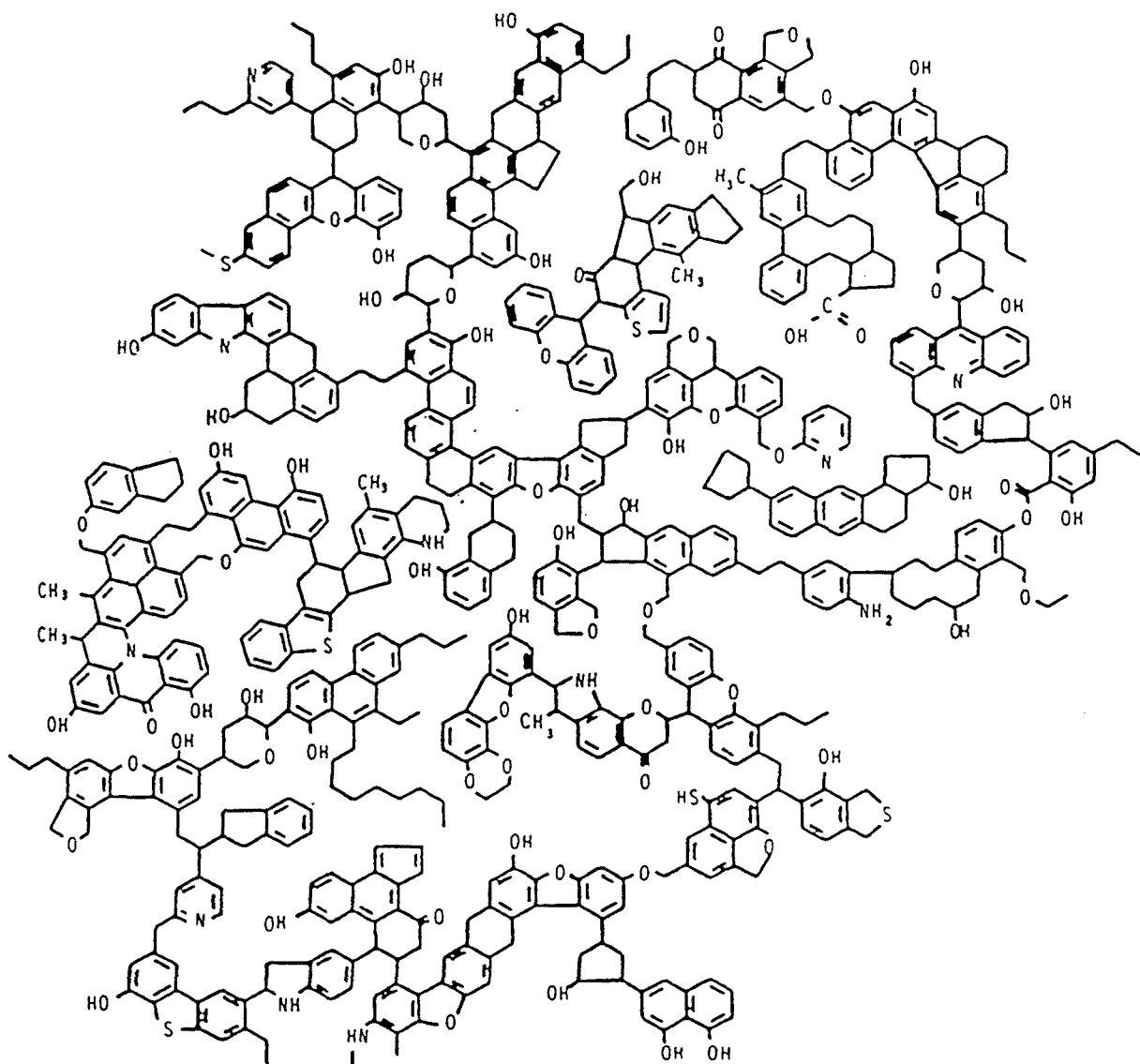


Figura II.6 Model de carbó proposat per Shinn (1984).

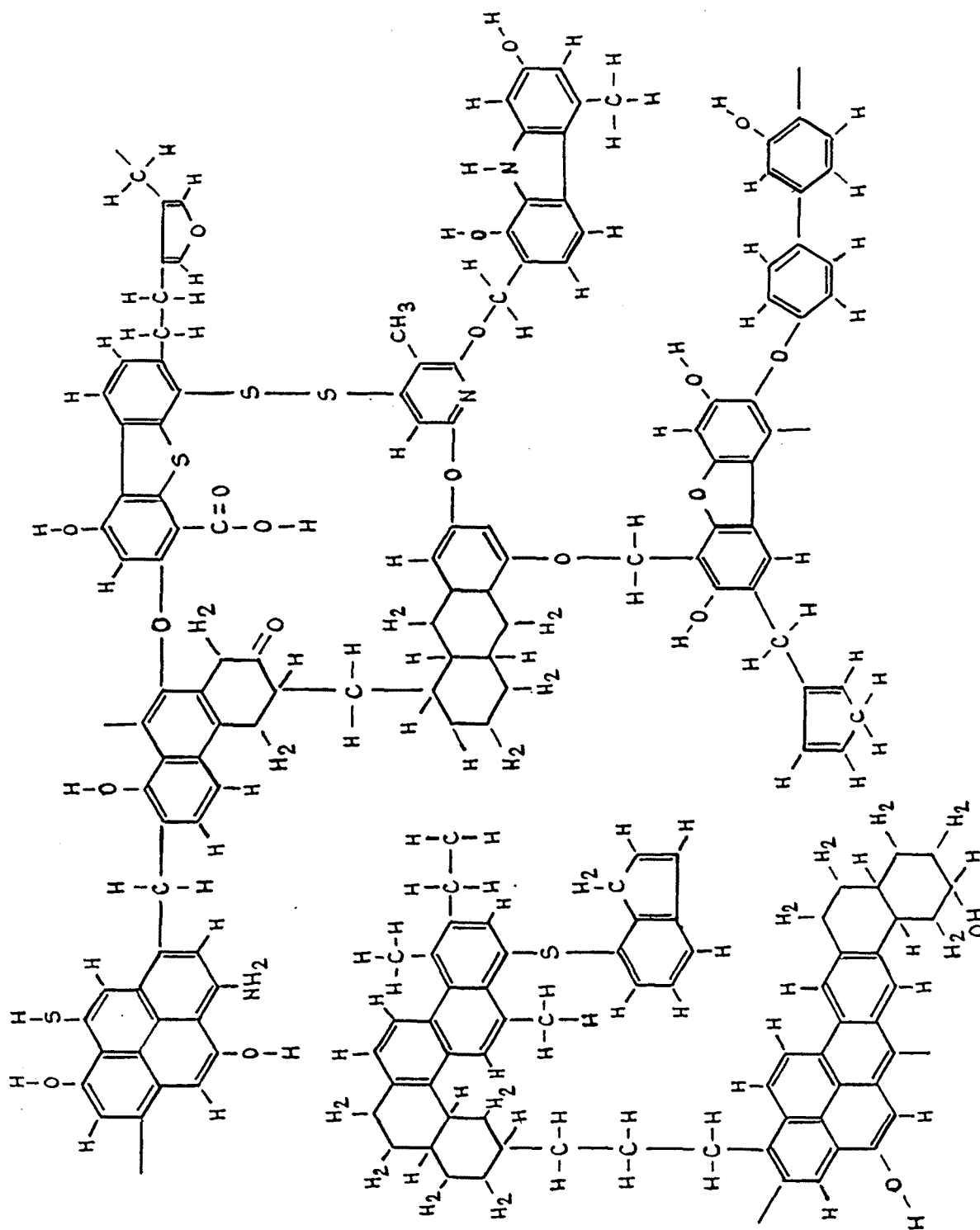


Figura II.7 Model de carbó proposat per Charcosset (1984).

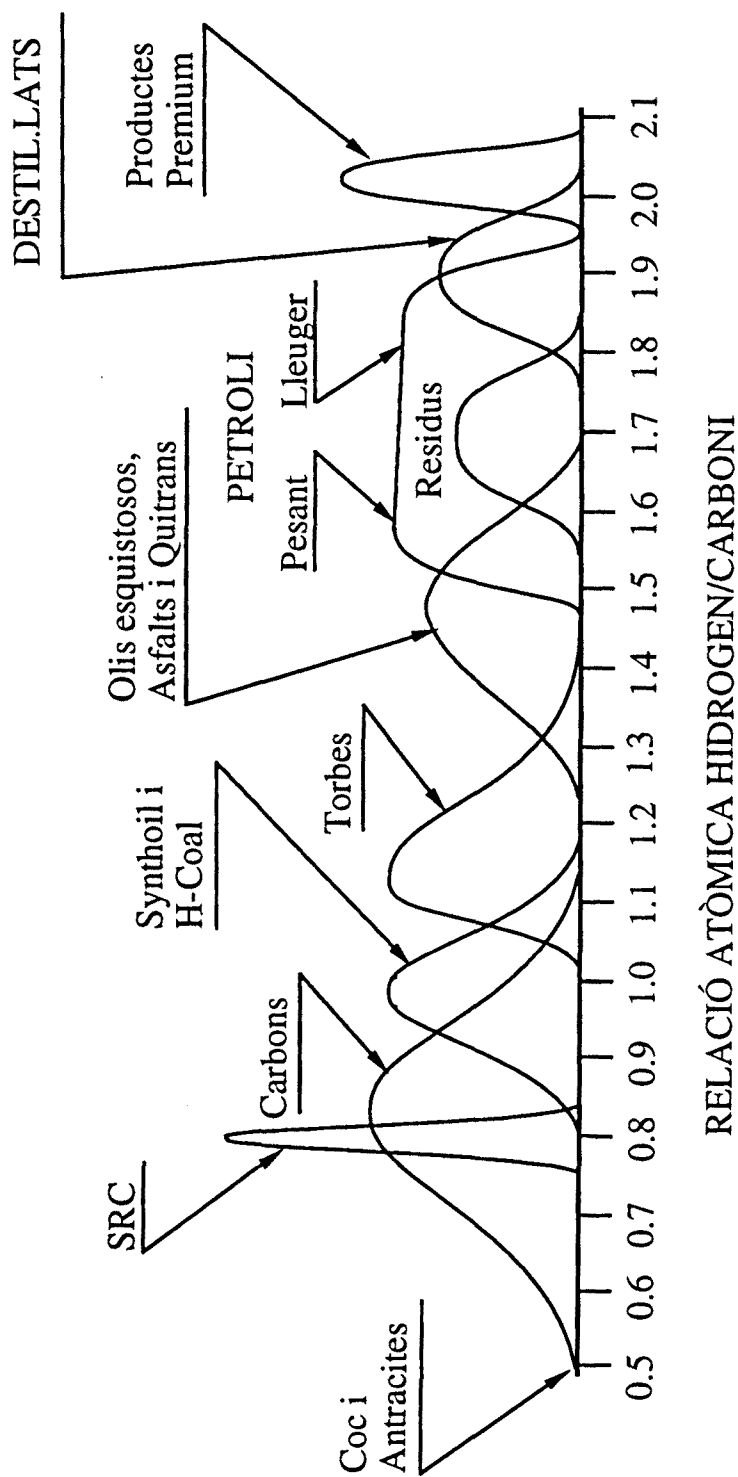


Figura II.8 Relació hidrogen/carboni per a diferents hidrocarburs.

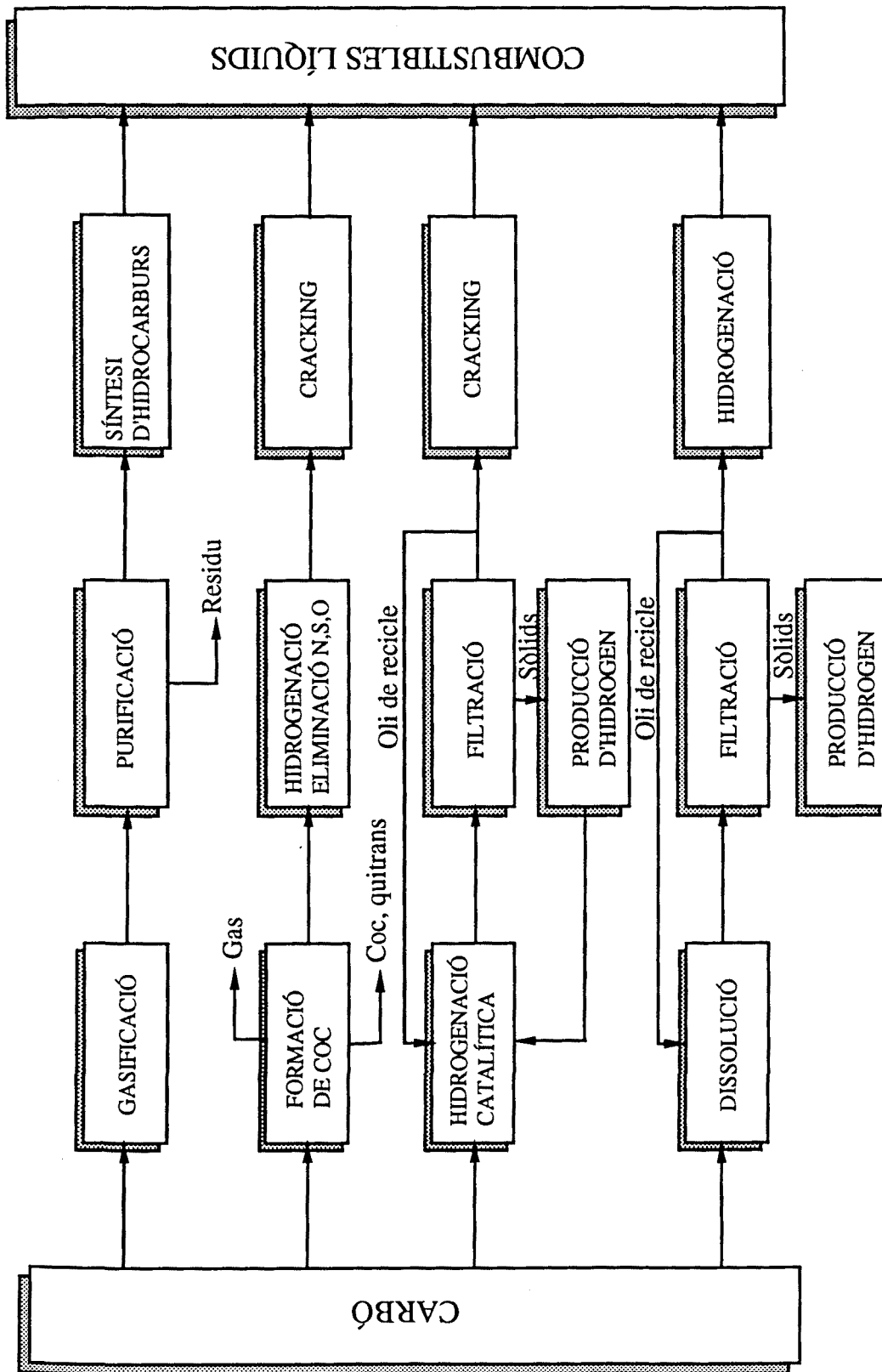


Figura II.9 Vies fonamentals per a la liqüefacció del carbó.

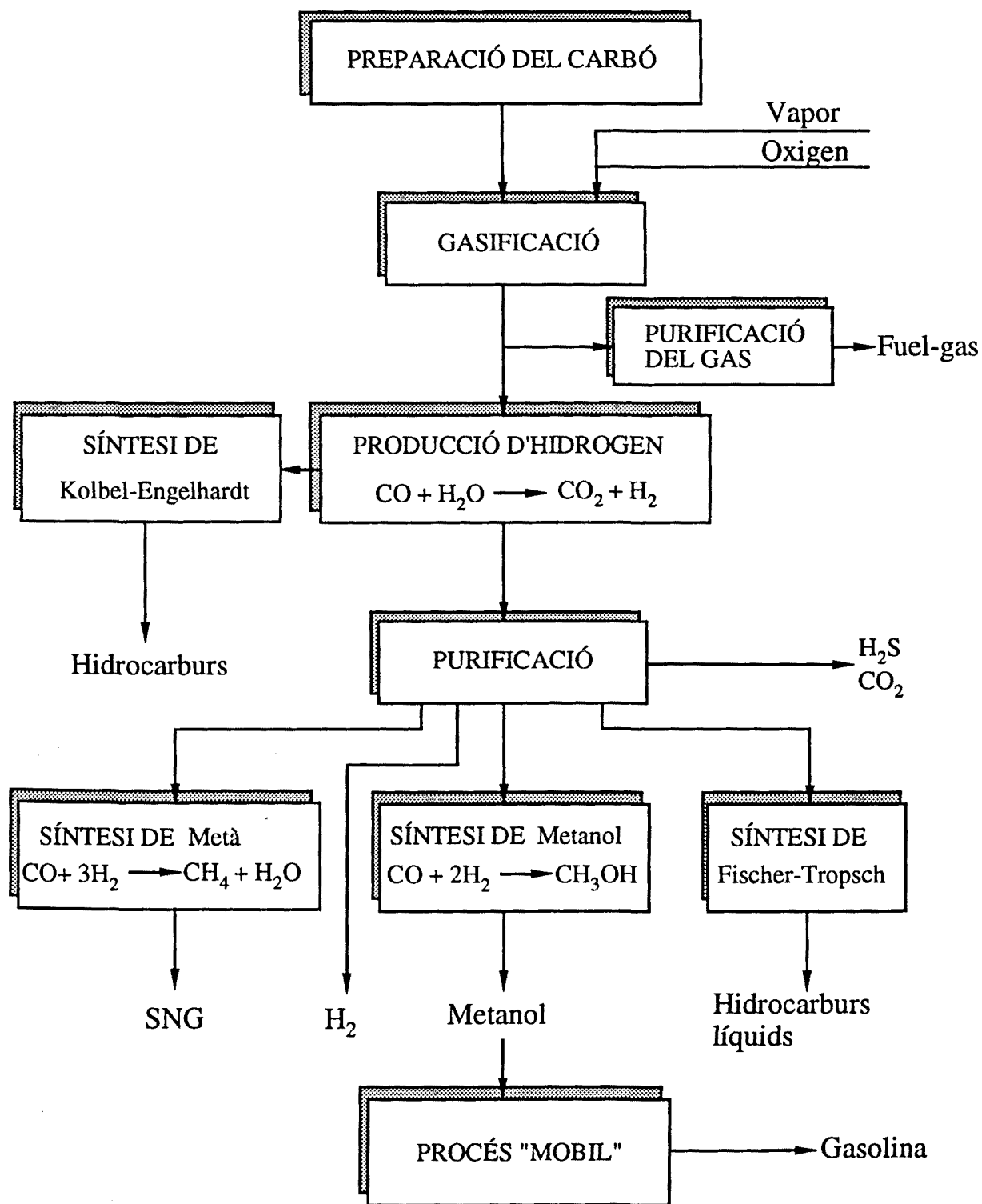


Figura II.10 Esquema bàsic per a la liqüefacció indirecta del carbó.

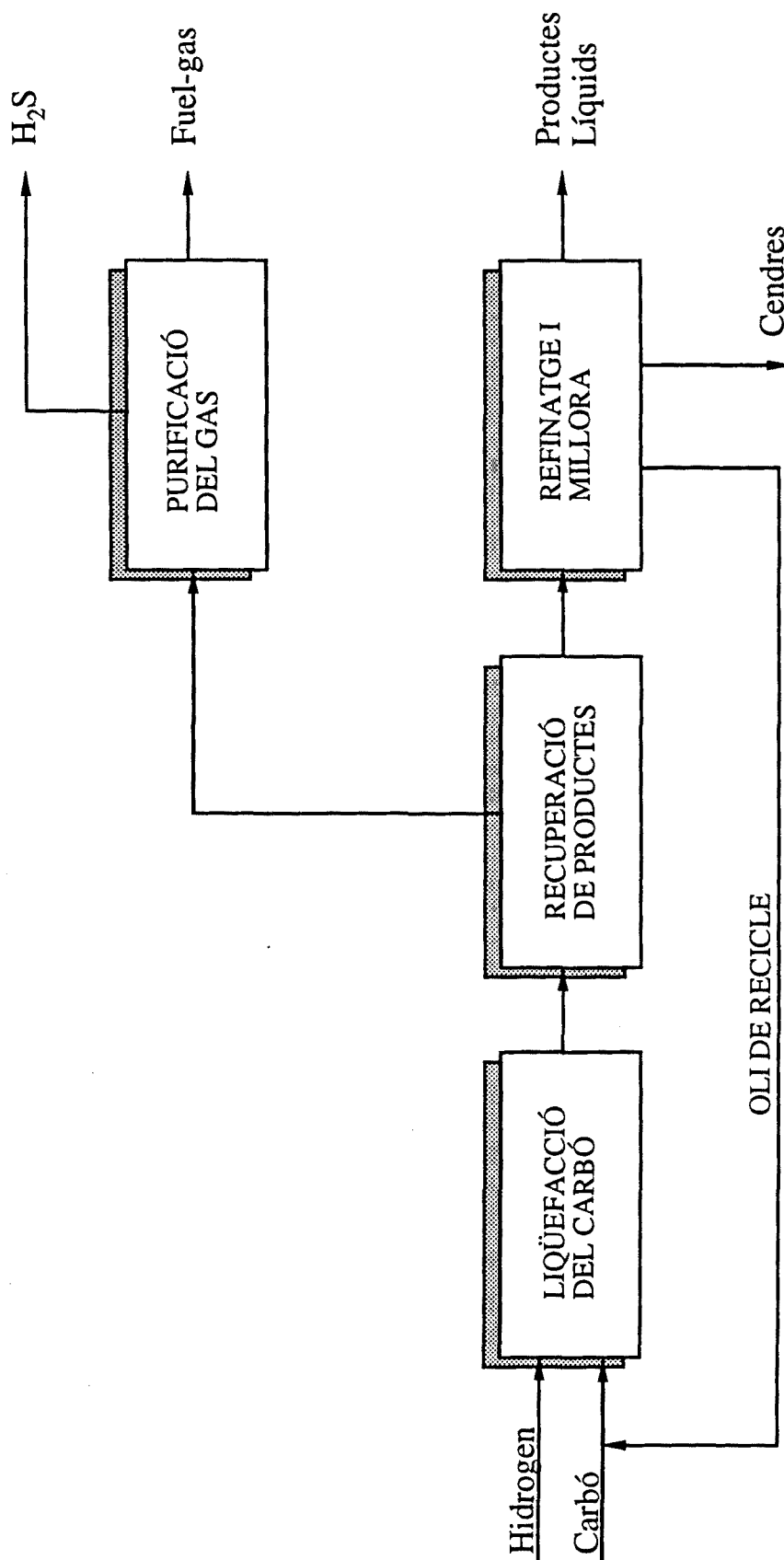


Figura II.11 Esquema bàsic per a la liquefacció directa del carbó.

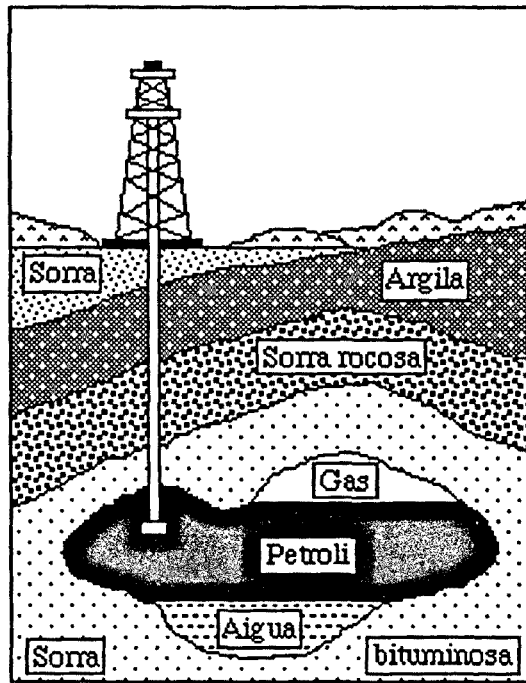


Figura II.12 Esquema d'una bossa de petroli.

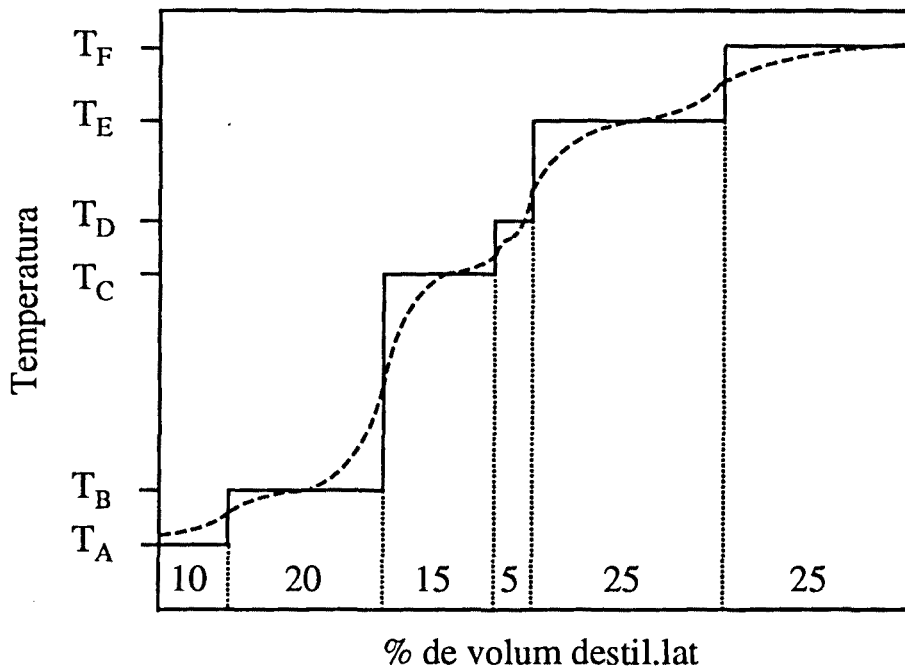


Figura II.13 Corba TBP d'una mescla de 6 components.

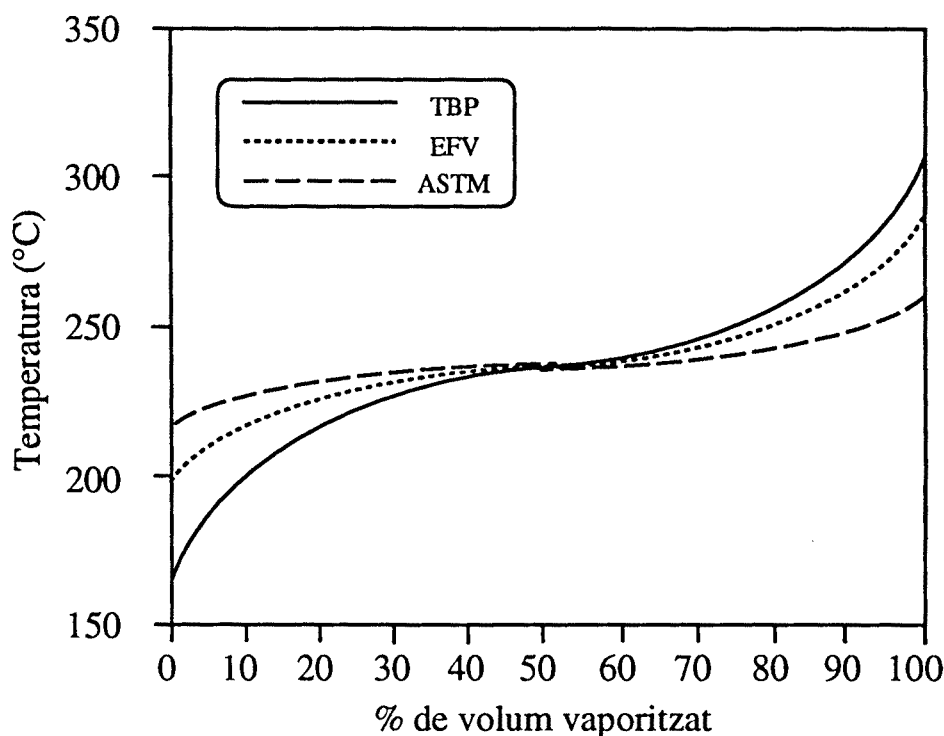


Figura II.14 Corbes TBP, ASTM i EFV per a un destil.lat lleuger de 39.7 °API.

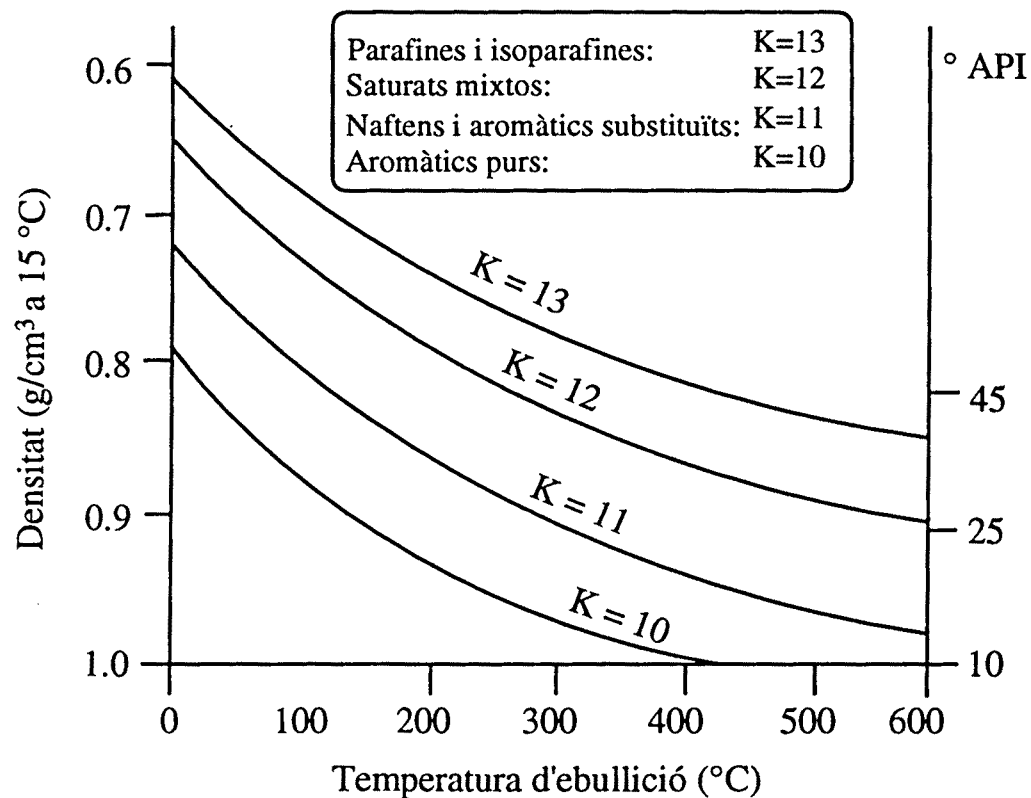


Figura II.15 Corbes K_{UOP} per a diferents famílies d'hidrocarburs.

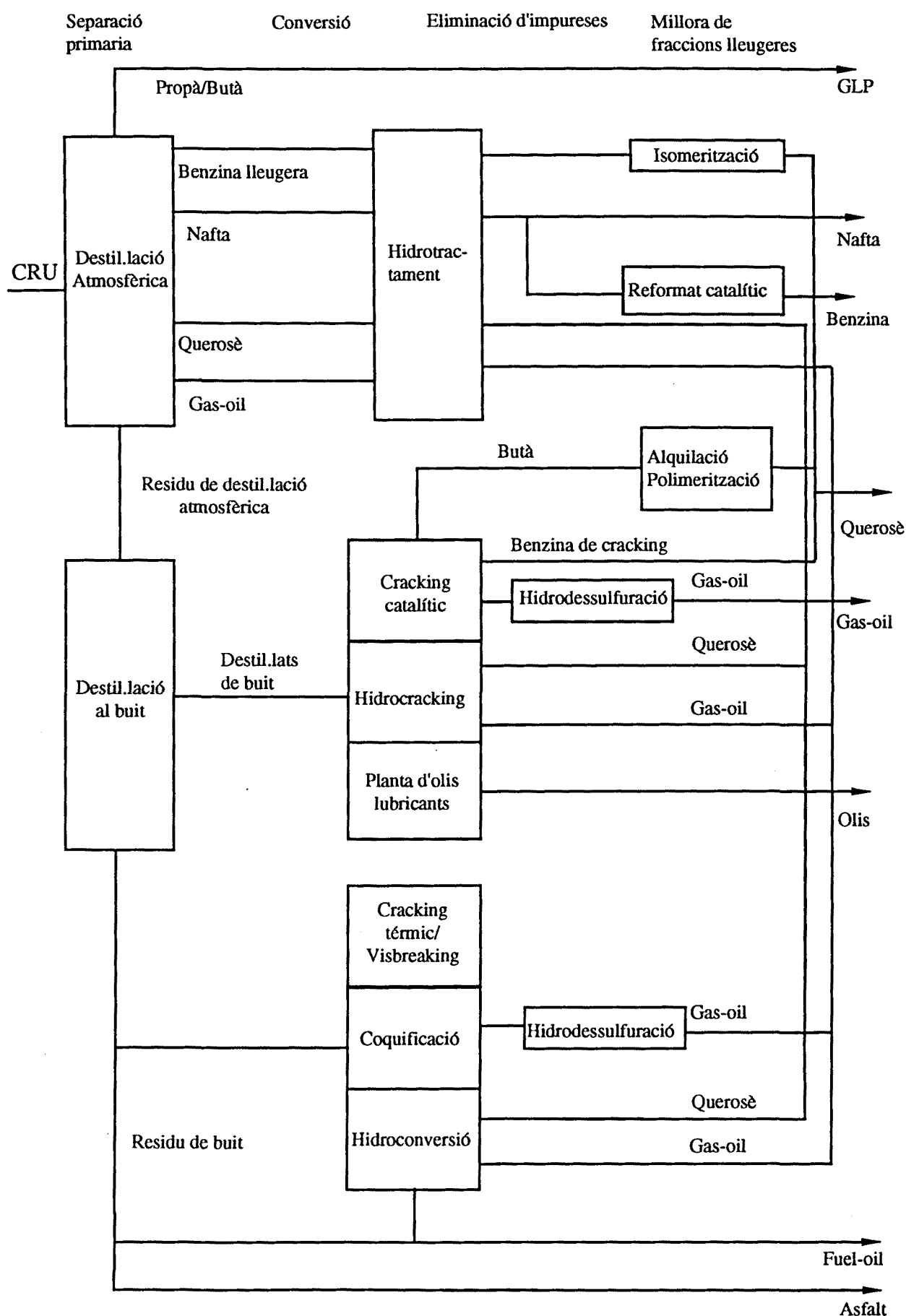


Figura II.16 Esquema típic de tractament de cru en una refineria.

BIBLIOGRAFIA CAPÍTOL II

- 1 Gran Diccionario Enciclopédico, Grupo Libro 88.
- 2 Font J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1991.
- 3 Stopes M.D., *Proc. R. Soc. (London)* 1919, **B90**, 470-487.
- 4 Rose H.J., *Chemistry of Coal Utilization*, Vol. 1, H.H. Lowry, John Wiley & Sons Inc., New-York, 1947, p.47 et s.
- 5 Hirsch P.B., "Science in the Use of Coal", *Proc. Inst. Fuel. Conf.*, Sheffield Eng., 1958, A-29.
- 6 Ergun S., Tienssu V., *Acta Cryst.* 1959, **12**,1050.
- 7 Friedel R.A., Queiser J.A., *Fuel* 1959, **38**, 369.
- 8 Pines A., Gibby M.G., Wangh J.S., *J. Chem. Phys.* 1973, **59**, 569.
- 9 Chakrabartty SK, Berkowitz N., *Fuel* 1974, **53**, 240.
- 10 Wimans R.E., Hayatsu R., Scott R.G., Moore L.P., Studier M.H. "Examination and Comparison of Structure, Lignite, Bituminous, and Anthracite Coal", SRI Coal Chemistry Workshop, Menlo Park, California, August, 1976.
- 11 Given P.H., Biner J., Raj S. "Oxidative Study of the Structure of Vitrinites", *Fuel Div. Chicago ACS Meeting*, August, 1977.
- 12 Hasan M., Bhatti A.S. "Solvent extraction of Pakistani coals. I. Characterization and potential use of residues" *Fuel Proces.g technol.*, **27**,(1991),45-56
- 13 Charcosset H., Activity Report (1/1/1982-30/6/1984), CNRS-Greco Charbon.
- 14 Derbyshire F. "Vitrinite Structure: Alterations with Rank and Processig", *Fuel* 1991, **70**,276-284.
- 15 Given P.H., Marzec A., Barton W.A., Lynch L.J., Gerstein B.C. "The Concept of a Mobile or Molecular Phase within the Macromolecular Network of Coals: A Debate", *Fuel* 1986, **65**,155-163.
- 16 Derbyshire F. et al. "Molecular Structure of Coal: A Debate", *Fuel* 1989, **68**, 1091-1106.
- 17 Franco D.V. et al. "Dynamic and Structural Parameters of Coal and Coal-Derived Products", *Energy & Fuels*, Vol. 5, No 4, 1991, 527-533.
- 18 Maciel G.E. et al. "Recent advances in coal characterization by ^{13}C and ^1H n.m.r.", *Fuel*, 1991, **70**,925-930.
- 19 Given P.H., *Fuel*, 1960, **39**,147.

-
- 20 Solomon P.R., "Coal Structure and Thermal Decomposition", *ACS Symp. Series 169* 1981, **4**, 61-71.
 - 21 Shinn J.H. "From Coal to Single-Stage and Two Stage Products: A Debate", *Fuel* 1984, **63**, 1187-1196.
 - 22 ASTM. D3173, "Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke", *Annual Book of ASTM Standars* 1968
 - 23 ASTM. D3174, "Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke" *Annual Book of ASTM Standars* 1968
 - 24 ASTM. D3175, "Volatile matter in the Analysis Sample of Coal and Coke" *Annual Book of ASTM Standars* 1968
 - 25 Slaghuis J.H.et al "Volatile material in coal: effect of inherent mineral matter", *Fuel* 1991, **70**, 471-473.
 - 26 Berthelot M. "Methode Universelle pour Réduire et Saturer d'Hydrogène les Composés Organiques", *Bull. Soc. Chem. Fr.* 1869, **11**, 278-286.
 - 27 Sabatier P. "The Method of Direct Hydrogenation by Catalysis", Nobel Lecture, 11 Dec. 1912 publicada a: Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921, Elsevier, New-York, 1966, 221-231.
 - 28 Ipatiev V., *Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures*, MacMillan, New-York, 1936, p. 31-33 379-381.
 - 29 Haber F. "The Synthesis of Ammonia from its Elements", Nobel Lecture, 2 Jun 1920 publicada a: Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921, Elsevier, New-York, 327-340.
 - 30 German Patent 301,231, August 9, 1913.
 - 31 Storch H.H., Golumbic N., Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, John Wiley & Sons, New-York, 1951.
 - 32 *Liquids Fuels from Coal*, National Coal Board, UK, August 1978, 19.
 - 33 Stranges A.N. "The conversion of Coal to Petroleum: its German Roots", *Fuel Proces. Technol.* 1987, **16**, 205-225.
 - 34 Stranges A.N. "Friedrich Bergius and the Rise of the German Synthetic Fuel Industry", *ISIS*, 1984, **75**, 643-667.
 - 35 Stranges A.N. "From Birmingham to Billingham: High Pressure Coal Hydrogenation in Great Britain", *Technol. & Culture* 1985, **26**, 726-757.
 - 36 Fisher F., Tropsch H., *Chem. Ber.*, 1926, **59**, 830.
 - 37 Miller B.J., Drummond J. "The Mobil Methanol to Gasoline Process", Report No IP-81-004, Institute of Petroleum, UK.
-

-
- 38 Kolbel H., Ralek M. "The Kolbel-Engelhardt Synthesis" al llibre *The Fischer Tropsch Synthesis*, Academic Press Inc., New-York, 1984.
 - 39 Fabregat A., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1984.
 - 40 Giralt J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1985.
 - 41 Salvadó J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1988.
 - 42 Moros A., Tesi Doctoral, Universitat de Tarragona, 1992.
 - 43 Eccles R.M., De Vaux G.R., Dutkiewicz B. "Current Status of H-Coal Commercialization", *Can. J. Chem. Eng.* 1980, **58**, 699-702.
 - 44 Langhoff J., Wolowski E., Escher G., Hosang H. "Status of German Technology on Coal Hydrogenation by Ruhrkohle AG and Veba Oel AG", *Can. J. Chem. Eng.* 1980, **58**, 693-698.
 - 45 Carson T.C., Hastings K.E., Potts J.D., Caspers J. "Two-Step Coal Liquefaction is a Hydrogen Efficient Route to Distillate Fuels", *Can. J. Chem. Eng.* 1980, **58**, 703-707.
 - 46 Jackson D.M., Schmid B.K. "Production of Distillate Fuels by SRC-II", *ACS Symp. Series 110* 1979, **4**, 55-69.
 - 47 Epperly W.R., Taunton J.W. "Exxon Donor Solvent, Coal Liquefaction Process Development", *ACS Symp. Series 110* 1979, **5**, 71-89.
 - 48 Hoertz C.D., Swan J.C. "The H-Coal Process", *ACS Symp. Series 110* 1979, **6**, 91-101.
 - 49 Thurlow G.G. "Producing Fuels and Chemicals Feedstocks from Coal", *Chem Eng. Progress* 1980, March, 81-84.
 - 50 O'Hara J.B., Jentz N.E., Bela A. "Coal Liquefaction: The Impact of Product Composition on Relative Economics", *Can. J. Chem. Eng.* 1980, **58**, 682-686.
 - 51 Wojciechowski B.W. "Possibilities for Coal Liquefaction", *Hydroc. Proces.* 1980, **59**, May, 237-241.
 - 52 Fryback M.G. "Synthetic Fuels: Promises and Problems", *Chem. Eng Progress* 1981, May, 39-43.
 - 53 Nene R.G. "Which Route to Coal Liquefaction?", *Hydroc. Proces.* 1981, **60**, Nov., 287-290.
 - 54 Sunavala P.D. "Some Factors Affecting the Cost Economics of Synthetic Liquid Fuels from Coal", *J. Scient. Ind. Res.* 1985, **44**, 310-318.
 - 55 Sunavala P.D., Sunavala K.P. "Manufacture of LPG and Gasoline from Coal by Mobil-M Synthesis and its Importance as an Adjunct to Fischer-Tropsch Plant", *J. Scient. Ind. Res.* 1985, **44**, 517-526.
-

-
- 56 Ignasiak B., Brown R.A.S. "Some Aspects of Research on Coal Liquefaction in Alberta", *Can. J. Chem. Eng.* 1980, **58**, 687-691.
 - 57 Refining Handbook 1990, *Hydroc. Proces.* 1990, **69**, Nov., pag. 96, 104, 106, 112, 114, 146.
 - 58 Humbach M.J., Cepla D.M., Hedrick B.W., Hemler C.L. "Residue Conversion. RCC for the 1990's", *Erdöl Kohle Erdgas Petroch.* 1990, **43**, 477-482.
 - 59 Sloan H.D., de Blignieres C. "Process heavier crude blends", *Hydroc. Proces.* 1991, Nov, 99-102.
 - 60 Rohe A., de Blignieres C. "Visbreaking: a Flexible Process", *Hydroc. Proces.* 1979, **58**, Jan, 131-136.
 - 61 Thomas M. "Visbreaking of Safaniya Vacuum Residue in the Presence of Additives", *Fuel* 1989, **68**, 318-322.
 - 62 Washimi K., Limmer H. "New Unit to Thermal Crack Resid", *Hydroc. Proces.* 1989, **68**, Sept., 69-70.
 - 63 Akbar M., Geelen H. "Visbreaking uses Soaker Drum", *Hydroc. Proces.* 1981, **60**, Maig, 81-85.
 - 64 Itoh T., Tsuchida Y. "New Catalyst for Hydrocracking of Vacuum Residue", *Appl. Catal.* 1989, **51**, 213-222.
 - 65 Yan T. "Nonhydrogenative Upgrading of Petroleum Residua", *Ind. Eng Chem. Process Des. Dev.* 1984, **23**, 415-419.
 - 66 Varma R.L., Bakhshi N.N. "Nonhydrogenative Co-processing of Saskatchewan Heavy Oil and Coal", *Can. J. Chem. Eng.* 1989, **67**, 150-157.
 - 67 Durie R.A., "Coal Properties and their Importance in the Production of Liquid Fuels-an Overview", *Fuel.* 1982, **61**, 883-888.
 - 68 Bend S.L., "The origin, formation and petrographic composition of coal", *Fuel.* 1992, **71**, 851-870.
 - 69 Nishioka M., "The associated molecular nature of coal", *Fuel.* 1992, **71**, 941-9480.
 - 70 Nishioka M., Gorbaty M.L., "Test of the Proposed Two-Phase Model for High-Volatile Bituminous Coal", *Energy & Fuels.* 1990, **4**, 70-73.
-

CAPÍTOL III

EL COPROCESSAT :

UNA APOSTA DE FUTUR.

1. INTRODUCCIÓ.

Els processos de líquiefacció del carbó precisen, en la majoria dels casos d'un oli de reflux¹. Aquest oli de reflux serveix, d'una part, per solubilitzar els fragments de carbó formats durant el trencament de l'estructura del carbó, evitant així possibles recombinacions i, d'altra part, reforça l'acció anterior actuant com a vehicle hidrogenador per estabilitzar els fragments de carbó solubilitzats. L'hidrogen pot provenir del propi solvent, actuant aquest com a reactiu, o de l'hidrogen molecular gasós present en el procés, i llavors, el solvent actua com un transportador de l'hidrogen. La progressiva utilització de solvents més pesants i econòmics²⁻¹⁰, va cristalitzar, finalment, en la idea del coprocessat.

El coprocessat pot definir-se com al tractament conjunt del carbó, (o bé de productes derivats del carbó), i una alimentació de residus de petroli, o bitúmens, per tal de produir productes líquids destil.lables. Del coprocessat, Ceylan¹¹ va dir que era fascinant, ja que dues substàncies, el carbó i el residu de petroli, que individualment són molt difícils de convertir en productes aprofitables, juntes reaccionen tèrmicament obtenint-se un producte soluble i destil.lable que té considerablement més valor que els reactius inicials. Si el carbo es considera com reactiu principal, el coprocessat pot ser equivalent a un procés de líquiefacció del carbó, on l'oli de recycle és substituït pel residu que actua com a solvent hidrogenador. La utilització del residu provoca un notable abaratiment del procés degut al baix preu d'aquest tipus de residus. D'altra banda, en algunes ocasions el coprocessat pot ser assimilat a un procés d'hidrotractament del residu, on el carbó actua com un catalitzador, o com a suport del catalitzador, amb l'avantatge de produir productes lleugers addicionals. D'aquests fets es pot concluir que l'objectiu principal

del coprocessat és doble, millorar la relació H/C del carbó, obtenint productes líquids, i millorar les característiques físiques i químiques del residu.

El coprocessat no és una tècnica nova. En els anys 30, Boomer i Saddington¹² van efectuar el coprocessat d'un cru bituminós amb un carbó bituminós. Però l'època daurada del coprocessat van ser els anys setanta i vuitanta, coincidint amb les crisis del petroli. Des del 1975 s'han accelerat molt els treballs d'investigació, tant al laboratori¹³ com a la indústria, publicant nombroses patents¹⁴ i informes. Els països capdavanters en el reneixement del coprocessat han estat Canadà, Japó, E.U.A., U.K. i Alemanya, posant a punt amplis programes de I & D. Al 1986 el U.S.-DOE¹⁵ va organitzar un grup de treball a nivell mundial, juntament amb els països abans citats, i amb d'altres que es van a afegir més tard com França, Espanya i Portugal. D'altra banda també es van formar grups de treball en els països de l'antic bloc de l'Est com a Rússia, Xina i Polònia.

El coprocessat pot tractar tots els tipus de carbons excepte les antracites, degut a les seves altes temperatures de descomposició. El percentatge de carbó en la mescla està comprès entre un 10%, quan el carbó actua com a catalitzador o suport, necessitant un escalfament previ a l'utilització desitjada, i un 70%, límit superior donat per les capacitats operatives dels mescladors i de les bombes d'alimentació. Els olis utilitzats són normalment derivats del petroli, els propis crus de petroli i residus de tots els tipus, des d'atmosfèrics, de buit, de visbreaking, de coking, etc. Existeix també la possibilitat d'utilitzar destil·lats mitjans o productes intermedis del refinatge, inclús alguns processos són alimentats també per quitrans naturals o olis bituminosos. El residu de petroli actua com el mitjà per a dispersar el carbó i, d'altra part, podria ser que el carbó afegit al residu de petroli evités la formació de coc durant el procés.

La temperatura utilitzada normalment en els processos de coprocessat està compresa entre els 400 i els 450°C, malgrat que s'han fet proves des de 350 fins a 480°C. Els límits estan fixats, en el límit inferior, per la necessitat d'obtenir un grau suficient de fragmentació del carbó, i pel superior, per la necessitat d'evitar la carbonització dels olis.

Una pressió suficient d'hidrogen és necessària si es vol obtenir una bona distribució dels productes, encara que existeixen molt processos que no n'utilitzen. Una altra forma de millorar la conversió del carbó i la

distribució dels productes consisteixen afegir un catalitzador. El coprocessat també presenta la possibilitat d'eliminar els compostos heteroàtomics de sofre i d'oxigen continguts en el carbó i en el residu. L'heteroàtom de nitrogen no és eliminat d'una forma important. Igualment, els metalls són eliminats dels reactius, amb l'avantatge de no contaminar els catalitzadors en processos posteriors de tractament dels productes obtinguts.

S'han dissenyat processos en una i dues etapes¹. En el primer cas s'opera amb una severitat superior i s'utilitza el carbó com additiu per a reduir la concentració d'heteroàtoms en el residu a convertir. En un procés de dues etapes, el carbó se sotmet a una extracció tèrmica amb l'oli i l'extracte és sotmès a un hidrocracking, utilitzant condicions de mitjana severitat en ambdues etapes. La liqüefacció del carbó opera normalment a unes condicions de 10 a 30 MPa de pressió i a unes temperatures que solen ser superiors a 420°C, mentre que els processos d'hidrocracking ho fan a pressions compreses entre 7 i 15 MPa i temperatures per damunt dels 400°C. Amb aquests valors resulta normal que en el coprocessat s'utilitzin condicions similars a les dels dos tipus de processos anteriors, amb una temperatura entre 400 i 500°C, i una pressió compresa entre 4 i 30 MPa. La tecnologia emprada també, evidentment, es deriva de la de l'hidrocracking i de la liqüefacció del carbó.

Existeixen quatre vies principals en el coprocessat. Com s'ha comentat suara, el coprocessat requereix una temperatura mínima per a iniciar les reaccions químiques que provoquen les fragmentacions per a formar els radicals lliures. Si la temperatura és inferior a la de fragmentació del carbó podem assistir a una degradació de l'oli¹⁶; llavors, l'acció del carbó és extractiva. Aquests processos a baixa temperatura, sense catalitzador ni hidrogen porten el nom d'extractius i estan poc desenvolupats en tenir uns rendiments molt pobres. En el cas de que la temperatura sigui superior, fins al voltant de 400°C, les reaccions de fragmentació comencen en el carbó i ja són nombroses en el residu. En no utilitzar-se ni catalitzador, ni hidrogen, els productes són difícilment estabilitzats degut, a la gran desproporció existint entre els àtoms de carboni i d'hidrogen presents en la mescla reactiva, sent encara per aquesta causa d'un pes molecular molt elevat, i conseqüentment, poc valuosos econòmicament. Aquests processos són denominats tèrmics. Si al cas anterior se l'hi afegeix una atmosfera d'hidrogen, aquesta permetrà millorar l'estabilització dels radicals lliures, i en conseqüència hi haurà una millora considerable en la distribució dels

productes. Aquests processos porten el nom d'hidrotèrmics. L'últim cas, anomenat hidrocatalític, consisteix en afegir un catalitzador al procés. El catalitzador accelera l'estabilització dels radicals lliures i millora encara més la distribució dels productes. En la Taula III.1 es recullen els principals processos de coprocessat desenvolupats de forma semiindustrial, conjuntament amb les condicions operatives.

En relació amb d'altres processos com la líquüefacció del carbó, el coprocessat ofereix uns avantatges molt considerables com són:

- L'obtenció de productes líquids del carbó amb uns costos de producció inferiors als de la líquüefacció directa.
- Els residus pesants de petroli actuen com a solvents donadors d'hidrogen degut a la seva elevada relació H/C (1.5) respecte al carbó (0.8).
- Com a conseqüència directa del punt anterior s'observa un menor consum d'hidrogen durant el procés d'hidrogenació.
- Existència d'una conversió simultània del carbó i del residu en productes destil.lables.
- Aparició de sinergisme entre ambdues matèries primeres, que pot ser atribuït a un augment de la reactivitat del residu pesant en presència del carbó.

Totes aquestes característiques demostren que el coprocessat és una millor opció front a la líquüefacció, que millora simultàniament el carbó i el residu de petroli amb l'objectiu primordial d'incrementar la relació H/C en els productes líquids en comparació a les matèries primeres. En la bibliografia¹⁶²³ es poden trobar nombroses publicacions per tal d'obtenir una informació més àmplia i detallada de les condicions operatives, esquemes dels processos i estat actual de desenvolupament del coprocessat.

Degut a que en el coprocessat intervenen carbó i un oli pesant, ambdós amb una composició molt complexa, i que el procés es desenvolupa a pressions i temperatures molt elevades i amb la presència d'un catalitzador, resulta evident que són molts els factors que tenen una influència en el grau de conversió i en la distribució dels productes. Un primer grup de factors poden ser els relacionats amb les característiques de l'alimentació, com són el tipus de carbó, de residu pesant utilitzat i la relació de carga que existeix entre ambdós. L'altre grup inclouria les condicions d'operació, com poden ser la temperatura, la pressió, el tipus d'atmosfera reactiva, l'efecte catalític o el temps de residència.

En els apartats següents es descriuran les diferents tècniques de separació i de caracterització dels productes obtinguts en el coprocessat. Més en davant es tractarà la teoria del coprocessat per a, finalment, estudiar els paràmetres més importants que afecten al desenvolupament del coprocessat.

2. CARACTERITZACIÓ DELS PRODUCTES.

Els productes de la liquèfacció formen una mescla complexa de compostos sòlids, líquids i gasosos. La caracterització d'aquests compostos és un dels aspectes essencials, tant des del punt de vista pràctic com teòric. La identificació de cadascun dels components químics dels líquids és una feina tan impossible de realitzar com inútil, per la gran quantitat de components diferents presents en la mescla. Aquest problema es veu agreujat d'una forma important en el coprocessat per la utilització d'un oli pesant, o d'un residu de petroli, que pot estar constituït per molts centenars de components diferents. Tanmateix, dins d'aquesta mescla poden associar-se components diferents que tinguin les mateixes propietats físiques o químiques, en fraccions pseudocomponents que agrupin els components de característiques similars. Aquesta separació ha de ser una acció prèvia a tota caracterització posterior. Els mètodes de separació utilitzats en el coprocessat estan basats, en general en els aplicats a les fraccions de petroli.

El resultat del coprocessat és una mescla de compostos d'estat físic diferent, tal com s'ha dit abans, on els gasos poden ser separats directament de la mescla en despressuritzar el reactor. La resta, ho conforma una mescla heterogènia de líquids i sòlids. El mètode més senzill per a separar-los és l'extracció amb solvents²⁴ en la qual els productes es reparteixen en fraccions segons la seva solubilitat en diferents solvents. Aquesta tècnica permet separar quatre fraccions principals : els olis, solubles en pentà, hexà o heptà; els asfaltens, insolubles en els anteriors, però solubles en benzè o toluè; els preasfaltens, insolubles en els solvents abans citats, i solubles en piridina, tetrahidrofurà, quinoleïna o dins d'una mescla clorometà/metanol; i una última fracció que és insoluble en tots els solvents citats, que està composta per la matèria orgànica que no ha reaccionat, les cendres i el possible coc que s'ha format durant la reacció. En la Figura III.1 es presenta un esquema de la separació.

Els olis tenen pesos moleculars mitjans inferiors a 400 i destil·len, sense descompondrés, en un ampli rang de temperatura; tanmateix tenen poques funcionalitats i es componen, principalment d'hidrocarburs aromàtics i saturats. Els asfaltens contenen compostos monofuncionals, com els fenols i èters, i compostos nitrogenats bàsics, presentant pesos moleculars mitjans al voltant de 750. Els preasfaltens són els compostos més pesants, amb un pes molecular mitjà d'aproximadament 1500, i estan formats per estructures polifuncionals com polifenols o compostos nitrogenats. El percentatge d'hidrogen en la composició disminueix en aquestes fraccions segons l'ordre olis > asfaltens > preasfaltens.

S'han desenvolupat altres mètodes de fraccionament, basats igualment en la solubilitat en diferents solvents, els quals utilitzen tècniques cromatogràfiques d'elució. Cal destacar, d'entre ells, els mètodes SESC²⁵ i SARA²⁶.

Una altra possibilitat per a separar les fraccions és la destil·lació, aplicant els mètodes utilitzats per als petrolis, que consisteixen en una destil·lació atmosfèrica seguida d'una al buit. La separació es fa, llavors, segon les diferents temperatures d'ebullició. El principal inconvenient d'aquesta tècnica per a una utilització al laboratori, és la gran quantitat de mostra necessària.

Cadascuna de les fraccions obtingudes pot ser sotmesa a anàlisis posteriors aplicant altres tècniques. La cromatografia de gasos (GC) permet separar els compostos gasosos, la cromatografia capilar de gasos (CGC), és utilitzada per a caracteritzar cadascun dels components de les fraccions lleugeres, com poden ser les parafines dels olis. La cromatografia de permeació de gel (GPC o SEC), permet separar les molècules en funció de la seva mida en solució i permet calcular el pes molecular, però dona poca informació sobre la naturalesa química dels productes. La cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC), és un mètode altament efectiu per a la separació d'espècies individuals en el coprocessat mitjançant la seva polaritat o el tipus de grup funcional. L'espectroscopia de masses, utilitzada normalment per a caracteritzar compostos de baixa volatilitat en mescles d'olis i asfaltens. L'espectroscopia de IR, que presenta un gran ajut en la identificació de grups funcionals, especialment els grups polars. La més recent tècnica espectroscòpica d'IR, basada en la transformada de Fourier (FTIR), que ha obert noves possibilitats per a la caracterització de productes derivats del carbó degut a la seva gran

sensibilitat. La resonància magnètica nuclear (RMN), que és un bon mètode per a la determinació del contingut aromàtic de mesclures complexes. L'espectroscopia de fluorescència i UV és una tècnica analítica utilitzada per a la caracterització d'hidrocarburs poliaromàtics. Cap d'aquestes tècniques per sí sola pot donar una informació completa dels productes, però l'aplicació d'algunes d'elles juntes sobre la mateixa fracció permet obtenir informació suficient per avaluar i comparar la composició i qualitat d'aquesta fracció. En la bibliografia apareixen nombroses publicacions que gracies a la combinació de diverses tècniques han permès estudiar amb més detall fraccions determinades²⁷³⁶.

3. ASPECTES TEÒRICS DEL COPROCESSAT.

Atès la gran similitud que existeix entre els processos de líquiefacció i de coprocessat, els mecanismes que regeixen al coprocessat són molt similars als de la líquiefacció. El mecanisme bàsic de la líquiefacció correspon a un mecanisme de radicals lliures³⁷⁻⁴². Els radicals lliures són fragments moleculars sense càrrega elèctrica i amb un electró desaparellat⁴². Es pot senyalar que en el carbó natural ja existeixen radicals lliures resultants de les reaccions que han tingut lloc durant el període geològic. Aquests radicals són responsables dels canvis en les propietats químiques i físiques del carbó, que tenen lloc durant el procés metamòrfic i, per tant la concentració de radicals lliures depèn del rang del carbó³⁹.

El primer pas del mecanisme és una piròlisi del carbó, on per ruptura tèrmica dels enllaços es trenca l'estructura del carbó (depòlimerització del carbó) per obtenir fragments de més petit pes molecular. Durant la piròlisi es formen una gran quantitat de fragments diferents, molts dels quals són radicals lliures. Aquests radicals, resultants de la ruptura tèrmica, poden procedir d'una gran varietat de reaccions entre compostos, més o menys usuals. El control de les reaccions entre aquests compostos per mitjà de la pressió, tipus de atmosfera o de solvent donador és una de les claus en la productivitat dels processos de líquiefacció³⁹.

La temperatura a la que la piròlisi s'efectua pot ser molt important ja que determina el nombre d'enllaços que poden ser trencats en un temps donat, així com el tipus d'enllaços, l'estructura química i el nombre de fragments formats. La concentració en radicals lliures creix molt

ràpidament amb l'augment de la temperatura, especialment fins a 450°C, on s'obté un màxim de concentració, per a més tard disminuir a més altes temperatures. Un dels problemes de treballar a altes temperatures és la possibilitat de que tinguin lloc reaccions de recombinació dels radicals (reaccions regressives, o formació de coc)⁴², que provocarien un efecte negatiu en formar molècules de més alt pes molecular que les de partida. La concentració de radicals depèn de la competició entre la formació de radicals per ruptura tèrmica i l'estabilització d'aquests radicals.

L'estabilització dels radicals depèn només del solvent, al contrari que la formació³⁸. Per aquest fet, és necessari estabilitzar els radicals el més ràpidament possible. Els radicals poden estabilitzar-se de quatre formes diferents segons els models de reacció representats en la Figura III.2. L'addició d'hidrogen del solvent és la més adequada ja que estabilitza els radicals cedint hidrogen, resultant productes de baix pes molecular i evitant les reaccions de recombinació. Les reaccions de reordenació interna i d'addició a estructures aromàtiques generen compostos generalment insolubles i poc valuosos.

La dependència amb el solvent està determinada tant per la quantitat d'hidrogen disponible en aquest, com per la facilitat de transferir l'hidrogen als radicals del carbó³⁹. Així doncs, les característiques del solvent determinen les seves possibilitats a l'hora d'estabilitzar els radicals. Els compostos heterocíclics i hidroaromàtics poden perdre dos mols d'hidrogen i formar compostos aromàtics estables³⁸. Aquests últims no són bons hidrogenadors ja que presenten una estructura molt estable, i difícilment cedeixen hidrogen en suposar un fort canvi estructural, però en canvi, són bons solvents en tenir la possibilitat d'actuar com transportadors d'hidrogen d'altres compostos o de l'hidrogen molecular. L'ordre d'efectivitat dels solvents a l'hora d'estabilitzar els radicals és el següent: hidroaromàtics > compostos que poden cedir hidrogen > aromàtics³⁹.

Dins d'aquesta classificació es poden incloure els productes derivats del carbó i del petroli, ja que tenen una capacitat donadora d'hidrogen pròpia. Els productes més utilitzats experimentalment són la tetralina, el naftalè i tota una gamma de destil·lats del carbó i del petroli. S'ha pogut demostrar l'eficàcia donadora de la tetralina per estabilitzar els radicals ja que té quatre mols d'hidrogen que poden ser transferits, com es pot veure en la Figura III.3. El naftalè pel contrari és un mal solvent, ja que no

posseix hidrogen cedible. Amb aquestes dades es pot fer una nova classificació més apta per a un estudi de laboratori: tetralina > residus destil.lats > naftalè³⁹. D'altra banda els solvents acceptadors d'hidrogen no han de ser utilitzats en entrar en competició amb els radicals quant a captació de l'hidrogen disponible.

L'aspecte hidrogenador del carbó no és una de les propietats més importants per al coprocessat¹¹ quan són necessàries reaccions de fragmentació, en efecte, una capacitat hidrogenadora excessiva pot estorbar els processos de depolimerització del carbó¹¹ en formar compostos més pesants per reaccions de reestructuració interna. Un altre dels problemes presents quan es tracten carbons bituminosos i subbituminosos són les seves estructures sòlides, amb un alt contingut d'estructures aromàtiques i heteroaromàtiques amb una baixa relació H / C. Aquestes propietats indesitjables del carbó poden ser aparentement contrabalancejades amb l'utilització de residus amb una elevadarelació H / C, i una gran fluïdesa, permetint una bona mescla dels i dissolució dels reactius.

Des d'un punt de vista cinètic, tant el carbó com el residu utilitzats tenen tendència a accelerar els processos de transferència d'hidrogen, aquest fet permeix considerar-los com iniciadors radicalaris, i són responsables de la extremada rapidesa de les reaccions de transferència d'hidrogen en les condicions operatives del coprocessat¹¹.

D'altra banda, els resultats experimentals han demostrat que són també donadors d'hidrogen¹¹. La possible reactivitat (insospitada) dels residus pot provenir del seu alt contingut en sofre¹¹. malgrat que no es coneix exactament l'estructura dels compostos organosulfurats, pot ser raonable pensar que les seves degradacions tèrmiques produeixen sulfur d'hidrogen, que accelera els mecanismes de transferència d'hidrogen del residu. Aquest fet concorda amb la teoria de que el sulfur d'hidrogen és moltes vegades afegit al coprocessat per a accelerar el rendiment de productes desitjats¹¹. Els carbons són més reactius que els residus, aquesta tendència disminueix amb l'augment de la temperatura¹¹.

Es ben conegut que els residus de petroli no són bons hidrogenadors en comparació amb la tetralina⁴³ i en conseqüència són menys efectius en la dissolució del carbó. En la Figura III.4 es poden observar els principals mecanismes de dissolució del carbó. En la líquefacció de carbó, el poder hidrogenador d'un solvent no és l'únic criteri que té influència sobre el

grau de solubilització del carbó. Les propietats físiques del solvent també s'han de tenir en consideració en les interaccions entre el compost a hidrogenar i el solvent. Segons els resultats experimentals de Rahimi et al.⁴³, els residus pesants són millors hidrogenadors que la tetralina si el acceptador és el 1,1'-binaftil, però aquest comportament s'inverteix amb el carbó. Per altra banda, els olis pesants que contenen una gran part de compostos asfaltàtics són millors hidrogenadors que els residus amb poc contingut d'aquests⁴³. Es pot senyalar també que en el coprocessat, la dissolució del carbó no es veu afectada d'una forma significativa per la quantitat de compostos saturats presents en el solvent. Tanmateix la interacció entre el carbó i els residus de petroli és molt baixa quant a promocionar la formació de compostos líquids, la qual cosa demostra que la contribució del carbó a la formació d'olis és molt pobre⁴⁴.

La participació de l'hidrogen molecular és molt important³⁷, ja que no es pot descartar que reaccioni directament amb els radicals. D'altra banda els hidrocarburs aromàtics presents en solvents amb una deficiència hidrogenadora, poden tenir el paper de transportadors, transferint hidrogen des de la fase gasosa fins als radicals lliures del carbó⁴³. Però en certes condicions³⁷ l'hidrogen molecular pot competir directament amb els solvents bons hidrogenadors, provocant un consum d'hidrogen excessiu. Una de les avantatges d'utilitzar hidrogen, és que promociona reaccions d'hidrocracking³⁷, que no apareixen quan s'utilitza únicament solvent, d'enllaços carboni-carboni molt forts que són trencats tèrmicament, produint líquids destil.lables. Dues reaccions importants que s'han d'evitar són l'apertura d'anells aromàtics i la dealquilació dels compostos alquilo-aromàtics, ja que degraden el solvent i provoquen grans consums d'hidrogen molecular. Per aixó s'ha d'obtenir un equilibri escaient entre les reaccions produïdes amb el solvent i les reaccions produïdes amb l'hidrogen. Utilitzar un solvent donador juntament amb hidrogen molecular produeix alts rendiments en productes líquids destil.lables, disminueix el consum d'hidrogen i permet treballar amb unes pressions menys elevades³⁷.

Si ens referim als compostos produïts durant el coprocessat, els resultats experimentals⁴⁵ demostren que la proporció d'asfaltens creix inicialment per a assolir un màxim i després disminuir, suggerint que els asfaltens són un producte intermedi de reacció. El llarg temps observat en la formació dels compostos lleugers, C₁-C₄, és degut al fet que són productes terminals que necessiten abans la formació de productes intermedis.

D'altra banda, la proporció d'òxids de carboni no varia amb la temperatura⁴⁴, la qual cosa indica que els mecanismes de formació i desaparició poden tenir energies d'activació molt petites ja que depenen més de la velocitat de transferència de matèria que de la temperatura. Els productes del coprocessat es veuen afectats d'una forma molt important per la temperatura, amb l'excepció dels compostos abans citats, i dels preasfaltens. La producció de molts productes està determinada principalment per reaccions de trencament tèrmic. El paper de l'hidrogen està limitat a estabilitzar els petits fragments generats i evitar una possible formació de coc.

Segon Curtis et al.⁴⁶, l'addició d'un solvent donador i d'un catalitzador afecta de forma important a la conversió del carbó. El catalitzador augmenta la producció d'olis i el solvent la d'asfaltens. Les fraccions pesants produïdes (matèria orgànica insoluble i preasfaltens) són principalment derivades del carbó, els asfaltens produïts ho són totalment a partir del carbó⁴⁶, mentre que els asfaltens del residu reaccionen per a formar altres productes⁴⁶. L'hidrogen utilitzat en les reaccions catalítiques prové tant de la matèria gasosa com del solvent. La utilització d'un catalitzador permet rehidrogenar el solvent esgotat.

Segon els experiments realitzats per Petrakis et al.³⁹, es pot dir que la temperatura, el solvent i el temps de residència són responsables al 90% de la concentració en radicals lliures, en conseqüència, en la futura conversió del carbó. El tipus de atmosfera reactiva i la pressió tenen una influència molt menor, i el temps d'escalfament és negligible.

Un dels fets més importants que s'assoleix en el coprocessat és l'eliminació d'heteroàtoms. Els mecanismes típics en les reaccions d'eliminació d'heteroàtoms, segons el heteroàtom que es tracti, segueixen dues vies diferents⁴⁷⁻⁴⁸. La primera consisteix en una hidrogenòlisi que provoca l'eliminació del heteroàtom seguida d'una hidrogenació dels productes resultants. En el segon cas el mecanisme s'inverteix, el primer pas és una hidrogenació del compost heteroatòmic que genera compostos més senzills, per a tenir després una hidrogenòlisi que provoca l'eliminació de l'heteroàtom. Encara que l'eliminació dels compostos orgànics contenint oxigen, nitrogen i sofre pot fer-se per les dues vies, els dos primers solen seguir la primera via i l'últim la segona. De totes formes, el grau final d'eliminació dels heteroàtoms depèn del tipus d'heteroàtom, del catalitzador utilitzat i de la interacció dels diferents

components entre ells mateixos i amb el carbó i el solvent, encara que s'ha demostrat que l'addició de carbó o residu inhibeix completament la hidrogenació dels compostos amb nitrogen⁴⁹. El carbó actua com un desactivador de catalitzadors, inhibint les reaccions d'hidrogenació i hidrogenolisi en les reaccions d'eliminació d'heteroàtoms de compostos tipus.

Un dels aspectes més atractius del coprocessat és el de produir líquids destil.lables amb un contingut metàl.lic molt inferior al del carbó i del residu^{44,50}. L'eliminació de metalls (Fe, Ni i V) és molt important a l'hora d'utilitzar aquests líquids en tractaments posteriors, ja que sovint contaminen els catalitzadors dels processos. El grau assolit de demetal.lització depèn del percentatge de carbó en l'alimentació, però no del tipus de carbó, ni de residu. Els resultats experimentals suggereixen que el mecanisme bàsic consisteix inicialment en un fenomen d'adsorció, seguit d'una incorporació del complex organo-metàl.lic dins de la fase insol.luble, per a ser convertit, posteriorment a una forma inorgànica. La funció essencial del carbó seria la de proveir una superfície on les molècules organo-metàl.liques poguessin depositar-se per a ser transformades. Altres autors⁵¹ no estan d'acord amb aquesta hipòtesi, ja que la demetal.lització es fa més important amb l'augment de la severitat del procés, cosa que voldria dir que és un procés activat químicament i no un simple procés d'adsorció física. En aquest cas, el mecanisme consistiria en una ruptura tèrmica dels compostos organo-metàl.lics i dels asfaltens del residu, seguida d'una conversió tèrmica i líquüefacció del carbó, dirigides pels radicals lliures presents, per a, finalment, tenir una conversió dels metalls i dels fragments del carbó en sòlids mitjançant una reacció amb els radicals lliures. Els radicals serveixen per a eliminar els metalls i el carbó no convertit per a depositar els productes metàl.lics insol.lubles que han reaccionat, que poden ser més tard separats de la fase líquida.

4. INFLUÈNCIA DE LES VARIABLES D'OPERACIÓ.

En aquest subcapítol es tractarà la influència que poden tenir variables com són la temperatura, l'ús o no d'un catalitzador, l'atmosfera reactiva utilitzada i la pressió inicial, la influència del rang de carbó, el tipus de residu, la proporció entre carbó i residu en la alimentació i el temps de reacció.

4.1 LA TEMPERATURA EN EL COPROCESSAT.

Com s'ha vist en la descripció dels fonaments teòrics, el mecanisme del coprocessat es regeix segons un mecanisme de radicals lliures formats per trencament tèrmic de l'estructura del carbó. Per aquesta raó, la temperatura és la variable que més influència té sobre el coprocessat. A baixes temperatures, inferiors a 350°C, el nombre de radicals lliures és molt petit i, per tant, la conversió també. En general un augment de la temperatura provoca un augment de la dissolució del carbó i del nombre de radicals lliures presents en el medi reactiu, amb la conseqüència directa d'augmentar la conversió del carbó. A altes temperatures, superiors a 450°C, els mecanismes d'estabilització dels radicals que predominen són els de recombinació, que donen lloc a productes d'alt pes molecular i insolubles. A aquestes temperatures, hi ha també un craqueig del residu, per la qual cosa les característiques del residu tenen també una gran influència en la temperatura a la qual s'assoleix el màxim de conversió.

Molts autors troben que la temperatura del màxim de conversió està compresa entre els 400 i 435°C^{50,55-61}, mentre d'altres la troben a temperatures dins l'interval 450-475°C⁶², depenent de les condicions reactives. A baixes temperatures, on el carbó està poc solubilitzat, el nivell de conversió està molt influenciat pel contingut d'asfaltens aromàtics del residu utilitzat⁶³. Un augment de la temperatura provoca l'augment de la participació del carbó en la reacció i per tant, un augment de la conversió assolida. Aquest fet ha estat demostrat analitzant els continguts en productes derivats del carbó com poden ser els compostos fenòlics o l'indà⁶⁴. A partir de la temperatura del màxim, s'assisteix a una baixada de la conversió, ja que la formació de coc depèn fortament de la temperatura de reacció, sobretot a partir dels 410°C ja que, per una manca de disponibilitat d'hidrogen, una vegada que tot l'hidrogen transferible s'ha consumit i que s'ha iniciat el craqueig del residu⁵⁵, els radicals lliures que provenen tant del carbó com del residu de petroli⁵⁶ tendeixen a recombinar-se mitjançant reaccions regressives o de repolimerització⁶², per a formar coc⁵⁰. Aquesta formació de coc pot ser molt important i arribar, fins i tot, a derivar en conversions negatives a partir dels 430°C⁵⁹.

Quant a la quantitat de productes formats, es pot dir que la producció de gasos creix sempre amb la temperatura⁵⁵ però d'una forma més

accentuada a partir del màxim de conversió⁵⁶. Aquests gasos poden provenir d'un craqueig tèrmic dels preasfaltens i dels asfaltens⁶², que té lloc des dels 375°C. La producció de gasos depèn tant de la temperatura com del solvent utilitzat⁶⁶. La producció d'olis augmenta també amb la temperatura fins arribar a un màxim que es troba normalment a la mateixa temperatura que el de la conversió de carbó màxima, a partir de la qual, la proporció d'olis disminueix^{55,56,61}, ja que participa en la formació de coc. A baixes temperatures, l'origen d'aquests olis és la mateixa que la dels gasos⁵⁵. Quant als asfaltens, la seva proporció augmenta fins a un màxim per a més tard disminuir^{57,58}, mentre que la proporció de preasfaltens disminueix amb la temperatura en produir olis i gasos. El consum d'hidrogen creix constantment amb la temperatura, degut a que, a altes temperatures els productes estan més hidrogenats⁶⁵⁻⁶⁶.

Com conclusió, es pot dir que la temperatura afecta d'una forma considerable el coprocessat. És necessari treballar a una temperatura apropiada per a assolir una bona dissolució del carbó, però no massa elevada amb l'objectiu d'evitar la formació de coc. D'aquesta forma es produeixen productes de pes molecular més petit, menys aromàtics i menys condensats.

4.2 LA CATÀLISI EN EL COPROCESSAT.

En els processos de líquüefacció s'utilitzen dos tipus de catalitzadors⁶⁷, dispersats i suportats. Els primers són utilitzats sobretot per afavorir la dissolució del carbó, mentre que els segons tenen un paper selectiu cap a la hidrogenació dels fragments de carbó. Aquests catalitzadors no poden realment intercanviar els seus papers, no se sap si un catalitzador dispers pot tenir la mateixa selectivitat que presenten els suportats. L'accés restringit a la superfície catalítica en els catalitzadors suportats és un problema que pot tenir una influència directa sobre les reaccions entre el carbó i els residus utilitzats.

Els catalitzadors suportats són generalment combinacions de metalls tals com Co, Ni, Mo o W, que poden disposar de promotors addicionals, i distribuïts sobre suports porosos d'alúmina o sílica-alúmina. El catalitzador per a ser actiu, ha d'estar prèviament sulfidat, ja que la fase activa d'aquests metalls és sota forma de sulfurs. Aquests tipus de catalitzadors són utilitzats habitualment en el refinatge del petroli, o són

una versió desenvolupada dels catalitzadors emprats en el hidroprocessament de líquids destil·lables derivats del carbó. Aquests catalitzadors presenten l'inconvenient de perdre ràpidament la seva activitat en dipositar-se residus de carbó i perdre, en conseqüència superfície catalítica.

Els catalitzadors que afavoreixen la dissolució del carbó, els que s'han anomenat dispersos, són de dos tipus: metalls sulfidats i catalitzadors àcids. En el primer cas, els principals són el Fe i el Mo, que tenen unes característiques hidrogenatives contrastades. El catalitzador sulfidat es produeix in situ per reacció del promotor amb les fonts de sofre presents en la mescla reactiva, que poden ser internes (S orgànic del carbó o del residu) o externes (H_2S gasós o Na_2S). La pressió parcial de H_2S té una influència directa sobre el grau de sulfidació, i la posterior activitat del catalitzador. D'altra banda, el H_2S promociona reaccions de craqueig i la seva participació directa en les reaccions d'hidrogenòlisi pot contribuir en els efectes observats en presència de catalitzadors. Els catalitzadors àcids del tipus $ZnCl_2$ promocionen la ruptura dels enllaços per un mecanisme iònic. En general, aquests catalitzadors no milloren la hidrogenació i, per tant, no poden estabilitzar els fragments formats. Un dels grans desavantatges de l'ús d'aquests catalitzadors és la necessitat d'utilitzar-ne grans quantitats i, a més, per la seva acidesa, presenten propensió a oxidar els reactors, amb els problemes de construcció i manteniment que suposa.

En el coprocessat, el fet de no utilitzar un catalitzador té per conseqüència un augment de la producció de coc i l'obtenció de productes pesants que mostren limitacions en posteriors tractaments de millora de les seves característiques. L'efecte del residu es veu accentuat per la presència d'un catalitzador⁶⁹. Els resultats experimentals mostren d'una forma convincent que el principal paper del catalitzador és el de disminuir la fracció de radicals lliures^{70,71}, malgrat que la influència d'un catalitzador sobre la transferència d'hidrogen durant el coprocessat és molt complexa. L'efecte del catalitzador és particularment important a temperatures molt baixes, al voltant dels $350^\circ C$ ⁷⁰. Quan el solvent no és donador, els catalitzadors provoquen la dissociació de l'hidrogen molecular per a formar hidrogen atòmic, que intervé en les reaccions d'hidrogenació de les fraccions aromàtiques, de ruptura d'enllaços i d'estabilització dels radicals, be que en el mecanisme de ruptura d'enllaços, el catalitzador no participa directament, ja que depèn més de l'aport d'energia tèrmica. En el cas que el solvent sigui donador, aquest solvent actuarà com a

subministrador d'hidrogen⁶⁸ i aportarà rutes addicionals per al transport de l'hidrogen fins als fragments de carbó insaturats. El paper del catalitzador, en aquest cas, és el de facilitar en gran part el pas de l'hidrogen molecular a hidrogen actiu i millorar l'eficàcia de les reaccions d'estabilització dels radicals⁷⁰. En el cas en que la temperatura sigui molt alta, el nombre de trencaments d'enllaços augmenta, i s'estableix una competició entre l'estabilització dels radicals amb hidrogen i les reaccions de recombinació de radicals. Llavors és essencial mantenir l'activitat catalítica per a obtenir un alt grau d'activació de l'hidrogen per a evitar, així, les reaccions regressives. Quan el temps de residència es prolonga, la superfície catalítica es recubreix, progressivament de residus procedents del carbó i la seva activitat disminueix ràpidament. S'ha demostrat que, per a un temps de residència fixat, la superfície activa és proporcional a la càrrega del catalitzador. Si la superfície catalítica ha estat completament desactivada i el carbó continua generant radicals, s'assisteix a un progressiu predomini de reaccions regressives amb la consegüent aparició de coc i residus molt pesants. Una càrrega suficient de catalitzador evita aquest fenòmen⁶⁹.

La difusió dels fragments derivats del carbó, o carbó reactiu, a través dels porus del catalitzador és un factor molt important en la cinètica de les reaccions de líquuefacció del carbó. Moltes limitacions difusionals han estat observades amb les molècules d'asfaltens, preasfaltens i de carbó⁷³, degut a que en ser molècules grans, formades per anells heterocíclics altament condensats que engloben àtoms de S, O, N i metalls, la seva difusió a través dels porus és difícil, i tenen la possibilitat de formar dipòsits de coc en la superfície del catalitzador⁷⁴. Aquest fet indica que un augment de l'accessibilitat de la superfície catalítica activa, mitjançant unes vies difusionals més curtes, seria molt important a fi d'obtenir els productes desitjats⁷³. La conversió total augmenta considerablement amb el diàmetre dels porus, ja que una limitació en la grandària dels porus afecta la difusió i és solament convenient per a molècules de compostos lleugers⁷². Aquest augment del diàmetre dels porus té per inconvenient una més ràpida desactivació resultant d'una obstrucció dels porus. La pèrdua de l'activitat és resultat doncs d'una disminució de l'àrea superficial, del volum dels porus i del radi mitjà dels microporus^{72,75}.

Una de les millores en el desenvolupament de nous catalitzadors resideix en utilitzar diversos metalls junts, com pot ser el cas de Fe i Mo, on es pot donar un sinergisme entre ambdós, ja que cada metall proveix funcions

complementàries. L'ús d'un segon metall pot també reduir el cost de catalitzadors amb metalls valuosos. L'activitat hidrogenadora dels catalitzadors bimodals del tipus Ni-Mo, depèn de la concentració de la forma activa dels metalls⁷⁵. Aquests tipus de catalitzadors tenen una millor accessibilitat a l'estructura dels porus deguda a la utilització de dos metalls⁷⁶. Porus grans permeten l'entrada de les molècules més grans i, per tant de les fraccions més pesades del residu, amb el resultat d'una millor efectivitat de les superfícies internes del catalitzador. Aquesta influència es nota quan hi ha presència de coc ja que aquest té una relació H/C menys elevada que en el cas dels catalitzadors unimodals⁷⁵.

La utilització de catalitzadors en pols, en substitució de píndoles, permet augmentar la conversió i la producció d'olis. Aquest fet demostra que la longitud de les vies de difusió que una molècula ha de travessar per accedir al lloc catalític té un efecte directe sobre la qualitat dels productes obtinguts. D'altra banda, es nota també un augment del consum d'hidrogen, efecte sintomàtic d'un augment de la disponibilitat de l'hidrogen front al carbó, així com una millor dissolució del carbó⁵⁶.

L'elecció del tipus de suport és un factor bàsic, no solament per les seves propietats físiques, com són l'àrea superficial o el volum de porus etc., sino també per les seves propietats químiques, com la concentració i la distribució dels llocs actius i àcids⁷⁷, que poden influir considerablement en els processos d'hidrogenació i de formació de coc⁶⁷.

Existeixen moltes espècies químiques que han demostrat una activitat catalítica en la líquefacció del carbó i posteriorment en el coprocessat. Però un dels fets més significatius, és el poder autocatalític que posseix el carbó. Està demostrat que alguns constituents de la matèria mineral del carbó presenten una acció catalítica durant el coprocessat⁷⁸. Els carbons amb un alt contingut en cendres, tractats sense catalitzador, tenen uns resultats de conversió no molt inferiors, per be que sí noten una disminució en la producció d'olis⁷¹. Tots els carbons contenen pirita, en més o menys quantitat, i aquest constituent del carbó, que a temperatures superiors a 400°C es reduïda a pirrotita que seria la forma activa⁸², té la facultat d'accelerar les reaccions de transferència d'hidrogen des de l'hidrogen molecular⁸¹, en particular cap al solvent, augmentant així la velocitat del coprocessat i, per tant, la conversió del carbó. Encara que el catalitzador comercial de Ni-Mo, en petites concentracions resulta millor que la pirita degut a la seva elevada eficàcia inicial⁷⁹, altres efectes de la

pirita són que millora els asfaltens del residu en transformar-los en olis, però en canvi, no facilita la producció d'olis des del carbó⁷⁹; i que incrementa la producció de gasos i augmenta el consum d'hidrogen⁸⁰. L'activitat catalítica de la pirita depèn més de factors físics, com són la grandària de les partícules, que de la composició química⁷⁸. Un altre dels materials continguts en el carbó que tenen un efecte catalític són les argiles, o els minerals de silici, però aquest efecte de menor importància, es declara únicament en presència de catalitzadors suportats⁹².

Els catalitzadors comercials d'hidrotractament o hidrocracking, com per exemple el $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, han estat utilitzats àmpliament per a estudiar els efectes catalítics en el coprocessat. Generalment presenten millores sobre la conversió, la producció d'olis^{52,76} i l'obtenció de fraccions més valuoses⁷⁹, malgrat que el Ni-W, tot i sent també un catalitzador comercial d'hidrotractament, no dóna bons resultats⁵⁹. La addició de petites quantitats de Na o de P evita la desactivació dels catalitzadors $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ per deposició de carbó o de coc¹⁴. Els titanats també han estat probats com a suport de nombrosos metalls amb resultats desiguals. El Pd i el Mo són els que donen millors resultats en millorar tant la conversió del carbó com la producció d'olis; el Co i el Ni, tenen un efecte positiu solament sobre la conversió; el Sn i el Zn, per be que són catalitzadors molt actius en la líquefacció del carbó⁸⁸, en el coprocessat tenen un efecte pobre en provocar rendiments negatius^{86,87}. La utilització de Co suportat sobre titanats té diversos avantatges com l'increment de l'electronegativitat respecte al CoMo comercial, cosa que provoca una millor adsorció dels reactius. D'altra banda la porositat superior és una garantia per a una millor difusió dels hidrocarburs dins dels porus i el més gran nombre de llocs àcids afavoreix la transferència d'hidrogen amb una disminució de la formació de coc^{86,87}. En general, els catalitzadors amb un suport àcid donen millors resultats que els fabricats amb un suport bàsic¹⁴.

El Fe és un dels metalls més utilitzats en el coprocessat, en particular en forma d'òxid, ja que presenta moltes avantatges com són l'absència de porositat, la possibilitat d'augmentar la seva àrea superficial i el seu menor cost, que fan que aquest catalitzador sigui molt atractiu^{68,89}. La forma activa del catalitzador és la sulfurada, aquesta sulfuració és preferible fer-la *in situ* amb una moderada temperatura. L'òxid de ferro té per avantatges millorar la conversió del carbó, obtenint rendiments alts, incrementar la fracció destil.lable dels productes, en inhibir les

reaccions de repolimerització dels fragments de carbó solubilitzats⁹⁰, i a més, augmenta la conversió del residu de petroli, minimitzant la producció d'aigua i gasos¹⁶, malgrat que els catalitzadors de Fe poden ser poc eficaços en presència de solvents molt pesants^{52,85}. Amb petites concentracions de catalitzador en el medi reactiu, l'òxid de ferro té una activitat superior al Ni-Mo/Al₂O₃^{16,68}, encara que Wallace et al.⁶³ afirmen el contrari. Aquest catalitzador pot millorar-se dopant-lo amb petites quantitats de Mo, ja que la seva combinació té una major activitat inicial que l'òxid de ferro, i s'aprofita a més la llarga vida de Fe₂O₃ degut a la grandària dels seus porus⁶⁹. Les prestacions així obtingudes són similars a les d'un catalitzador Ni-Mo comercial, amb el mateix percentatge de Mo⁸⁹. Una altra forma química del Fe utilitzada és el FeSO₄. Aquest catalitzador millora considerablement la hidrogenació i evita la formació de coc. D'altra banda pot actuar conjuntament amb una atmosfera reactiva de H₂S. Aquest gas té un efecte contrastat com a promotor de la líquiefacció, si bé tot sol té un millor comportament catalític, degut a la facilitat en cedir els seus àtoms d'hidrogen i actuar com a iniciador radicalari^{83,91}. En tenir una major eficiència que l'hidrogen sol, pot intervenir en reaccions de transferència d'hidrogen i atacar als anells aromàtics per a formar enllaços aril-sulfur, i rera la seva descomposició en sulfur, promocionar la transferència^{60,84}. En condicions de poca severitat el H₂S és millor que el FeSO₄, tant en la quantitat com en la qualitat dels productes obtinguts, però a altes temperatures el comportament s'inverteix⁹¹. Amb la mescla de FeSO₄ i H₂S en condicions poc severes, s'assisteix preferentment a una hidrogenació en comptes d'un craqueig, convertint grans molècules aromàtiques en compostos parcial o totalment saturats que no poden ser més tard destil.lats⁹¹. En condicions més severes, augmenta la conversió i el percentatge de productes destil.lables, a més es pot notar un augment de la proporció de n-alcans i cicloparafines, que suggereixen un més alt grau d'hidrogenació del residu. Un lleuger augment del indà ens prova una major hidrogenació dels components derivats del carbó⁶⁴.

Un altre assaig realitzat ha estat la utilització de sals metàl.liques (Co, Ni i Mo) d'àcids orgànics⁷⁹. Aquestes sals tenen una activitat molt superior a les dels altres catalitzadors convencionals com són el Ni-Mo o el Co-Mo, per aquesta raó les proves s'han fet amb una càrrega reduïda de catalitzador. Els resultats obtinguts demostren que les sals són bons catalitzadors en obtenir conversions altes, i grans produccions d'olis⁷⁹.

S'han fet molt estudis comparatius entre catalitzadors suportats i dispersos, però els resultats no sempre coincidents depenen molt de les condicions operatives dels processos. Per il·lustrar aquest fet es poden presentar alguns dels resultats obtinguts en la bibliografia ja que si com a paràmetre es té en compte la millora global dels productes, s'obtenen les següents classificacions:

$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMo/Carbó} > \text{Co/Carbó} > \text{NiW/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 > \text{Ca(OH)}_2 > \text{sense}^{59}$

$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3 = \text{NiMo/Al}_2\text{O}_3 > \text{FeSO}_4 > \text{H}_2\text{S} > \text{sense}^{63}$

Sal de Mo > Sal de Ni > Sal de Co > NiMo/Al₂O₃ > Pirita > MoS > sense⁷⁹

Pirita > NiMo/Al₂O₃ > sense⁷⁹ (amb càrregues altes de catalitzador)

Com a conclusió es pot dir que els catalitzadors convencionals d'hidrotractament no són sempre la solució idònea per al coprocessat, ja que per una part els catalitzadors dispersos donen, en general, millors resultats que el suportats, mentre que els catalitzadors suportats tenen una vida molt curta, i són difícil de substituir i regenerar. Si a això s'afegeix que el seu cost molt elevat, no es té una opció clara per a l'elecció de catalitzadors.

4.3 L'ATMOSFERA REACTIVA I LA PRESSIÓ EN EL COPROCESSAT

Com s'ha vist anteriorment un dels aspectes fonamentals en el coprocessat és l'estabilització dels fragments, o radicals lliures, produïts durant el trencament tèrmic de l'estructura del carbó, així com una millora del solvent⁵⁶. Aquesta estabilització necessita grans quantitats d'hidrogen per tal d'obtenir una satisfactòria distribució dels productes. Aquesta distribució depèn, doncs, de l'entorn hidrogenador en que té lloc la reacció. Una atmosfera deficient en hidrogen, provoca conversions de carbó molt baixes, fins i tot negatives, degudes a l'aparició de reaccions regressives, amb la formació de coc o de productes similars a partir del carbó o del residu; productes que s'afegeixen, llavors, als productes insolubles. Normalment els solvents utilitzats en el coprocessat són rics en components aromàtics, bons com a vehicles transportadors d'hidrogen, però deficitaris en hidrogen cedible, per la qual cosa és necessària la utilització d'una atmosfera de caràcter hidrogenatiu. En presència d'hidrogen gasós, el percentatge de conversió augmenta i, si el procés és

catalític, la conversió és encara més alta, rendint majors percentatges de productes líquids⁵².

Diverses proves s'han fet per tal de substituir l'hidrogen molecular, molt costós en l'atmosfera de reacció. La utilització de gas de síntesi, mescla de CO i H₂, dóna resultats similars quant a conversió i percentatge de productes destil.lables que els obtinguts amb hidrogen^{52,100}. Un altre tipus d'assaig consisteix en emprant una mescla de CO/H₂O durant l'experiment. L'aigua és reduïda a hidrogen *in situ*, i s'obtenen bons resultats quant a conversió, però, en canvi, es nota una disminució en la producció d'olis⁹⁹. Un dels avantatges d'aquest procediment és l'abaratiment del procés degut al menor cost per a crear aquesta atmosfera. Les proves que han donat pitjor resultats són les realitzades amb atmosferes no hidrogenatives o inerts com les de N₂ o Ar, provocant una clara disminució de la conversió de carbó i de la producció d'olis⁷¹, per be que, amb la utilització de solvents amb un alt percentatge d'hidrogen cedible, es poden obtenir resultats similars als obtinguts amb hidrogen gasós¹⁰¹.

La influència de la pressió de l'atmosfera hidrogenativa ha estat molt estudiada. La majoria d'estudis en laboratori o amb planta pilot utilitzen una pressió que és compresa entre la atmosfèrica i 15 MPa, be que, la majoria d'ells utilitza una pressió compresa dins del rang 6-12 MPa. Un estudi fet a pressions baixes (1 atm), conclou que un augment de la pressió afavoreix la conversió del carbó però no la producció de gasos, ja que es nota una augment en la producció de CO₂, afavorit per l'eliminació de l'oxigen, en detriment d'una disminució en la producció d'hidrocarburs⁹⁷. L'efecte positiu de l'increment de la pressió inicial d'hidrogen ha estat corroborat per diversos estudis^{52,56,58}, malgrat la utilització de condicions operatives diferents. En tots els casos s'ha notat un augment de la conversió de carbó lligat a l'augment de la pressió. Òbviament, des d'un punt de vista cinètic, una major pressió permet una hidrogenació més ràpida i eficaç dels radicals, però aquest efecte té major relevància en el rang de pressió entre 0 i 6 MPa i és més moderat a pressions més elevades^{52,58}. D'altra banda, el rendiment en olis o productes destil.lables (nafta més olis pesants) creix amb la pressió, malgrat que el percentatge de nafta passa per un màxim, per la qual cosa és obvi que s'ha de mantenir una certa pressió d'hidrogen, però l'efecte beneficiós d'un increment addicional depèn de la severitat del procés i de la naturalesa de l'alimentació⁵⁸. Un altre estudi més recent⁶¹ troba que en

augmentar la pressió inicial d'hidrogen, el màxim de conversió apareix a temperatures menys elevades, disminuint més tard d'una forma accentuada. Aquests resultats no concorden amb altres de la literatura, ja que en general, es creu que la conversió a qualsevol temperatura creix amb la pressió. De totes formes una càrrega diferent pot modificar els mecanismes de transferència d'hidrogen, abans d'assolir el màxim, en destruir els compostos aromàtics responsables del transport de l'hidrogen fins als fragments del carbó.

Tothom està d'acord amb que la utilització d'una atmosfera hidrogenativa és favorable per tal d'obtenir valors alts de conversió de carbó, percentatges alts de productes destil.lables, així com una bona distribució de productes, però no està clar el benefici d'utilitzar una pressió molt alta, sobretot si es té en compte l'alt valor econòmic de l'hidrogen.

4.4 EL CARBÓ EN EL COPROCESSAT.

Una de les variables més importants en el coprocessat és el rang del carbó. Els intents realitzats per a relacionar els resultats del coprocessat amb les característiques globals del carbó han estat decepcionants. Un altre camí és intentar correlacionar els resultats obtinguts experimentalment amb alguna característica particular del carbó, per tenir una eina que permeti predir els resultats. La recerca d'aquesta correlació pot ser molt complicada, degut a les nombroses variables operatives que tenen una gran influència en el resultat final del coprocessat.

S'ha establert per a nombroses condicions experimentals diferents, que els grups de macerals que formen la vitrinita i la exinita (liptinita) són generalment més reactius que la inertinita. Aquest fet ha quedat confirmat per l'anàlisi dels macerals que ha demostrat que la inertinita està formada per estructures aromàtiques molt condensades que no poden ser convertides amb facilitat⁹³. Alguns autors han definit la fracció de macerals reactius (FRM) expressada per la relació⁹⁴:

$$\text{FRM} = \frac{\% \text{ vitrinita} + \% \text{ liptinita} - \% \text{ esporinita}}{100 - \% \text{ inertinita}}$$

Aquesta relació es correlaciona bé amb la reactivitat del carbons estudiats. A més, corrobora els resultats obtinguts que demostren que el nivell de

conversió del carbó depèn del percentatge d'inertinita present en el carbó⁶¹, be que, en algunes condicions operatives, caracteritzades per la presència de solvents molt hidrogenadors com la tetralina, la inertinita pot reaccionar, la qual cosa demostra, que és molt difícil relacionar estrictament la conversió amb la composició petrogràfica del carbó. La relació H/C ha estat molt estudiada a fi d'obtenir una relació amb la conversió. Els resultats obtinguts són discordants, des de cap relació possible⁹⁴, fins a una bona relació^{61,62}, passant per relacions petites o molt pobres⁹⁵. A la vista d'aquests resultats, no és possible treure cap conclusió convincent. En canvi, si es relaciona la raó H/C amb la producció d'olis, els resultats són més alentadors. En efecte, en els carbons de baix rang, on existeixen coeficients de transferència de masses petits que fan que el contacte entre el solvent i el carbó sigui baix, pot existir aquesta correlació⁸². A més, l'increment del màxim de la producció d'olis seria proporcional a l'increment de la relació H/C⁹³. L'augment de la relació H/C, és a dir, la disminució del rang del carbó és atribuïble a l'augment de la concentració dels grups alifàtics i a una menor concentració dels grups aromàtics. Aquest fet queda demostrat si es correlacionen la fracció $H_{\text{alifàtic}}/H_{\text{aromàtic}}$ amb la conversió, degut a que els carbons molt alifàtics es converteixen ràpidament⁹⁴.

Els grups hidroaromàtics tenen un paper important en el coprocessat en absència de solvent bon hidrogenador, limitant les reaccions regressives. La concentració d'aquests grups decreix amb l'augment del contingut en carboni (o la disminució de la relació H/C). L'observació de que certs carbons amb un alt contingut en grups hidroaromàtics no donen les millors conversions suggereix que no és la concentració sino la mobilitat d'aquests grups la que té importància en el coprocessat. La distribució dels grups hidroaromàtics també té la seva importància, ja que en general els grups dihidro són més hidrogenants que els grups tetrahidro⁹³. Els llargs grups alquils estan generalment presents en majors concentracions en els carbons de baix rang i són òbviament responsables de la quantitat d'olis parafínics produïts⁹³.

Els estudis de les reactivitats dels carbons en funció del seu rang donen resultats poc clarificadors⁵². Els carbons joves de baix rang subbituminosos o els lignits, que estan caracteritzats per una baixa aromaticitat, reaccionen fàcilment, ja que comencen a descompondre al voltant dels 250°C, i permeten tractaments en condicions poc severes. A temps de residència curts, reaccionen més lentament que els carbons d'alt

rang, però, a temps llargs, aquesta tendència s'inverteix completament per assolir els mateixos rendiments que els d'alt rang. Aquest fet pot ser atribuïble a que els carbons de baix rang tenen una densitat d'enllaços superior i es necessita més temps per a trencar-los, una altra explicació possible és que la dissolució inicial d'aquests carbons contenen altes concentracions de grups polars i per aquesta raó tenen una solubilitat menor en els solvents orgànics que els carbons de més alt rang. Els productes inicials presenten grups molt funcionals i són insolubles, pel que reaccionen més tard amb un consum regular i continu d'hidrogen. Al mateix temps poden aparèixer reaccions regressives de repolimerització del radicals lliures, atesa la incapacitat del solvent donador o de l'hidrogen molecular de penetrar en el carbó i estabilitzar els radicals⁹³, malgrat que la reactivitat dels lignits en presència de potents hidrogenadors és superior a la dels carbons de més alt rang, fins i tot amb temps de residència curts⁶². Normalment aquests carbons donen percentatges de líquids i gasos més baixos, ja que l'alt contingut d'oxigen té com a conseqüència limitar la producció d'olis. Les reaccions regressives dels grups funcionals que tenen lloc en els lignits, en condicions severes, com són decarboxilacions, condensacions d'estructures polihidroxi, poden ser atribuïdes a aquest alt contingut d'oxigen⁹⁶. Els carbons bituminosos d'alt rang requereixen condicions operatives molt severes comparades als de baix rang, com són temperatures de l'ordre de 400°C. Els carbons bituminosos volàtils rendeixen els més grans percentatges de productes destil.lables i una bona producció d'hidrocarburs gasosos. Les antracites són difícils de convertir, condueixen a conversions poc elevades i precisen de temperatures pròximes als 500°C. A més tenen tendència a produir gasos i el consum d'hidrogen és poc elevat. De totes formes, és clar que el tipus de carbó té un efecte significatiu en el grau de conversió, percentatge de productes i qualitat dels mateixos.

L'últim paràmetre que es desenvoluparà és el contingut en cendres. En general, un alt contingut en matèria mineral té un efecte negatiu en els processos de coprocessat de carbó, malgrat que un elevat percentatge de pirites és beneficiós⁸². Una desmineralització del carbó, així com un ús secat del carbó, si és de baix rang, permet tenir increments de la conversió amb temps de residència curts, degut principalment a que els solvents donadors d'hidrogen tenen un millor contacte amb la matèria orgànica⁹³. Un altre estudi pel contrari no observa diferències entre el

carbó d'origen i el desmineralitzat, i conclou que aquest efecte pot dependre del tipus de carbó estudiat⁹².

No existeixen molt estudis comparatius sobre la influència del carbó en el coprocessat. La comparació d'un carbó bituminós amb un lignit⁹⁷, reflecteix un més alt grau de conversió en el primer, resultats completament en contradicció amb els resultats abans discutits, però que tenen una explicació en el alt contingut de matèria inert o inertinita present en el lignit. Una de les conclusions més importants és que la proporció d'oxigen del carbó queda reflectida en els productes líquids. Un altre estudi sobre carbons xinesos amb un alt contingut en cendres^{57,58} i comparats amb altres carbons amb un alt contingut en matèria volàtil, demostra que no hi ha grans diferències entre els productes obtinguts, amb l'única conclusió de que la quantitat de gasos és directament proporcional al contingut en matèria volàtil. Altres autors no noten grans diferències en utilitzar carbons bituminosos i subbituminosos⁶⁴.

El caràcter heterogeni dels carbons segons les seves propietats com són la composició química, petrogràfica o el seu origen, fan que sigui molt difícil predir els resultats de les reaccions de coprocessat⁹⁸. D'altra banda, queda clar amb els resultats obtinguts experimentalment, que una sola propietat del carbó no pot predir la conversió per a tots els carbons⁹³. La conversió i la producció de líquids destil.lables no depenen únicament de les característiques individuals del carbó, sino també de les condicions operatives assolides.

4.5 INFLUÈNCIA DE LES CARACTERÍSTIQUES DE L'OLI.

Les característiques de l'oli tenen una gran influència en el coprocessat. Els olis utilitzats normalment són residus de petroli, atmosfèrics o de buit, però també poden ser crus, derivats destil.lats de petroli, productes intermedis de refinatge o quitrans provinents d'altres fonts d'hidrocarburs. Si es comparen aquests olis amb els olis usats normalment en els processos de líquiefacció, es poden apreciar nombroses diferències¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. En efecte, els primers presenten una proporció significativa de grups polars formats per heteroàtoms de O, S i N, mentre que en els líquids derivats del carbó, a causa de la propia líquiefacció, han estat parcialment o totalment eliminats de la fracció líquida. L'ús dels residus de petroli necessita, doncs, la presència de catalitzadors per

eliminar aquests heteroàtoms. Una altra de les grans diferències és que, en els solvents derivats del carbó, existeix una major proporció de compostos aromàtics i hidroaromàtics i, en conseqüència, una major proporció d'hidrogen transferible⁵⁰, la qual cosa és una de les característiques per a ser un bon solvent. Els olis utilitzats en el coprocessat són, doncs, generalment pitjors solvents i proporcionen contactes deficients entre els fragments del carbó i l'oli, per la qual cosa apareixen més problemes a l'hora d'estabilitzar els radicals lliures¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. En la Figura III.5 es pot apreciar la formació de precipitats que redueixen la interfase existent entre els compostos pesants i l'oli. Una altra de les característiques dels solvents utilitzats en el coprocessat és que l'hidrogen alifàtic predomina sota forma de cadenes saturades, mentre que en els olis derivats del carbó ho fa en forma hidroaromàtica. En la Figura III.6 es presenten els principals grups funcionals que predominen en cadascun dels tipus de solvent.

Les temperatures utilitzades en el coprocessat són normalment superiors a 400°C. Aquest fet implica la possible aparició de degradacions en els solvents utilitzats. Les degradacions poden fer-se per dues vies diferents, reaccions de condensació que provoquen l'aparició de coc i d'asfaltens amb una relació H/C molt baixa i desaparició de les fraccions poliaromàtiques i aromàtiques polars en benefici de les fraccions saturades. La disponibilitat de l'hidrogen en el medi reactiu determina quina de les dues vies predomina en un cas determinat. En qualsevol cas, cap de les dues vies és favorable, degut a que en la primera es produeixen espècies insolubles i en la segona es provoca la destrucció de les característiques que fan del residu un bon solvent hidrogenador¹¹⁰. En la Figura III.7 es presenten les principals reaccions que tenen lloc en el solvent, sobretot en el cas d'existir una deficiència hidrogenadora. Les reaccions de condensació aporten hidrogen addicional que es mostra insuficient per a prevenir la formació de coc.

Un residu bon hidrogenador amb una alta proporció d'hidrogen hidroaromàtic, pot no ser un bon solvent si no consegueix solubilitzar els fragments de carbó formats tèrmicament, ja que l'hidrogen serà inaccessible als radicals. Una de les característiques per a tenir una bona dissolució és que els radicals tinguin la mateixa o, al menys, similar estructura aromàtica que el solvent. Desafortunadament, aquest fet implica que el residu sigui molt poc donador d'hidrogen. La mescla d'aquests dos tipus de solvents dóna percentatges alts de conversió, en

reunir les característiques essencials d'un bon solvent^{111,112}. Una solució per tal d'evitar els problemes de degradació tèrmica és utilitzar solvents aromàtics amb un elevat punt d'ebullició, ja que aquests tipus de solvents contribueixen d'una forma significativa en la dissolució del carbó. D'altra banda la utilització d'aquests solvents demostra que la transferència d'hidrogen per la via hidroaromàtica no és sempre necessària per a la dissolució del carbó, malgrat que aquesta transferència pot incrementar el grau de dissolució i formar productes de millor qualitat⁹⁷.

Diferències notables poden ser observades en la conversió en utilitzar dos residus diferents, el primer bon solvent, i l'altre no¹⁰³. Els resultats impliquen que les característiques estructurals dels solvents afecten considerablement les interaccions amb el carbó. Els bons residus, o en tot cas més reactius, són en tots els casos més viscosos i també més aromàtics^{56,103,104,113}. Aquest punt és molt significatiu, ja que una de les característiques essencials per a que un residu sigui un bon solvent del carbó, és que sigui compatible amb el material aromàtic generat pel carbó. D'altra banda, els asfaltens contenen les espècies més condensades i, per aquesta causa, són els més eficients agents de transferència d'hidrogen¹⁰⁴. Un altre punt que pot tenir importància és el punt d'ebullició del solvent. En efecte, els solvents amb major proporció d'asfaltens són els que tenen més alt punt d'ebullició¹⁰⁴. Malgrat que és molt possible que no existeixi una relació directa entre el contingut d'asfaltens i el percentatge de conversió, i que la naturalesa d'aquests tingui més importància que la quantitat present en el residu, proves fetes amb residus on es van a eliminar els asfaltens^{56,103,104} demostren que no presenten efectes sinèrgics amb el carbó. Aquest fet confirma que encara que no existeixi una relació directa, els asfaltens tenen molta influència en les interaccions entre el carbó i els residus derivats del petroli, per tant els residus sense asfaltens no són gaire adequats¹⁰⁴.

La utilització de residus prehidrogenats no ofereix millores substancials^{79,102,103}, sino que pot empitjorar la qualitat dels productes degut a que una prehidrogenació pot produir una disminució dràstica dels compostos naftenoaromàtics del solvent que són els principals responsables de les transferències d'hidrogen als radicals del carbó⁷¹. De totes formes es pot notar una millora en la solubilització del carbó¹⁰³, deguda a la creació d'una hidroaromaticitat superior del solvent¹⁰¹. Un altre intent per a millorar el solvent consisteix en barrejar solvents derivats del carbó i del petroli, però es produeixen interaccions molt

complexes, amb efectes impredecibles sobre la qualitat final del producte. Afegir compostos donadors d'hidrogen a la mescla reactiva pot modificar d'una forma crítica la distribució dels productes, ja que, en efecte, el mateix solvent pot tenir dos comportaments diferents, promocionar la conversió en solubilitzar el carbó, però no millorar la producció d'olis, o l'efecte contrari¹⁰¹.

Quant al consum d'hidrogen, es pot dir que no existeix dependència entre el consum d'hidrogen i la naturalesa del solvent donador⁶⁵. Durant el coprocessat catalític, el tipus de solvent té una major influència en la producció d'olis que en el percentatge de conversió¹⁰¹. En general els residus de buit donen conversions baixes, qualsevol sigui la temperatura. La producció d'asfaltens decreix a alta temperatura, aquest fenomen depèn molt del solvent utilitzat i està accentuat quan s'utilitza residu de buit. Igualment la producció d'olis creix amb residu de buit a temperatures més elevades (460°C) que amb solvents destil·lats derivats del petroli (435°C). La producció de gasos és independent del residu utilitzat.

La complexitat de la composició dels residus utilitzats en el coprocessat, així com tots els processos físics i químics presents durant la reacció, fan que sigui molt difícil obtenir correlacions i per tant predir els resultats. D'una forma general, els millors solvents són els que tenen un punt d'ebullició alt, una viscositat elevada, una gran proporció d'asfaltens i per fi una també gran proporció de compostos aromàtics en la seva estructura.

4.6 EFECTE DE LA RELACIÓ CARBÓ / OLI D'ALIMENTACIÓ.

Un dels factors que presenta certa influència sobre la conversió del carbó, la producció d'olis i el consum d'hidrogen és la concentració del carbó en la mescla de l'alimentació. La complexitat del sistema de reacció del coprocessat, on es donen moltes reaccions simultàniament, presenta inconvenients a l'hora de discernir el comportament en relació a la raó carbó/oli. Són nombrosos els factors que provoquen efectes interactius i afecten a aquest comportament, dificultant la seva explicació. Els resultats obtinguts pels diversos autors sobre l'efecte provocat per la utilització de diferents relacions carbó/oli a l'alimentació són contradictoris en alguns

casos. Generalment un augment de la relació carbó/oli fins a una raó de 1/1, té per efecte augmentar la conversió del carbó^{63,64}, per be que no sigui de forma significativa⁹⁷. Aquest fet es demostra pel creixement del percentatge de les fraccions polars, compostos fenòlics i indà, derivats del carbó⁶⁴. Per altra banda, una disminució de la relació també provoca un augment de la conversió i de la producció d'olis⁷¹. Aquests resultats són clarament oposats, però es poden explicar pel baix contingut en fraccions aromàtiques dels solvents utilitzats, que obliga a que la hidrogenació es realitzi fonamentalment per transferència d'hidrogen des del solvent, per la qual cosa un augment de la proporció del residu, o oli, incrementa la capacitat hidrogenadora del medi reactiu.

Si se segueix l'evolució de la conversió en funció de la relació, s'obté un màxim de conversió amb concentracions molt petites de carbó, més tard disminueix fins a un mínim per a concentracions de l'ordre de 10%, per a finalment augmentar amb la concentració de carbó¹⁰⁵. Segons aquests resultats sembla que haurien de ser més d'un els mecanismes que regulen la dissolució del carbó. A petites concentracions, el residu pesant és essencialment l'únic vehicle hidrogenador. En consumir-se l'hidrogen disponible, es produeix una disminució de la conversió, però en augmentar la concentració, els líquids derivats del carbó produïts, en tornar-se el medi més aromàtic, adquireixen també la capacitat d'hidrogenar, i funcionen com a transportadors, aportant una capacitat addicional de poder hidrogenatiu. Aquest fet es tradueix en un augment de la conversió de carbó assolida. Aquesta segona via no és tan efectiva com la primera i per això el màxim de productes líquids apareix al voltant del 25% de concentració de carbó¹⁰⁵. D'altra banda, la qualitat dels productes destil.lables, no sembla afectada per la concentració de carbó en l'alimentació. Aquest comportament és confirmat per diversos autors que han trobat que els millors resultats s'obtenen amb una relació del 25%¹⁰⁴ i que, més tard no és noten grans diferències de conversió en variar la relació des del 25% fins al 75%, degut al petit efecte sinèrgic del residu que actua solament com a solvent¹⁰³. Es poden obtenir bons resultats fins i tot amb una relació propera al 1/1^{97,102}, sempre i quan es pugui mantenir una bona agitació de la mescla reactiva⁹⁷.

Un dels inconvenients d'augmentar la relació carbó/oli és que provoca un increment del percentatge de coc format durant el coprocessat. Aquest fet és pot atribuir a la limitada quantitat d'hidrogen transferible disponible en el residu, i la creixent demanda d'hidrogen imposada en augmentar la

relació. Paralelament una altra conseqüència és la disminució en la producció d'olis, que pot explicar-se per la mateixa raó⁵⁰.

D'una forma general, la influència de la relació carbó/oli en el coprocessat depèn molt de les característiques hidrogenadores del solvent. Els millors resultats s'obtenen amb una concentració de carbó compresa entre un 25% i un 50%.

4.7 INFLUÈNCIA DEL TEMPS DE RESIDÈNCIA.

El temps de residència dicta d'una forma general el grau de conversió assolit, així com la distribució dels productes obtinguts. La conversió creix amb el temps de residència fins a un màxim, per a més tard disminuir^{50,58,60} degut a l'aparició de reaccions regressives per damunt dels noranta minuts de temps de residència. Aquest fet es pot atribuir a les reaccions que predominen a temps curts que són una combinació de craqueig tèrmic i hidrogenació, mentre que a temps més llargs prevaleix una aromatització i en part, una condensació dels anells aromàtics⁵⁸. Aquest mecanisme és avalat pel fort increment de carboni aromàtic i la disminució de carbonis alifàtics que presenten els productes de reacció en augmentar el temps. La baixada de la conversió a temps llargs pot ser accentuada amb una relació carbó/oli elevada⁵⁰. Si es mantenen contínuament condicions hidrogenadores contínues durant al llarg del procés, és possible que la conversió augmenti indefinidament amb el temps i que la conversió quedi limitada únicament per la temperatura, responsable final del grau de trancament tèrmic assolit pel carbó⁵⁰.

En condicions mitjanes de severitat, pot observar-se un màxim entre 10 i 105 minuts de la conversió de carbó, dependent de les condicions operatives⁵⁸. La producció d'olis també creix fins a un màxim per a disminuir posteriorment, degut a la formació de productes de condensació. Malgrat que la producció de productes lleugers disminueix a temps llargs, la qualitat d'aquests productes és sempre millor, ja que es produeix un augment constant de la proporció de naftes^{58,66}. El consum d'hidrogen augmenta constantment amb el temps, però d'una forma més accentuada a temps curts⁵⁸. D'altra banda, el consum d'hidrogen amb el temps és independent del solvent i de la temperatura.⁶⁶ La producció de gasos augmenta també de forma contínua amb el temps de residència^{60,66}. Aquest creixement pot atribuir-se solament a la generació d'hidrocarburs,

ja que el CO₂ es produeix en les primeres etapes de reacció (10 minuts⁶⁶) i s'estabilitza⁵⁸ a un nivell que depèn de la temperatura⁶⁶. Els asfaltens, com espècie intermèdia entre la matèria orgànica i els olis, disminueixen però poden augmentar a temps llargs si les condicions operatives produeixen reaccions de condensació⁵⁸.

En definitiva, el temps de residència és una variable important per un bon desenvolupament del coprocessat. És necessari trobar l'equilibri entre un temps el suficientment elevat per tal de tenir un trencament satisfactori de l'estructura del carbó, i que no sigui massa gran com per a consumir tot l'hidrogen disponible, provocant així possibles reaccions regressives de recombinació que portarien a una major formació de coc i una baixada de la conversió aparent.

Taula III.1 Processos semicomercials de coprocessat.

Procés	T(°C)	P(MPa)	Cat.	H ₂	Observacions
Mark-I	420	--	No	No	23-30% de productes líquids
Mark-II	380-400	--	No	No	Extracte per carbonització
Cherry-P	>400	Alta	No	No	40% de líquids destil.lables
MHI	400-410	0.1	No	No	Quitrà com producte principal
Mobil-Oil	500	4	No	No	Visbreaking del residu i
	425	4	No	No	liqüefacció posterior
PYROSOL	380-420	8-10	No	Sí	Primera etapa de coprocessat
	480-520	8-10	No	Sí	i hidrocracking de l'extracte
CHEVRON	380-420	8-18	No	No	Solubilització del carbó
	440-460	14-18	Sí	Sí	seguida d'hidrotractament
Nippon Oil	400	6	No	Sí	Diverses etapes
LCI	430-450	14	No	No	Tractament tèrmic seguit
					d'hidrocracking
ARC	380-400	9(CO)	Sí	No	Doble procés de liqüefacció
	420-460	18(H ₂)	No	Sí	en atmosferes de CO i H ₂
HRI (COIL)	440-450	13-14	Sí	Sí	Evolució dels processos
					H-Coal i H-Oil
CANMET	370-440	3.5	Sí	Sí	Basat en l'hidrocracking
Rheinbraun AG	430-470	20-30	Sí	Sí	Evolució del procés Bergius
TUC	400-450	25	Sí	Sí	Temps curts de contacte
UOP	400-460	20	Sí	Sí	Catalitzador no suportat
EXXON	440	13	Sí	Sí	Alta relació carbó:residu (1:1)

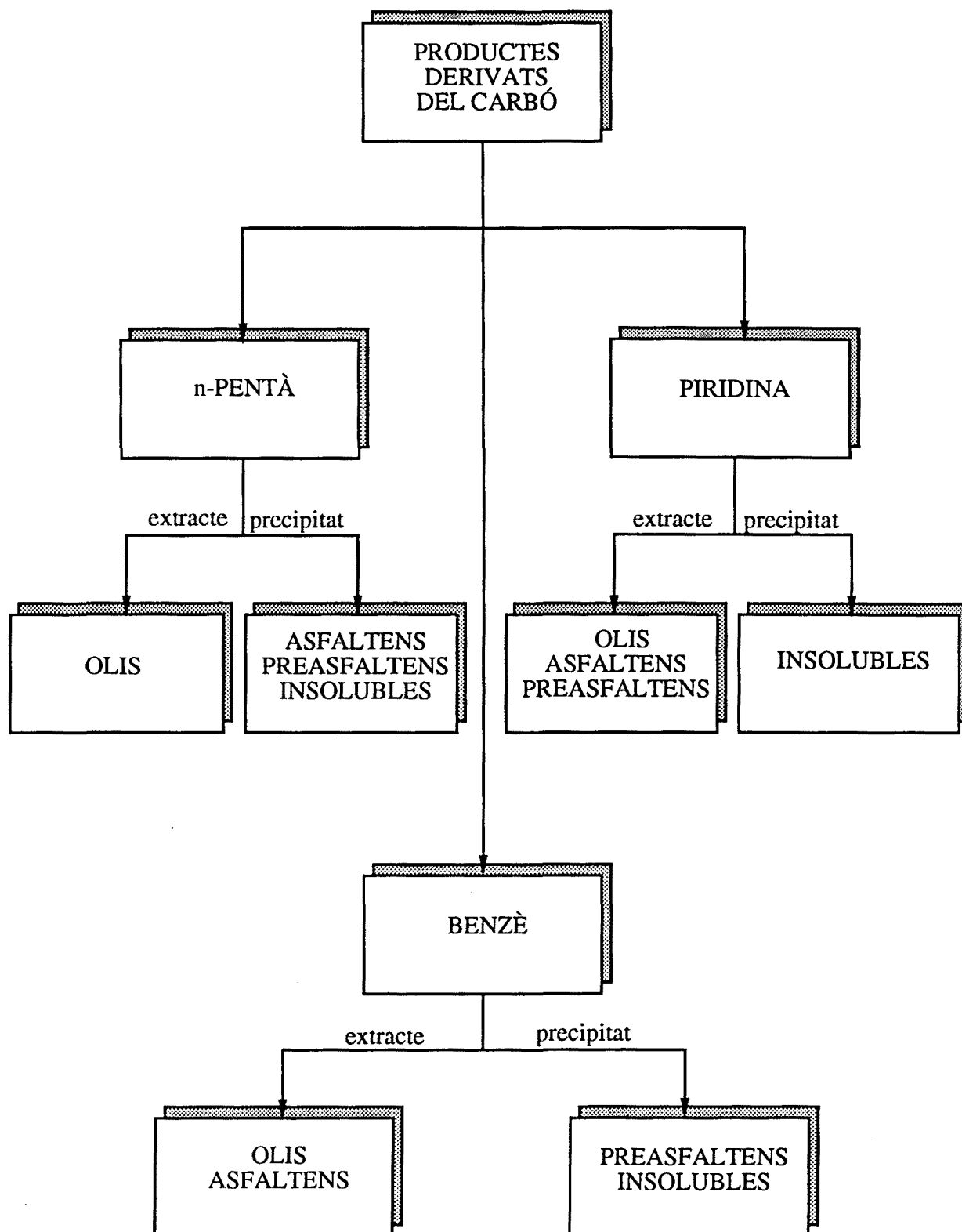
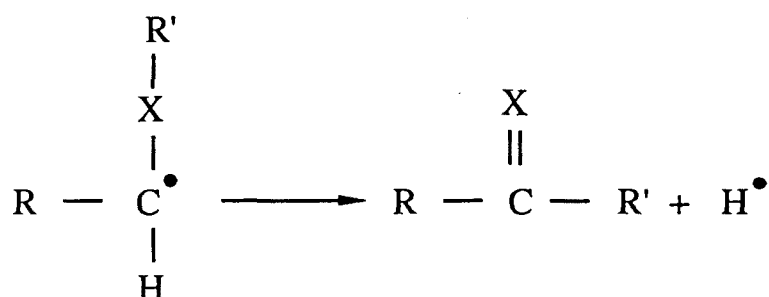


Figura III.1 Esquema de la separació en fraccions dels productes de la dissolució del carbó.

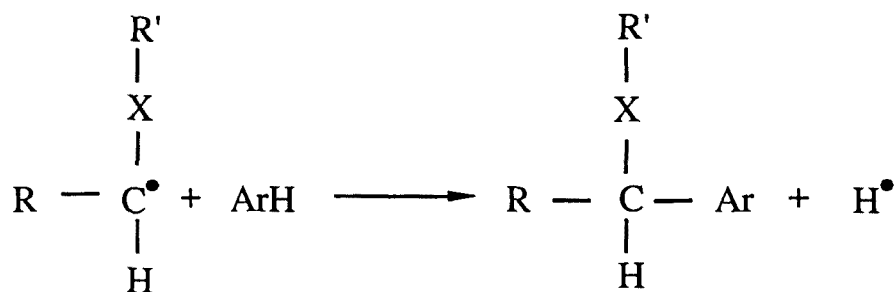
A) Reaccions de recombinació



B) Reaccions de reestructuració interna



C) Reaccions d'addició a estructures aromàtiques



D) Transferència d'hidrogen per part del solvent



Figura III.2 Reaccions d'estabilització de radicals.

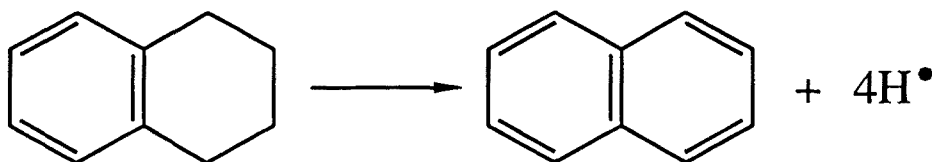


Figura III.3 Reacció de deshidrogenació de la tetralina.

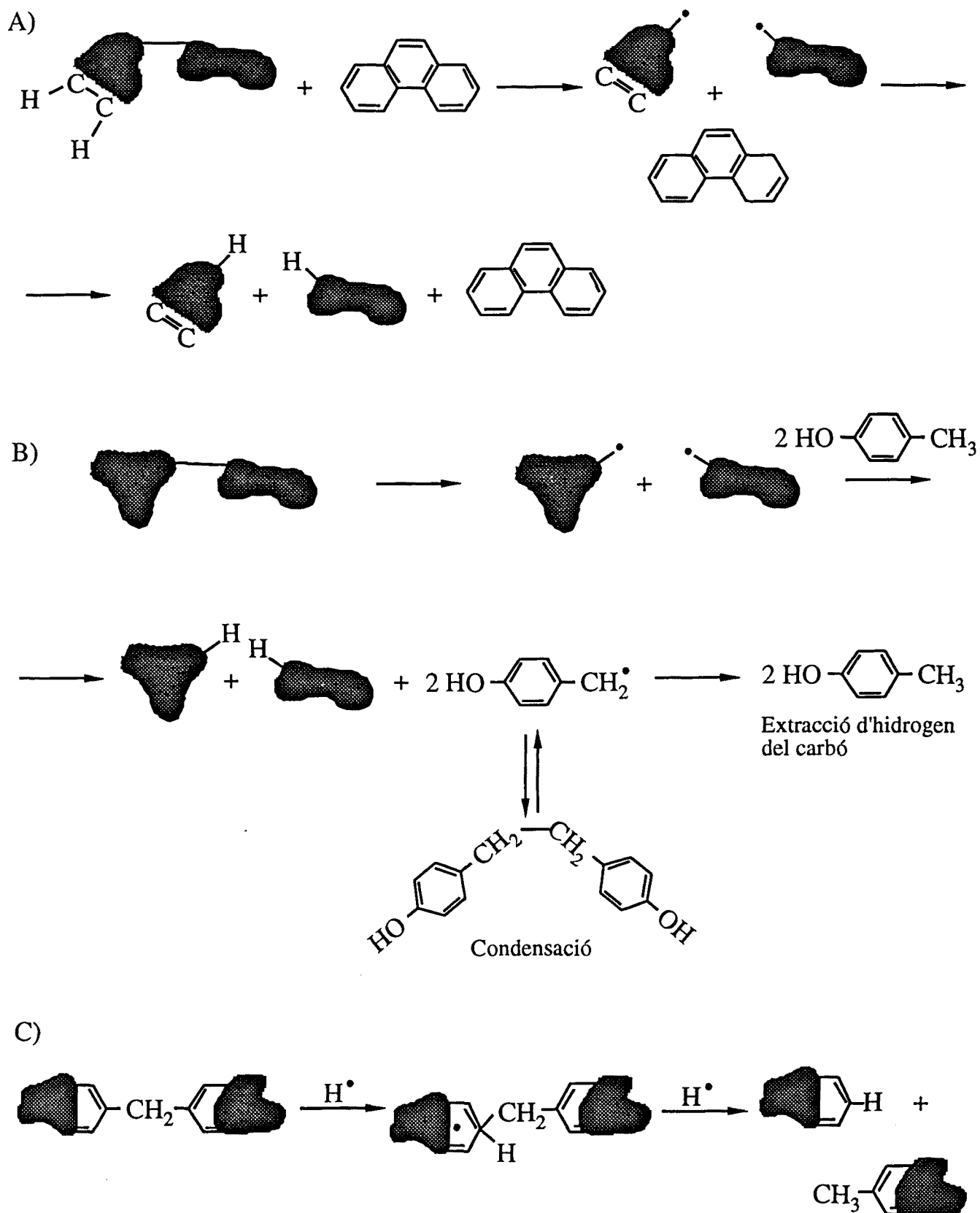


Figura III.4 Mecanismes de dissolució del carbó.
 A) Per transferència interna d'hidrogen.
 B) Per hidrogen transferit per fenols.
 C) Per addició catalítica d'hidrogen.

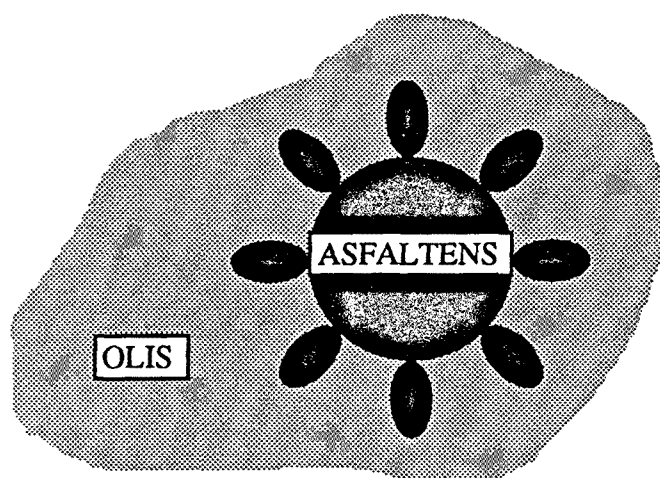


Figura III.5 Interfase olis-asfaltens en un mal solvent.

OLIS PESANTS I QUITRANS

LÍQUIDS DERIVATS DEL CARBÓ

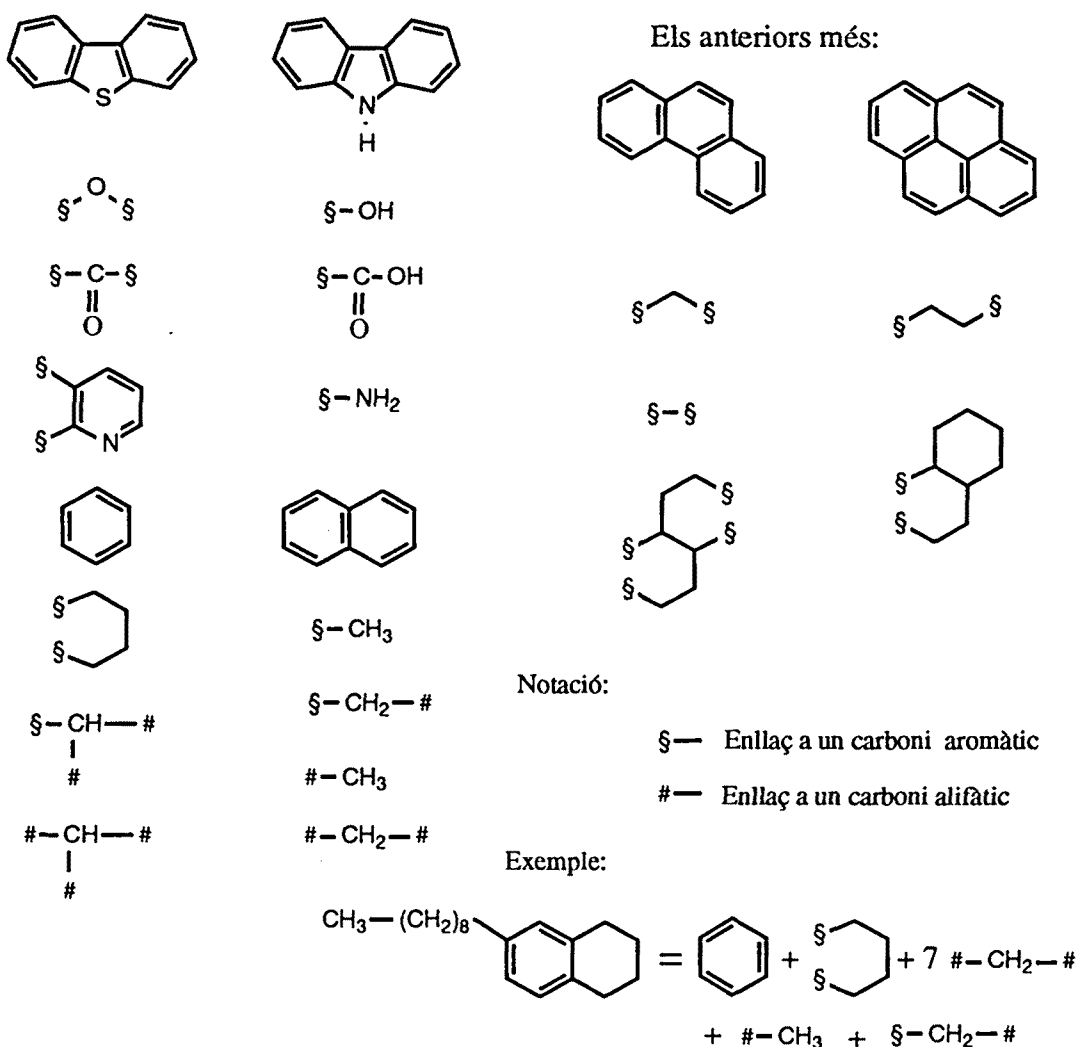
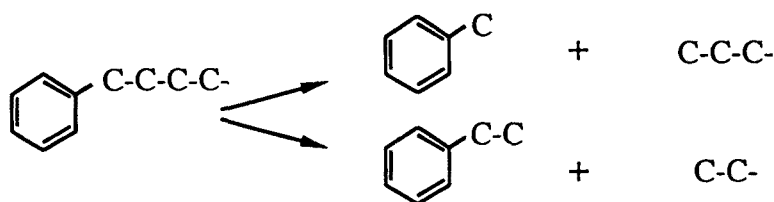
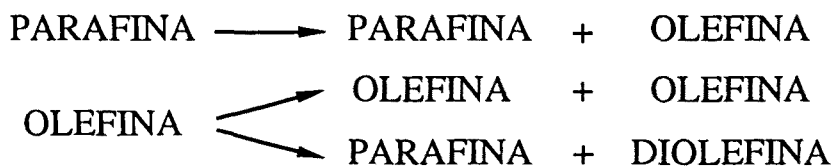
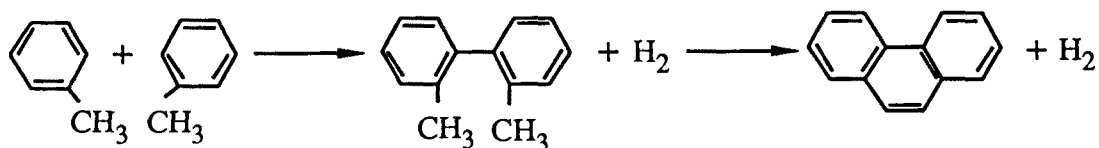


Figura III.6 Grups funcionals en els fuels d'origen fòssil.

a) Reaccions de trencament tèrmic



b) Reaccions de condensació



c) Reaccions de formació d'asfaltens

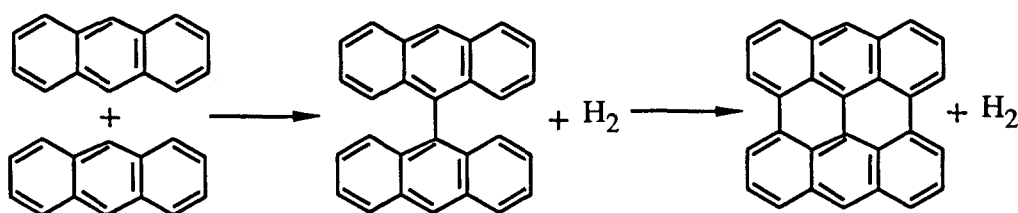


Figura III.7 Reaccions del solvent a temperatures elevades.

BIBLIOGRAFIA CAPÍTOL III

- 1 Font J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1991.
- 2 Fabregat A., Giralt J., Giralt F. "Solvolysis of a Catalan Lignite with Solvents of Low Hydrogen Donor Capacity", *Fuel* 1987, **66**, 835-839.
- 3 Giralt J., Fabregat A., Giralt F. "Kinetics of the Solvolysis of a Catalan Lignite with Tetralin and Anthracene Oil", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, **27**, 1110-1114.
- 4 Fabregat A., Giralt J., Giralt F. "Solvolysis of a Catalan Lignite", *Afinidad* 1988, **45**, 75-77.
- 5 Salvadó J., Giralt J., Fabregat A., Giralt F. "Catalytic Hydroliquefaction of Berguedà Lignite with Fuel Oil and Anthracene Oil under various Reactive Atmospheres", *Fuel* 1990, **69**, 743-746.
- 6 Giralt J., Fabregat A., Moros A., Giralt A. "Liqüefacció de Carbons: Aplicació a un Carbó Català", *Butll. Soc. Cat. Cièn.* 1991, **11**, 59-83.
- 7 Fabregat A., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1984.
- 8 Giralt J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1985.
- 9 Salvadó J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1988.
- 10 Moros A., Tesi Doctoral, Universitat de Tarragona, 1992.
- 11 Ceylan K., Stock L.M. "Reaction Pathways During Coprocessing", *Fuel* 1990, **69**, 1386-1393.
- 12 Boomer E.H., Saddington A.W., *Can. J. Res.* 1935, **12**, 825.
- 13 Moschopedis S.E., Hawkins R.W., Fryer J.F., Speight J.G. "Use of Heavy Oils (and Derivatives) to Process Coal", *Fuel* 1980, **59**, 647-653.
- 14 Cabo L.F., Rosal R., Diez F.V., Sastre H. "Coprocesamiento de Carbón y Residuos Pesados de Petróleo", *Ingeniería Química* 1990, Oct., 375-408.
- 15 U.S. -D.O.E./F.E.-0067, 1986.
- 16 Oelert H.H. "Review of State of the Art in Different Aspects of Coal Liquefaction" Review Contracted by the European Commission No. EN3V-0025-D(N), Feb., 1987.
- 17 Bohem F.G., Caron R.D., Banerjee D.K. "Coproprocessing Technology Development in Canada", *Energy & Fuel* 1989, **2**, 116-119.
- 18 "Coproprocessing of High Sulfur Coal, Heavy Oil Demonstrated", *Oil & Gas Journal*, 1989, Dec., 133.

-
- 19 Gatsis J.G. "Single-Stage Slurry Catalyzed Co-processing", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 1986, **31**, 181-191.
 - 20 Ignasiak B., Ohuchi T., Clark P., Aitchinson D., Lee T. "Two-Stage Coprocessing of Subbituminous Coal and Bitumen or Heavy Oil", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 1986, **31**, 200-207.
 - 21 Greene M., Gupta A., Moon W. "Coal Liquefaction/Resid Hydrocracking via Two-Stage Integrated Co-processing", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 1986, **31**, 208-215.
 - 22 Greene M., Gupta A., Moon W. "LCI Co-processing: A Family of Technologies for Upgrading Low Grade Feedstocks", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 1986, **31**, 300-306.
 - 23 Medina R.J., Keogh R.A., Barnett W.P., Sparks D.E., Spicer R.L., Davis B.H. "Hydroprocessing a western Kentucky tar sand bitumen alone and coprocessing with a western Kentucky #9 coal. Catalytic studies in a 1/8 tpd pilot plant", *Fuel Proces.g technol* 1991, **27**, 161-178.
 - 24 Cronauer D.C., Shah Y.T., Ruberto R.G. "Kinetics of Thermal Liquefaction of Belle Ayr Subbituminous Coal", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978, **17**, 281-288.
 - 25 Farcasiu M. "Fractionation and Structural Characterization of Coal Liquids", *Fuel* 1977, **56**, 9-14.
 - 26 White C.M., Schultz J.L., Sharkley A.G. , *Nature* 1977, **268**, 620.
 - 27 Snape C.E., Ladner W.R. "The chemical nature of asphaltenes from some coal liquefaction processes" , *Fuel Proces.g technol* 1984, **8**, 155-168.
 - 28 Snape C.E., Bartle K.D. "Definition of fossil fuel-derived asphaltenes in terms of average structural properties" , *Fuel* 1984, **63**, 883-888.
 - 29 Yoshida T., Chantal P.D., Sawatzky H. "A Simple Method for Analysis of Nitrogen and Phenolic Compounds in Synthetic Crude Naphta" , *Energy g Fuels* 1991, **5**, 299-303.
 - 30 Blanco C.G., Blanco J. "Capillary gas chromatographic and combined gas chromatography-mass spectrometric study of the volatile fraction of a coal tar pitch using OV-1701 stationary phase" , *Journal of chromatography* 1991, **539**, 157-167.
 - 31 Bukka K., Miller J.D., Oblad A.G. "Fractionation and Characterization of Utah Tar Sand Bitumens: Influence of Chemical Composition on Birumen Viscosity", *Energy g Fuels* 1991, **5**, 333-340.
-

-
- 32 Satou M., Nemoto H., Yokoyama S., Sanada Y. "Determination of Atomic Groups of Hydrocarbons in Coal-Derived Liquids by High Performance Liquid Chromatography and Nuclear Magnetic Resonance", *Energy & Fuels* 1991, **5**, 632-637.
 - 33 Satou M., Nemoto H., Yokoyama S., Sanada Y. "Calculation of Molar Volume of Hydrocarbons in Coal-Derived Liquids by a Group Contribution Method", *Energy & Fuels* 1991, **5**, 638-642.
 - 34 Satou M., Yokoyama S., Sanada Y. "Structural analysis and estimation of boiling point of hydrocarbons in a coal-derived liquid by a contribution method", *Fuel* 1992, **71**, 565-574.
 - 35 Satou M., Yokoyama S., Sanada Y. "Distribution in coal-derived oil of aromatic hydrocarbon compound types grouped according to boiling point by high performance liquid chromatography-gas chromatography/mass spectrometry", *Fuel* 1989, **68**, 1048-1051.
 - 36 Zerlia T., Pinelli G. "Asphaltenes determination in heavy petroleum products by partial least squares analysis of u.v. data", *Fuel* 1989, **68**, 1048-1051.
 - 37 Vernon L.W. "Free Radical Chemistry of Coal Liquefaction: Role of Molecular Hydrogen" , *Fuel* 1980, **59**, 102-106.
 - 38 Petrakis L., Grandy D.W. "The Nature and Role of Free Radicals in Coal Conversion Processes as Revealed by e.s.r. Studies", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1981, **A300**, 83-87.
 - 39 Petrakis L., Grandy D.W., Jones G.L. "Free Radicals in Coal and Coal Conversions. 7. An In-depth Experimental Investigation and Statistical Correlative Model of the Effects of Residence Time, Temperature and Solvents", *Fuel* 1982, **61**, 21-28.
 - 40 Petrakis L., Grandy D.W., Jones G.L. "Free Radicals in Coal and Coal Conversions. 8. Experimental Determination of Conversion in Hydroliquefaction", *Fuel* 1983, **62**, 665-670.
 - 41 Petrakis L., Jones G.L., Grandy D.W. "Free Radicals in Coal and Coal Conversions. 9. Statistical Correlative Models of the Effect of Process Variables on Hydroliquefaction Products", *Fuel* 1983, **62**, 671-680.
 - 42 Petrakis L., Grandy D.W., Jones G.L. "Free Radicals Chemistry: Key to Coal Liquefaction", *Chemtech* 1984, **14**, Jan., 52-57.
 - 43 Rahimi P.M., Dawson W.H., Kelly J.F. "Determination of Hydrogen Donor Ability of Heavy Oil/Bitumens and its Effect on Coal Dissolution", *Fuel* 1991, **70**, 95-99.
-

-
- 44 Cugini A.V., Lett R.G. "Coal/Oil Coprocessing Mechanism Studies", *Energy & Fuels* 1989, **3**, 148-153.
 - 45 Szladow A.J., Chan R.K., Fouda S. "Kinetics of Heavy Oil/Coal Coprocessing", *Energy & Fuels* 1989, **3**, 136-143.
 - 46 Curtis C.W., Cassell F.N. "Investigation of the Role of Hydrogen Donation in Thermal and Catalytic Coprocessing", *Energy & Fuels* 1989, **2**, 1-8.
 - 47 Kim H., Curtis C.W. "Reaction Pathways of Model Coprocessing Systems Using Molybdenum Naphthenate and Excess Sulfur", *Energy & Fuels* 1990, **4**, 206-214.
 - 48 Kim H., Curtis C.W. "Interactive Chemistry of Coal-Oil Reactions Using Model Systems", *Energy & Fuels* 1990, **4**, 214-219.
 - 49 Curtis C.W., Chung W.J. "Effect of Coal and Residuum on Reactions Ocurring in Coal-Petroleum Processing", *Energy & Fuels* 1989, **3**, 148-153.
 - 50 Miller T.J., Panvelker S.V., Wender I., Tierney J.W. "Thermal Non-catalytic Coprocessing of Illinois No.6 Coal with Maya Resid and Boscan Crude", *Fuel Proces.g technol* 1989, **23**, 23-38.
 - 51 Audeh C.A., Yan T.Y. "Coprocessing of Petroleum Residue and Coal", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, **26**, 2419-2423.
 - 52 Speight J.G., Moschopedis S.E. "The Co-processing of Coal with Heavy Feedstocks", *Fuel Proces. Technol.* 1986, **13**, 215-232.
 - 53 Garcia A.B., Schobert H.H. "Effects of organic sulfur content on thermolysis and hydrogenolysis of lignites", *Fuel Proces. Technol.* 1990, **24**, 179-185.
 - 54 Garcia A.B., Schobert H.H. "Hydrodesulfurization of Spanish Lignite with a High Organic Sulfur Content", *Coal Preparation* 1989, **7**, 47-54.
 - 55 Bloss R., Bosse R., Oelert H.H. "Hydrogenation of Brown Coal in Petroleum Derived Solvents. Part I- Introduction and Temperature Dependence", *Erdöl & Kohle Erdgas Petroch.* 1986, **39**, 426-427.
 - 56 Curtis C.W., Tsai K.J., Guin J.A. "Evaluation of Process Parameters for Combined Processing of Coal with Heavy Crudes and Residua", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, **24**, 1259-1266.
 - 57 Chen Y.G., Gao J.S., Oelert H.H. "Coprocessing of Chinese Bituminous Coals. 1) Survey", *Erdöl & Kohle Erdgas Petroch.* 1988, **41**, 300-302.
 - 58 Chen Y.G., Gao J.S., Oelert H.H. "Coprocessing of Chinese Bituminous Coals. 2) Influence of Residence Time, Hydrogen Transfer, Hydrogen
-

-
- Pressure, Catalysts and Temperature for Pangi in a Case Study", *Erdöl & Kohle Erdgas Petroch.* 1988, **41**, 449-453.
- 59 Monnier J., Kriz J.F. "Catalysts for Hydroprocessing Mixtures of Heavy Oil and Coal", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1986, **25**, 537-541.
- 60 Sofianos A.C., Butler A.C., Louwrens H.B. "Catalytic Liquefaction of South African Coals Using the Carbon Monoxide/Water System. Part 1: Pyrite Catalysis", *Fuel. Proces. Technol.* 1989, **22**, 175-188.
- 61 Font J., Fabregat A., Salvadó J., Moros A., Bengoa C., Giralt F. "Influence of temperature and hydrogen partial pressure of the coprocessing of two Spanish lignites with a vacuum residue", *Fuel* 1992, **71**, 1169-1175.
- 62 Marco I., Chomon M.J., Legarreta J.A., Arias P.L. "Relationship between Liquefaction Yields and Characteristics of Different Rank Coal", *Fuel Proces. Technol.* 1990, **24**, 127-133.
- 63 Wallace S., Bartle K.D., Kemp W., Steedman W., Flynn T., Burke M.P. "Coal Conversion in Co-processing with Heavy Petroleum Residues", *Fuel Proces. Technol.* 1990, **24**, 225-230.
- 64 Farnand B.A., Rahimi P.M., Fouda S.A. "Characterization of Naphta Produced from Coprocessing Coal-Heavy Oil", *Fuel Proces. Technol.* 1988, **19**, 153-164.
- 65 Bloss R., Bosse R., Oelert H.H. "Hydrogenation of Brown Coal in Petroleum Derived Solvents. Part II- Influence of Solvent and Temperature", *Erdöl & Kohle Erdgas Petroch.* 1986, **39**, 518-519.
- 66 Bloss R., Bosse R., Oelert H.H. "Hydrogenation of Brown Coal in Petroleum Derived Solvents. Part III- Influence of Residence Time for Petroleum Residue and Coal Derived Solvent", *Erdöl & Kohle Erdgas Petroch.* 1987, **40**, 38-39.
- 67 Derbyshire F. "Catalysis in Direct Coal Liquefaction", *Chemtech* 1990, **20**, July, 439-443.
- 68 Bacaud R. "Influence of Catalysts upon Hydrogen Transfer Pathways during Hydroliquefaction of Coal ", *Appl. Catal.* 1991, **75**, 105-117.
- 69 Bacaud R. "Evaluation of Catalytic Activity in Hydroliquefaction of Coal", *Fuel. Proces. Technol.* 1991, **28**, 203-219.
- 70 Cebolla V.R., Diack M., Oberson M., Bacaud R., Cagniant D., Nickel-Pépin-Donat B. "Effect of various Catalysts on the Chemical Structure of Oils and Asphaltenes obtained from the Hydroliquefaction of a Highly Volatile Bituminous Coal", *Fuel. Proces. Technol.* 1991, **28**, 183-201.
-

-
- 71 Bloss R., Bosse R., Oelert H.H. "Hydrogenation of Brown Coal in Petroleum Derived Solvents. Part IV- Influence of Solvent Prehydrogenation, Catalyst and Slurry-Ratio", *Erdöl & Kohle Erdgas Petroch.* 1987, **40**, 360-361.
 - 72 Martínez M.T., Martínez M.D., Osàcar J., Miranda J.L. "Coal Liquefaction, Deactivation of Coal Hydrogenation Catalysts", *Fuel Proces. Technol.* 1988, **18**, 51-58.
 - 73 Curtis C.W., Guin J.A., Kamajian B.L. Moody T.E. "Effect of Coal Catalyst Size on Coal Liquefaction Reactions and Kinetics", *Fuel Proces. Technol.* 1986, **12**, 111-125.
 - 74 Shimura M., Shiroto Y., Takeuchi C. "Effect of Catalyst Pore Structure on Hydrotreating of Heavy Oil", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1986, **25**, 330-337.
 - 75 Stiegel G.J., Tischer R.E., Polinski L.M. "Hydroprocessing of Solvent-Refined Coal: Effect of Catalysts Properties", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* 1983, **22**, 411-420.
 - 76 Tischer R.E., Narain N.K., Stiegel G.J., Cillo D.L. "Large Pore Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts for Coal Liquid Upgrading", *J. Catal.* 1985, **95**, 406-413.
 - 77 McCormick R.L., King J.A., King T.R., Haynes H.W. "Influence of Support on the Performance of Coal Liquid Hydrotreating Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, **28**, 940-947.
 - 78 Andrès-Besson M., Charcosset H. "Mécanismes, cinétique et catalyse de la liquéfaction du charbon par hydrogénation sous pression, synthèse bibliographique", *Rev. I.F.P.* 1984, **39**, 2.
 - 79 Curtis C.W., Tsai K.J., Guin J.A. "Catalytic Coprocessing: Effect of Catalysts Type and Sequencing", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, **26**, 12-18.
 - 80 Garg D., Givens E.N. "Pyrite Catalysis in Coal Liquefaction", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982, **21**, 113-117.
 - 81 Brooks D.G., Guin J.A., Curtis C.W., Placek T.D. "Pyrite Catalysis of Coal Liquefaction, Hydrogenation, and Intermolecular Hydrogen Transfer Reactions", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, **22**, 343-349.
 - 82 Snape C.E., "Similarities and differences of coal reactivity in liquefaction and pyrolysis" , *Fuel* 1991, **70**, 285-288.
 - 83 Murakami K., Yokono T., Sanada Y. "An Investigation of the Role of Hydrogen Sulphide in Coal Liquefaction Catalysis by High Temperature and High Pressure e.s.r.", *Fuel* 1986, **65**, 1079-1080.
-

-
- 84 Sofianos A.C., Butler A.C., "Catalytic Liquefaction of South African Coals Using the Carbon Monoxide/Water System. Part 2: Nature of the Oils", *Fuel. Proces. Technol.* 1989, **22**, 189-204.
- 85 Moschopedis S.E., Ozüm B. "Co-processing of Alberta Subbituminous Coal with Oil Sand Bitumen", *Liquid Fuel Technol.* 1984, **2**, 193-209.
- 86 Monnier J., Dénès G., Potter J., Kriz J.F. "Catalysts Supported on Hydrous 'Titanates' for Hydroprocessing Mixtures of Heavy Oils and Coal", *Energy & Fuels* 1987, **1**, 332-338.
- 87 Monnier J., Fairbridge C.W., Brown J.R., Kriz J.F. "Molybdenum Catalysts Supported on Hydrous 'Titanates' for Low Severity Coprocessing of Heavy Oil and Coal", 9th Int. Congress on Catalysts 1988, Vol. I, 182-189.
- 88 Besson M., Bacaud R., Brodski D., Bussiere P., Charcosset H., Djega-Mariadassou G., Oberson M., Sharma B.K. "Hydroliquefaction of Coal Catalysed by Tin Compounds", *Fuel* 1990, **69**, 35-43.
- 89 Bacaud R., Charcosset H., Jamond A. "Determination of Coal Reactivity in Catalyzed Hydroliquefaction", *Fuel. Proces. Technol.* 1990, **24**, 163-169.
- 90 Aitchinson D.W., Clark P.D., Fitzpatrick E., Hawkins R.W., Lee T.L.K. "The Liquefaction of Alberta Subbituminous Coals with Iron-Sulphur Catalysts Systems", *Fuel* 1986, **65**, 603-607.
- 91 Rahimi P.M., Fouda S.A., Kelly J.F. "Coproprocessing Using H₂S as a Promotor", *Fuel* 1987, **66**, 1215-1218.
- 92 Parker R.J., Fong D.T., Heck G.L. "Agglomeration and Coprocessing of Alberta Subbituminous Coal", *Fuel Proces. Technol.* 1990, **24**, 231-236.
- 93 Snape C.E. "Characterization of Organic Coal Structure for Liquefaction", *Fuel Proces. Technol.* 1987, **15**, 557-279.
- 94 Baldwin R.M., Voorhees K.J., Durfee S.L. "Relationship of Coal Characteristics to Coal Reactivity for Direct Hydrogenation Liquefaction", *Fuel Proces Technol.* 1987, **15**, 281-292.
- 95 Moschopedis S.E., Özüm B. "Coproprocessing of Alberta Subbituminous Coal with Oil Sands Birumen", *Liquid Fuel Technol.* 1984, **2**, 193-209.
- 96 Song C., Schobert H.H., Hatcher P.G. "Temperature-Programmed Liquefaction of a Low-Rank Coal", *Energy & Fuels.* 1992, **6**, 326-328.
- 97 Yan T., Espencheid W.F. "Liquefaction of Coal in a Petroleum Fraction Under Mild Conditions", *Fuel Proces. Technol.* 1983, **7**, 121-133.
-

-
- 98 Durie R.A. "Coal Properties and their Importance in the Production of Liquid Fuels- an Overview", *Fuel* 1982, **61**, 883-888.
 - 99 Del Bianco A., Girardi E., Anelli M. "Liquefaction Coprocessing with Synthesis Gas", *Fuel Proces. Technol.* 1991, **27**, 235-245.
 - 100 Parker R.J., Clark P.D., Ignasiak B.L., Lee T., Ohuchi T. "Coprocessing of Highvale Coal with Athabasca Bitumen in Syngas Mixtures", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 1986, **31**, 307-315.
 - 101 Curtis C.W., Tsai K.J., Guin J.A. "Effects of Solvent Composition on Coprocessing Coal with Petroleum Residua", *Fuel Proces. Technol.* 1987, **16**, 71-87.
 - 102 Stiegel G.J., Lett R.G., Cillo D.L., Tischer R.E., Narain N.K. "Noncatalytic Conversion of Residuum in Two-Stage Coal Liquefaction", *Can. J. Chem. Eng.* 1987, **65**, 82-88.
 - 103 Flynn T., Kemp W., Steedman W., Bartle K.D., Burke M., Taylor N., Wallace S. "Thermal Extraction of Bituminous Coal with Petroleum-derived Solvents", *Fuel Proces. Technol.* 1989, **23**, 197-204.
 - 104 Wallace S., Bartle K.D., Burke M.P., Egia B., Lu S., Taylor N., Flynn T., Kemp W., Steedman W. "Characterization of Petroleum Feedstocks for Coal-Oil Co-processing", *Fuel* 1989, **68**, 961-967.
 - 105 Fouda S.A., Kelly J.F., Rahimi P.M. "Effects of Coal Concentration on Coprocessing Performance", *Energy & Fuels* 1989, **3**, 154-160.
 - 106 Whitehurst D.D., Butrill S.E., Derbyshire F.J., Farcasiu M., Odoerfer G.A., Rudnick L.R. "New Characterization Techniques for Coal-derived Liquids", *Fuel* 1982, **61**, 994-1006.
 - 107 Petrakis L., Ruberto R.G., Young D.C., Gates B.C. "Catalytic Hydroprocessing of SRC-II Heavy Distillate Fractions. 1. Preparation of the Fractions by Liquid Chromatography", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, **22**, 292-298.
 - 108 Petrakis L., Young D.C., Ruberto R.G., Gates B.C. "Catalytic Hydroprocessing of SRC-II Heavy Distillate Fractions. 2. Detailed Structural Characterization of the Fractions", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, **22**, 298-305.
 - 109 Allen D.T., Grandy D.W., Jeong K.M., Petrakis L. "Heavier Fractions of Shale Oils, Heavy Crudes, Tar Sands and Coal Liquids: Comparison of Structural Profiles", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, **24**, 737-742.
-

-
- 110 Tiwari P.K., Sastre H., Chornet E., Kotlyar L.S., Ripmeester J.A., Overend R.P. "Thermal Treatment of Lloyminster Heavy Oil: Yield and Product Separation by Adsorption Chromatography", *Fuel Proces. Technol.* 1989, **23**, 1-21.
- 111 Rincón J.M., Angulo R. "Petroleum Heavy oil Mixtures as a Source of Hydrogen in the Liquefaction of Cerrejon Coal", *Fuel* 1986, **65**, 899-902.
- 112 Rincón J.M., Ramírez J., Cruz S. "Co-processing of some Colombian Coal Using Petroleum Heavy Oil as Hydrogen Donor and Anthracene Oil as Co-solvent", *Fuel* 1990, **69**, 1052-1054.
- 113 Gray M.R., Jokuty P., Yeniova H., Nazarewycz L., Wanke S. E., Uchia U., Krzywicki A., Sanford E. C., Sy O.K.Y. "The relationship Between Chemical Structure and Reactivity of Alberta Bitumens and Heavy Oils", *Can. Journal Chem. Eng.* 1991, **69**, 833-843.
-

*Estudi de variables d'operació
en el coprocessat de lignit
i efecte de la
desmineralització prèvia.*

Memòria presentada per en:
CHRISTOPHE BENGOA
per optar al grau de
Doctor en Ciències Químiques
TARRAGONA, juny de 1993

CAPÍTOL IV TREBALL EXPERIMENTAL.

1. INTRODUCCIÓ.

Aquest treball d'investigació és una part integrant d'un ampli estudi experimental sobre l'avaluació de la influència que exerceixen les diferents variables d'operació sobre el coprocessat. En treballs anteriors^{1,2}, s'ha realitzat un estudi de l'efecte de la temperatura de reacció, de l'acció catalítica de catalitzadors suportats diferents, del tipus de lignit utilitzat, de la disponibilitat de l'hidrogen en la atmosfera reactiva, i també s'ha ajustat un model cinètic. Aquest treball tracta de profunditzar en l'estudi de algunes de les variables, com són la influència de la pressió inicial d'hidrogen i la seva acció juntament amb la temperatura, un ampli estudi de l'efecte catalític utilitzant tota una gamma de catalitzadors suportats, comercials o de fabricació pròpia. Tantmateix, s'estudien les diferències observades quan s'utilitza carbó desmineralitzat, o un residu de buit de característiques diferents. En tots els casos s'ha utilitzat el mateix carbó, lignit del Berguedà, la mateixa relació residu / carbó / catalitzador, en aquest cas de 20 / 5 / 1, així com una mateixa càrrega inicial de reactius.

Els resultats previs obtinguts en els anteriors treballs^{1,2}, han demostrat que la disponibilitat de l'hidrogen era un factor molt important pel bon desenvolupament del coprocessat. Una disminució de la càrrega de reactius tenia per efecte un increment del volum de reactor per a la fase gasosa d'hidrogen i una disminució del consum d'hidrogen juntament amb una menor producció de gasos durant la reacció. Tots aquests efectes implicaven una major pressió d'hidrogen durant la reacció. El següent pas lògic a realitzar, és, tal com s'ha fet en aquest treball, augmentar la pressió parcial d'hidrogen, en aquest cas, des dels 8 MPa fins a 10 i 12 MPa, i estudiar l'efecte de la temperatura a aquestes noves pressions.

Les dades obtingudes han permès escollir unes condicions òptimes d'operació, i fixar la temperatura i la pressió d'operació que s'han

mantingut constants al llarg de la resta de l'estudi. Una altra de les variables estudiades ha estat l'acció catalítica. La utilització de catalitzadors de ferro és usual en el coprocessat. Per a tenir una visió més global de l'efecte d'aquest metall, s'han fabricat quatre catalitzadors de ferro amb diferents càrregues, compreses entre el 6 i el 25% en pes com a òxids. Degut a la coneguda eficàcia del molibdè en l'eliminació dels heteroàtoms, s'ha emprat també un catalitzador bimodal de ferro (25%) i de molibdè (10%). Per a obtenir una informació més àmplia sobre el comportament catalític i poder realitzar comparacions, dos catalitzadors comercials habitualment utilitzats en els processos d'hidrotractament de les fraccions de petroli han estat provats, un de Ni-Mo i l'altre de Co-Mo. Òbviament, també s'han efectuat proves sense cap catalitzador i amb alúmina sola.

L'important efecte autocatalític trobat pel lignit del Berguedà, ha indicat la necessitat d'estudiar l'acció catalítica sobre un carbó desmineralitzat. En efecte, a causa del seu alt contingut en cendres, el lignit va interferir sensiblement en els resultats obtinguts en precedents treballs, impossibilitant la formulació de conclusions d'una forma dràstica quant a l'acció dels catalitzadors. En aquesta part del treball experimental s'estudiaran, doncs, tots els casos abans citats, però utilitzant lignit desmineralitzat, més un experiment en el que s'afegiran cendres com a catalitzador, a fi de determinar el paper exacte d'aquestes cendres durant el coprocessat.

Un altre paràmetre estudiat és l'efecte del residu de buit, juntament amb el carbó o sense ell. La utilització de dos residus amb una composició molt diferent permet discernir el paper representat pel residu durant el coprocessat. També es portarà a terme un estudi de la hidrogenació del residu sense carbó per tal de determinar la part que ocupa el residu en la producció i la qualitat final dels productes. En la Taula IV.1 es recullen els experiments realitzats en treballs precedents^{1,2}, mentre que en la Taula IV.2 es mostren les condicions experimentals utilitzades en aquest treball de recerca.

2. EQUIPS EXPERIMENTALS PRINCIPALS.

L'equip bàsic del muntatge experimental és un reactor autoclau capaç de treballar en presència d'atmosfera reactiva en condicions d'alta

temperatura i pressió, amb el qual s'ha treballat en condicions discontinües. Aquest autoclau de marca "AUTOCLAVE ENGINEERS" amb número de sèrie #E86-10271-1, té una capacitat nominal de 300 cm³ i és capaç de treballar amb unes condicions conjuntes màximes de 485°C de temperatura i 34 MPa de pressió. L'autoclau disposa de cinc accessos a l'interior distribuïts tal com es descriu a continuació. En un primer accés s'ha instal·lat una vàlvula de seguretat tarada a 25 MPa amb una derivació cap a un transductor de pressió. En un segon accés s'ha connectat una vàlvula que permet regular l'entrada i la sortida dels gasos. El tercer accés correspon a una presa de mostres i els dos últims permeten fer funcionar l'autoclau en continu. Aquests tres últims accessos no han estat utilitzats i s'han mantingut segellats en tots els experiments.

L'agitació dels reactius s'efectua mitjançant un agitador magnètic "Magnedrive" que permet treballar amb una estanqueïtat absoluta a altes pressions i temperatures. La màxima velocitat d'agitació possible amb aquest agitador és de 3000 rpm, no obstant, la velocitat emprada durant els experiments ha estat de 500 rpm, suficient per assegurar una correcta mescla dels reactius. Aquesta velocitat ha estat controlada per un taquímetre incorporat al sistema. En la Figura IV.1 pot observar-se un esquema de l'autoclau.

El calentament del reactor s'efectua mitjançant un forn tubular de 1700 W de potència que envolta l'exterior del cos de l'autoclau. El control de temperatura del reactor i del forn es realitza per mitjà de dos termopars de Cromel-Alumel tipus "K", instal·lats a l'interior de sengles beines situades dins del reactor i dins del forn, respectivament, i connectats a un controlador P.I.D. "Ultra-Therm", que permet actuar sobre el forn desconnectant-lo en el cas de que se sobrepassi la temperatura de reacció fixada. El forn pot assolir una temperatura màxima de 760°C, la qual cosa permet un ràpid calentament dels reactius. D'altra banda, el reactor disposa d'un serpenti de refrigeració intern per a frenar dràsticament les reaccions en finalitzar el temps de reacció. El fluid utilitzat és aire a pressió, ja que així s'eviten els possibles problemes resultants d'utilitzar aigua amb elevades temperatures.

Amb l'objectiu de mesurar en tot moment la pressió existent a l'interior del reactor, l'autoclau disposa d'una connexió a un manòmetre regulat entre 0 i 8000 psia (0 i 55 MPa), i una altra al transductor abans citat. El transductor tipus "ECA" està connectat a un convertidor "LEE

INTEGER" que permet mesurar pressions entre 0 i 400 bar (0 i 40 MPa). Els dos senyals, de temperatura i de pressió, són recollits per un convertidor analògic-digital "DT2801", quedant enregistrades en un suport magnètic mitjançant el software "LABTECH NOTEBOOK". D'aquesta forma resta arxivada la història de la pressió i de la temperatura durant cadascun dels experiments per a una posterior utilització.

La línia de sortida de gasos de l'autoclau està connectada a un equip de recollida i mesura del volum dels gasos. Aquest equip, representat en la Figura IV.2, consta, essencialment, de tres parts, una trampa per a líquids amb la finalitat d'evitar possibles arrossegaments de líquids durant el buidat, un manòmetre de mercuri en forma d'"U" que permet mantenir sempre una pressió de sortida dels gasos compresa entre 1 i 2 atm i, finalment, un conjunt de recipients de recollida de mostres plens d'una dissolució saturada de clorur sòdic en aigua, per a evitar la dissolució dels gasos, principalment el sulfur d'hidrogen. Aquest equip disposa d'una sortida de gasos connectada directament a una trampa de líquids, a un rotàmetre, que fixa un cabal constant dels gasos, i a un cromatògraf "HP-5890", on es realitza l'anàlisi cromatogràfic de la fase gasosa dels productes de reacció. En la Figura IV.3 es mostra l'equip complet utilitzat. Un altre equip important és el de preparació de catalitzadors, aquest equip està constituït bàsicament per tres unitats diferents, l'unitat d'impregnació, l'unitat de calcinació i l'unitat de sulfidació. Una informació més detallada pot ser obtinguda en treballs previs².

3. PREPARACIÓ DELS REACTIUS.

3.1 EL CARBÓ.

El lignit del Berguedà utilitzat en tots els experiments ha estat subministrat per l'empresa "CARBONES DE BERGA S.A.", amb la denominació "025 D". El carbó rebut estava constituït per fragments de grandària considerable. Una primera operació efectuada fou una molturació en un triturador de sòlids, per a més tard separar la fracció de grandària diferent en una tamisadora automàtica "SELECTA". Una vegada separada la fracció desitjada en aquest treball, 60-100 mesh (0.246-0.147 mm), s'emmagatzema en un recipient exent d'aire i a baixa temperatura per a evitar una possible oxidació del carbó. El carbó ha

estat caracteritzat mitjançant anàlisi elemental, immediata i petrogràfica, els resultats dels quals es poden consultar a la Taula IV.3.

3.2 ELS RESIDUS DE BUIT.

Els residus de buit de petroli han estat subministrat per una banda per l'empresa "REPSOL PETROLEO S.A.", i per l'altra per una empresa alemana. El primer d'ells es denominarà VR1, i el segon VR2. Per a ambdós residus s'ha realitzat l'anàlisi elemental, així com la determinació de les llurs composicions en asfaltens i olis. Aquestes dades, juntament amb les densitats, estan recollides en la Taula IV.4. Prèviament a la seva utilització, el residu de buit, sòlid a temperatura ambient es fracciona en petits fragments que puguin ser introduïts fàcilment dins del reactor. Igual que el carbó, el residu s'emmagatzema en un recipient exent d'aire i a baixa temperatura.

Per determinar les característiques dels dos residus s'havia d'efectuar els pertinents anàlisis amb les mateixes tècniques que posteriorment s'utilitzaran pels productes. En primer lloc s'ha efectuat una cromatografia d'adsorció selectiva per separar les fraccions parafíniques, aromàtiques i polars. Els resultats es poden veure a la Taula IV.5. En el residu VR2, es nota una disminució important del valor de la fracció aromàtica, així com un augment de la fracció parafínica. Els resultats de la longitud de les cadenes estan a la Figura IV.4, on es pot observar un percentatge superior de molècules curtes en el residu VR2. En els pesos mitjans dels olis i dels asfaltens, presentats en la Taula IV.6, es pot constatar que malgrat el feble percentatge d'asfaltens en el residu VR2, aquests son d'un pes molecular molt més elevat. De la mateixa forma, els olis també tenen un pes molecular més elevat. L'alt percentatge d'olis en el residu VR2 no està acompanyat per un pes baix. Els olis d'aquests residu estan al limit de considerar-los com asfaltens.

Els anàlisis del percentatge d'hidrogens aromàtics de la fracció aromàtica, Taula IV.7, confirmen que amés d'una disminució de la fracció aromàtica del residu VR2, aquesta té un caràcter encara menys aromàtic. Per últim, les corbes ASTM D-1160 presentades en la Figura IV.5, mostren unes temperatures d'ebullició de les fraccions menys elevades pel residu VR1.

En definitiva, els dos residus presenten unes característiques molt diferents, tant en els percentatges de totes les fraccions, com del pes molecular d'elles. Aquestes marcades diferències permeten suposar que han de donar comportaments diferents en el coprocessat. Aquests efectes són els que es tractaran en el capítol següent.

3.3 ELS CATALITZADORS.

Durant tot el treball experimental s'han utilitzat set catalitzadors, cinc d'ells de fabricació pròpia, preparats en treballs anteriors^{1,2}. Aquests són el FeMo, amb uns percentatges en pes de 25% de ferro i 10% de molibdè com a òxids; els Fe6, Fe10, Fe18 i Fe25, amb uns percentatges respectius en pes del 6%, 10%, 18% i 25% de ferro també com a òxid. Els catalitzadors comercials d'hidrotractament, concretament un Co-Mo, amb denominació "ICI 416" i d'una càrrega en pes de 15% de cobalt i de 3% de molibdè, i un Ni-Mo denominat TK-551 amb una càrrega en pes del 14% de molibdè i 3.4% de níquel. Per últim, s'ha utilitzat també alúmina com a catalitzador. Aquesta alúmina, així com la utilitzada com a suport dels catalitzadors fabricats, ha estat subministrada per l'empresa "ALBERTO BENBASSAT S.A.". Per a la preparació dels catalitzadors s'ha utilitzat el mètode de càrrega en sec, que consisteix en successives etapes d'impregnació, assecat i calcinació fins assolir la càrrega de metall desitjada. Els catalitzadors han estat sulfidats prèviament a la seva utilització. Aquesta operació té lloc en un reactor de llit fix en unes condicions d'una hora a 350°C amb un corrent de 100 cm³/h d'una mescla gasosa del 10% de sulfur d'hidrogen i del 90% d'hidrogen en volum. Els catalitzadors així preparats es conserven en un recipient en absència d'aire. Tots els catalitzadors, així com l'alúmina han estat caracteritzats per adsorció de gasos sobre la superfície lliure emprant la tècnica "B.E.T."^{3,4}, en un equip automàtic. Amb aquesta tècnica s'han determinat l'àrea superficial, el diàmetre mitjà de porus i el volum total de porus. Les dades obtingudes es presenten en les Taules IV.8, IV.9 i IV.10, mentre que en les Figures IV.6, IV.7 i IV.8 es mostren les isoterms d'adsorció-desorció corresponents a cadascun dels catalitzadors.

3.4 ELS GASOS.

L'hidrogen utilitzat en les reaccions, així com el nitrogen usat per a purgar i fer les proves de fuites, són de qualitat puríssima amb menys d'un 0.001% d'impureses, han estat subministrats per l'empresa "CARBUROS METALICOS S.A." i no precisen de cap pretractament.

3.5 EL CARBÓ DESMINERALITZAT.

La desmineralització del carbó s'ha efectuat segons un procediment altament contrastat^{5,6}, en el qual s'eliminen completament el i parcialment el .El procediment, modificat a fi de desmineralitzar una més gran quantitat de carbó a l'hora, comença amb el tractament de 60 g de carbó, lliure d'humitat, amb 400 ml de HCl (5N) durant 45 min en un bany d'aigua termostatitzat a 55-60°C, tenint cura d'agitar-lo cada 5 minuts. Aquest tractament es realitza en un got de precipitats de P.V.C. per a evitar la corrosió del vidre en els passos posteriors. Una vegada s'ha deixat reposar 10 min es filtra el contingut del recipient amb una bomba de buit i es renta amb aigua desmineralitzada. El carbó es transfereix de nou al got de precipitats, utilitzant la menor quantitat d'aigua possible, i es tracta amb 400 ml de HF (d=1.13 Kg/l), repetint el procediment anterior, inclosa la filtració amb 50 ml d'aigua. Ara es tracta amb 500 ml de HCl concentrat, repetint tot el proces de calentament. Després s'elimina l'àcid per decantació, rentant el residu tres vegades amb 400 ml d'aigua. La resta es filtra i es renta 20 vegades amb 250 ml d'aigua calenta cadascuna d'elles, i es deixa el carbó filtrant durant entre 10 a 20 minuts amb una bomba de buit. Finalment s'asseca el carbó en una estufa.

Aquesta operació s'ha repetit 20 vegades per tal de disposar d'un pes aproximat de 1000 g de carbó desmineralitzat. En la Taula IV.11 s'han recollit els valors de les anàlisis efectuades sobre el carbó desmineralitzat, i es comparen al carbó normal.

4. DESENVOLUPAMENT D'UN EXPERIMENT.

La part essencial d'aquest treball d'investigació és l'execució d'un experiment i l'aplicació de diferents anàlisis sobre els productes obtinguts. Es pot dir que un experiment típic comença amb la pesada dels reactius en un granitari "SARTORIUS" model "1264 MP". Els pesos introduïts en el

reactor han estat, en tots els casos, 45.00 g de residu de buit, 11.25 g de carbó i 2.25 g de catalitzador, si era utilitzat. D'aquesta forma la relació màssica residu / carbó és, sempre, de 4 / 1 i la de carbó / catalitzador de 5 / 1. En els casos en que s'ha utilitzat solament residu de buit s'han mantingut les mateixes quantitats, tant de residu com de catalitzador. En aquestes quantitats estàn incloses la humitat i les cendres contingudes en el carbó i en el residu.

El següent pas consisteix a tancar l'autoclau i instal·lar totes les connexions. Una vegada que l'autoclau està hermèticament segellat, per assegurar-se de que no existeixen fuites, es realitza una prova de pressió amb nitrogen a 12M Pa. Si no existeixen fuites evidents, es deixa l'autoclau sota pressió tota la nit com a mesura de total seguretat de l'equip. Al dia següent es buida el nitrogen del reactor i es càrrega amb hidrogen a la pressió desitjada, 10 o 12 MPa depenent de l'experiment a realitzar. Mentre tant, s'efectua el precalentament del forn, es prepara el suport informàtic d'adquisició de dades de temperatura i de pressió. Quan el forn està suficientment calent, es puja fins al reactor i s'inicia l'adquisició de dades. El precalentament previ del forn permet una velocitat d'escalfament de l'ordre de 15 °C/min. Una vegada el reactor ha arribat als 100°C i quan el residu de buit ha deixat d'ésser sòlid, s'inicia l'agitació a una velocitat que, en tots els casos, ha estat de 500 rpm. En el moment en que s'assoleix la temperatura d'experimentació desitjada, es controla la temperatura del procés al llarg d'una hora de forma automàtic, malgrat que en casos extrems es pot actuar directament i manualment sobre el forn. Amb aquestes condicions, es consueix treballar amb un perfil de temperatura prou estable, com es pot veure en la Figura IV.9, amb oscil·lacions màximes de temperatura de l'ordre de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. En la Figura IV.10 es pot observar un perfil de pressió obtingut en les mateixes condicions.

Finalitzat el temps de reacció, es procedeix a baixar el forn i, tot seguit a refrigerar el reactor mitjançant un corrent d'aire a pressió a través del serpentí de refrigeració, la qual cosa permet interrompre dràsticament les reaccions que tenen lloc dins del reactor. La velocitat de refredament assolida és d'uns 20 °C/min en els primers instants, suficient per evitar reaccions importants després de finalitzar el temps de reacció. Una vegada finalitzada l'adquisició de dades, sempre tres hores després de l'inici de l'experiment i quan el reactor està a temperatura ambient, es procedeix a la determinació del volum de gasos mercès al sistema de

recollida i mesura abans descrit. Els gasos són directament analitzats per cromatografia de gasos, en estar connectada una sortida a un cromatògraf de gasos dotat de vàlvula automàtica d'injecció .

Una vegada despressuritzat el reactor, s'obri l'autoclau i es procedeix a recollir els productes obtinguts així com el material que no ha reaccionat. L'extracció dels productes es realitza per mitjà d'un rentat complet del reactor utilitzant 500 cm³ de toluè, el qual solubilitza les fraccions més lleugeres, olis i asfaltens, i arrossega els més pesants i insolubles com el carbó no reaccionat, el coc que pot haver-se format, el catalitzador i les cendres. Els balanços de matèria realitzats demostren que el grau de recuperació dels compostos és de més del 99% respecte a la càrrega de reactius.

El següent pas consisteix en separar els productes obtinguts. La separació s'efectua a fi d'obtenir fraccions pseudocomponents segons les seves corresponents solubilitats en diversos solvents orgànics. En aquest treball, s'han separat els productes en tres fraccions segons les seves solubilitats en toluè i hexà. Les fraccions obtingudes són la matèria orgànica insoluble (IOM), insoluble en toluè i hexà; els asfaltens, solubles en toluè i insolubles en hexà; i els olis, solubles en ambdós solvents. Aquest procediment és una lleugera modificació del original⁷, respecte del qual s'ha eliminat la fracció dels preasfaltens, solubles en THF i insoluble en toluè i hexà, degut al poc interès que presenten, tant industrialment com econòmicament. Aquest esquema de separació, mostrat en la Figura IV.11 juntament amb totes les tècniques analítiques aplicades a les fraccions, ja ha estat utilitzat en estudis previs^{1,2}. Les separacions s'han efectuat mitjançant una bateria d'extractors Soxhlet, un dels quals és representat en la Figura IV.12, utilitzant cartutxos d'extracció de la grandària de porus adequada.

5. ANÀLISIS DELS PRODUCTES.

S'han efectuat diferents anàlisis de les quatre fraccions obtingudes. La separació i quantificació dels gasos s'ha realitzat en un cromatògraf "HP 5890" equipat amb una vàlvula automàtica de quatre vies. La separació dels gasos es realitza en una columna cromatogràfica "TEKNOKROMA" 50 / 80 Porapak Q 12'x1/4" SS, en les condicions presentades en la Taula IV.12, utilitzant un detector de conductivitat

tèrmica (TCD). El senyal produït s'ha dirigit a una placa de conversió analògico-digital "DT 2801" i enregistrada sobre suport magnètic mitjançant el software "LABTECH NOTEBOOK". Posteriorment, per mitjà del software "LABTECH CHROM", s'identifiquen i quantifiquen els gasos H₂, N₂ i O₂, CH₄, CO₂, C₂H₆, H₂S i C₃H₈. En la Figura IV.13 es mostra un cromatograma típic de la fase gasosa resultant d'un experiment de coprocessat.

Els olis, en ésser la fracció més interessant, des del punt de vista industrial, ha estat la fracció més estudiada. En primer lloc s'ha efectuat una nova separació per cromatografia en columna oberta. En la Figura IV.14 es pot observar l'equip utilitzat. Aquesta tècnica està àmpliament utilitzada en la caracterització de derivats del petroli^{8,9} i proporciona tres subfraccions denominades parafines, aromàtics i polars, depenent de l'espècie que predomina en cadascuna d'elles. Bàsicament, aquesta tècnica consisteix en una adsorció selectiva de la mostra sobre alúmina i sílica. L'elució successiva amb hexà, toluè i THF permet la separació d'aquestes subfraccions. La posterior eliminació dels solvents en un rotavapor amb buit, a 20 mm de Hg, permet llur quantificació, i l'obtenció de la composició global. Amb la finalitat d'obtenir més informació s'ha aplicat una cromatografia de gasos en columna capilar a les subfraccions parafíniques i aromàtiques. La columna utilitzada és una "KROMXPEK SGE" de 25 mx0.32 mm revestida de sílica fusa i amb "BP5" com a fase estacionària amb 0.5 µm de gruix. Les condicions operatives per a cadascuna de les subfraccions estan en les Taules IV.13 i IV.14. En les Figures IV.15 i IV.16 es presenten sengles cromatogrames típics d'aquestes subfraccions.

Per a poder observar canvis estructurals en la subfracció aromàtica, s'han determinat les contribucions dels hidrogens d'entorn aromàtic i alifàtic. La tècnica utilitzada és la ressonància magnètica nuclear de protó (¹H NMR), amb un equip "VARIAN Gemini 300", utilitzant tetrametilsilà com a compost de referència, cloroform deuterat com a solvent i efectuant un escombrat entre 0 i 10 ppm. En la Figura IV.17 es pot observar un espectre representatiu d'entre els obtinguts.

Per a tenir una visió global de les característiques dels olis, s'ha sotmès aquesta fracció a una cromatografia de exclusió (SEC), amb la finalitat de determinar-ne el pes molecular mitjà. Aquesta tècnica ja ha estat àmpliament utilitzada per aquest fi^{10,11}. L'equip de cromatografia líquida

utilitzat és un "BECKMAN System GOLD", amb dos columnes en sèrie "HP PL-Gel" de 10 μm de grandària de partícula i 100 Å de diàmetre de porus. Aquestes columnes permeten realitzar separacions en un rang de pes molecular comprès entre 0 i 4000. Per a la detecció s'ha utilitzat un fotòmetre UV i el senyal s'ha enregistrat sobre suport magnètic. D'altra banda s'ha desenvolupat el software necessari pel tractament de les dades i la posterior obtenció del pes mitjà. La calibració de les columnes s'ha efectuat amb patrons estàndard de poliestirè¹². En la Taula IV.15 estan descrites les condicions operatives, mentre que en la Figura IV.18 es mostra la recta de calibració dels patrons i en la Figura IV.20 un cromatograma típic de la fracció d'olis.

Des d'un punt de vista industrial, s'ha realitzat sobre la fracció d'olis una destil.lació simulada seguint la norma ASTM D-2887¹³, la qual proporciona com a resultat una distribució del rang d'ebullició dels olis. Les corbes obtingudes, mitjançant les correlacions adequades¹⁴, han estat transformades a la norma ASTM D-1160¹³, que es pot aplicar a productes pesants derivats del petroli, de forma que poden ser comparades a les utilitzades en la indústria del refinatge. En aquesta anàlisi s'ha utilitzat també un cromatògraf "HP 5890", amb una columna "TEKNOKROMA 10% VCW 942 PAW 80/100". La detecció s'ha efectuat mitjançant un detector d'ionització de flama (FID). El senyal recollit per una placa "DT 2801", ha estat posteriorment analitzat i enregistrat sobre suport magnètic pels softwares "LABTECH NOTEBOOK" I "LABTECH CHROM". En la Taula IV.16 poden observar-se les condicions operatives i en les Figures IV.21 i IV.22 es presenten, respectivament, la corba de calibració dels patrons i un cromatograma clàssic de destil.lació simulada.

L'última anàlisi efectuada sobre la fracció d'olis ha estat l'anàlisi elemental, amb un equip "CARLO ERBA E.A.1108", a fi de determinar les proporcions de carboni, nitrogen i sofre presents, per, així, comprovar l'eficàcia del procés quant a eliminació d'heteroàtoms.

En la fracció d'asfaltens, en ésser menys interessant, s'ha limitat a determinar el pes molecular mitjà. L'equip utilitzat és el mateix que per a la fracció d'olis, amb l'única diferència de les columnes utilitzades, en aquest cas, dos "HP PL-Gel" de 10 μm de grandària de partícula i 500 Å de diàmetre de porus. També en separar aquestes columnes en un rang entre 500 i 20000, s'ha d'utilitzar una altra sèrie de patrons. En la Taula IV.15 es poden observar les condicions operatives, mentre que en

la Figura IV.19 es presenten la recta de calibració dels patrons i en la Figura IV.23 es representa un cromatograma característic de la fracció d'asfaltens.

Finalment, per tal de conèixer el contingut en sofre, s'ha efectuat l'anàlisi elemental de les fraccions d'asfaltens i de IOM.

Taula IV.1 Recull de les diferents condicions assatjades en treballs previs ^{1,2}.

Nº Exp	Temp. (°C)	Lignit	Catalitz.	Càrrega	Pressió (MPa)	Residu
1	375	Berguedà	Fe-25	Normal	8	VR1
2	390	"	"	"	"	"
3	400	"	"	"	"	"
4	410	"	"	"	"	"
5	417	"	"	"	"	"
6	425	"	"	"	"	"
7	432	"	"	"	"	"
8	440	"	"	"	"	"
9	450	"	"	"	"	"
10	470	"	"	"	"	"
11	410	"	----	"	"	"
12	417	"	----	"	"	"
13	425	"	----	"	"	"
14	400	"	Fe-Mo	"	"	"
15	410	"	"	"	"	"
16	417	"	"	"	"	"
17	425	"	"	"	"	"
18	390	Utrillas	Fe-25	"	"	"
19	400	"	"	"	"	"
20	410	"	"	"	"	"
21	417	"	"	"	"	"
22	425	"	"	"	"	"
23	432	"	"	"	"	"
24	390	"	Fe-Mo	"	"	"
25	400	"	"	"	"	"
26	410	"	"	"	"	"
27	417	"	"	"	"	"
28	425	"	"	"	"	"
29	410	"	----	"	"	"
30	425	"	----	"	"	"
31	350	Berguedà	Fe-25	3/4	"	"
32	375	"	"	"	"	"
33	385	"	"	"	"	"
34	400	"	"	"	"	"
35	410	"	"	"	"	"
36	417	"	"	"	"	"
37	425	"	"	"	"	"
38	"	"	----	1/2	"	"
39	"	"	γ -Al ₂ O ₃	5/3	5	"

Taula IV.2 Resum de les diferents condicions assatjades en l'experimentació.

Nº Exp	Temp. (°C)	Lignit	Catalitz.	Càrrega	Pressió (MPa)	Residu
1	350	Berguedà	Fe-25	3/4	10	VR1
2	360	"	"	"	"	"
3	370	"	"	"	"	"
4	380	"	"	"	"	"
5	390	"	"	"	"	"
6	400	"	"	"	"	"
7	410	"	"	"	"	"
8	350	"	"	"	12	"
9	360	"	"	"	"	"
10	370	"	"	"	"	"
11	380	"	"	"	"	"
12	390	"	"	"	"	"
13	400	"	"	"	"	"
14	410	"	"	"	"	"
15	380	"	----	"	"	"
16	"	"	γ -Al ₂ O ₃	"	"	"
17	"	"	Fe-6	"	"	"
18	"	"	Fe-10	"	"	"
19	"	"	Fe-18	"	"	"
20	"	"	Fe-Mo	"	"	"
21	"	"	Co-Mo	"	"	"
22	"	"	Ni-Mo	"	"	"
23	"	Desmine.	----	"	"	"
24	"	"	γ -Al ₂ O ₃	"	"	"
25	"	"	Fe-6	"	"	"
26	"	"	Fe-10	"	"	"
27	"	"	Fe-18	"	"	"
28	"	"	Fe-25	"	"	"
29	"	"	Fe-Mo	"	"	"
30	"	"	Co-Mo	"	"	"
31	"	"	Ni-Mo	"	"	"
32	"	"	Cendres	"	"	"
33	"	"	γ -Al ₂ O ₃	"	"	VR2
34	"	"	Fe-6	"	"	"
35	"	"	Fe-10	"	"	"
36	"	----	Fe-25	"	8	VR1
37	"	"	"	"	10	"
38	"	"	"	"	12	"
39(a)	"	Berguedà	"	"	"	"

(a) únicament pujada i baixada a la temperatura de reacció.

Taula IV.3 Característiques del lignit del Berguedà

Anàlisi immediata^(a)

Humitat ^(b)	10.2
Cendres ^(c)	54.0
Carboni fix	-.-
Matèria volàtil	30.5

Anàlisi elemental^(a)

Carboni	38.0
Hidrogen	2.6
Nitrogen	1.1
Sofre	5.1
Sulfat	0.5
Pirític	2.0
Orgànic	2.6

Relació molar H/C 0.8

Anàlisi de macerals^(d)

Vitrinita	53.5
Liptinita	6.9
Inertinita	39.6

Poder Calorífic^(e) 3465-3600

(a) % en pes

(b) Com rebut

(c) Base seca

(d) % en volum

(e) kcal/kg

Taula IV.4 Característiques del residu de buit de petroli.

Residu	VR1	VR2
Densitat ^(a)	1.0	1.0
Cendres ^(b)	0.2	0.2
Asfaltens ^(b)	15.3	1.8
Olis	84.7	98.2
Anàlisi elemental		
Carboni	85.0	85.4
Hidrogen	10.6	12.5
Nitrogen	0.6	0.5
Sofre	3.6	1.3
Relació molar H/C	1.5	1.8

(a) g/cm³ (20°C)

(b) % en pes

Taula IV.5 Composició de la fracció d'olis dels residus.

Residu	VR1	VR2
Parafines (%)	29.7	36.6
Aromàtics (%)	57.0	51.3
Polars (%)	13.4	12.1

Taula IV.6 Pes molecular mitjà de les fraccions d'olis i asfaltens dels residus.

Residu	VR1	VR2
P.M. Olis (g)	910	3300
P.M. Asfaltens (g)	1200	3910

Taula IV.7 % d'hidrogen aromàtic en la fracció aromàtica dels olis dels residus.

Residu	VR1	VR2
% H _{Aromàtic}	8.0	5.9

Taula IV.8 Característiques dels catalitzadors (1)^(a).

	Suport	Catalitzador	
Mostra	γ-alúmina	Fe-6	Fe-10
Metal actiu ^(b)		Fe(6%)	Fe(10%)
Àrea superficial (m ² /g)	205.00	191.00	186.00
Diàmetre mitjà de porus (Å)	111.00	109.00	103.00
Volum total de porus (cm ³ /g)	0.57	0.52	0.48
Reducció del volum (%)	0.00	8.70	15.80

(a) Grandària: 25-50 mesh

(b) Com a òxid

Taula IV.9 Característiques dels catalitzadors (2)^(a).

	Catalitzador		
Mostra	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo
Metal actiu ^(b)	Fe(18%)	Fe(25%)	Fe(25%) Mo(10%)
Àrea superficial (m ² /g)	182.00	170.00	136.00
Diàmetre mitjà de porus (Å)	94.00	92.00	91.00
Volum total de porus (cm ³ /g)	0.43	0.36	0.31
Reducció del volum (%)	24.60	36.80	45.60

(a) Grandària: 25-50 mesh

(b) Com a òxid

Taula IV.10 Característiques dels catalitzadors 3(a).

Mostra	Catalitzador	
	Ni-Mo	Co-Mo
Metal actiu ^(b)	Ni(3.4%) Mo(14%)	Co(15%) Mo(3%)
Àrea superficial (m ² /g)	175.00	230.00
Diàmetre mitjà de porus (Å)	118.00	80.00
Volum total de porus (cm ³ /g)	0.51	0.46

(a) Grandària: 25-50 mesh

(b) Com a òxid

Taula IV.11 Característiques del lignit desmineralitzat.

Anàlisi immediata^(a)	
Humitat ^(b)	0.1
Cendres ^(c)	4.8
Carboni fix	-. -
Matèria volàtil	37.6
Anàlisi elemental^(a)	
Carboni	35.9
Hidrogen	2.7
Nitrogen	0.8
Sofre	5.2
Relació molar H/C	0.9
Anàlisi de macerals^(d)	
Vitrinita	57.1
Liptinita	0.5
Inertinita	42.4

(a) % en pes

(b) Com rebut

(c) Base seca

(d) % en volum

Taula IV.12 Condicions de l'anàlisi cromatogràfica dels gasos.

Columna:	TEKNOKROMA 50/80 Porapak Q, 12'x1/4" SS
Gas portador:	He
Cabal de gas portador:	70 ml/min
Volum de mostra:	1 ml
Tipus d'injector:	per vàlvula automàtica
Temperatura de l'injector:	200 °C
Tipus de detector:	TCD (conductivitat tèrmica)
Temperatura del detector:	200 °C
Programació de temperatura:	
Temperatura inicial:	38 °C (durant 2 min)
Rampa:	20 °C/min
Temperatura final:	150 °C (durant 5 min)

Taula IV.13 Condicions de l'anàlisi dels compostos parafínics per cromatografia capil.lar.

Columna capil.lar:	KROMXPEK SGE, 25 m x 0.32 mm Fused Silica, BP5, 0.5 µm
Gas portador:	H ₂
Cabal de gas portador:	1 ml/min
Volum de mostra:	0.5 µl
Solvent:	hexà
Tipus d'injector:	xeringa
Temperatura de l'injector:	240 °C
Tipus de detector:	FID (ionització per flama)
Temperatura del detector:	280 °C
Programació de temperatura:	
Temperatura inicial:	70 °C (durant 5 min)
Rampa:	5 °C/min
Temperatura final:	300 °C (durant 16 min)

Taula IV.14 Condicions de l'anàlisi dels compostos aromàtics per cromatografia capil.lar.

Columna capil.lar:	KROMXPEK SGE, 25 m x 0.32 mm Fused Silica, BP5, 0.5 µm
Gas portador:	H ₂
Cabal de gas portador:	1 ml/min
Volum de mostra:	0.5 µl
Solvent:	toluè
Tipus d'injector:	xeringa
Temperatura de l'injector:	240 °C
Tipus de detector:	FID (ionització per flama)
Temperatura del detector:	280 °C
Programació de temperatura:	
Temperatura inicial:	110 °C (durant 5 min)
Rampa:	5 °C/min
Temperatura final:	300 °C (durant 24 min)

Taula IV.15 Condicions de l'anàlisi dels olis i dels asfaltens per cromatografia SEC.

Fracció	Olis	Asfaltens
Columna:	HP PL-Gel 300 mm x 7.5 mm i.d., 10 µm	
Diàmetre de partícula:	100 Å	500 Å
Número de columnes:	2 en sèrie	
Rang de pesos moleculars:	0-4000	500-20000
Solvent:	THF	
Cabal:	1 ml/min	
Volum de mostra:	20 µl	
Solvent:	THF	
Tipus de detector:	UV	
Longitud d'ona:	254 nm	
Patró de calibració:	poliestirè	
Pesos moleculars dels patrons:	580, 1350, 2250, 3550	1350, 2250, 3550, 5100, 10200, 13000, 17500, 19600

Taula IV.16 Condicions de l'anàlisi dels olis per destil.lació simulada (ASTM D-2887).

Columna:	TEKNOKROMA 10% UCW 982 PAW-80/100 0.5 m x 1/8" SS
Gas portador:	N ₂
Cabal de gas portador:	60 ml/min
Volum de mostra:	1 µl
Solvent:	sulfur de carboni
Tipus d'injector:	xeringa
Temperatura de l'injector:	200 °C
Tipus de detector:	FID (ionització per flama)
Temperatura del detector:	280 °C
Programació de temperatura:	
Temperatura inicial:	50 °C
Rampa:	8 °C/min
Temperatura final:	350 °C

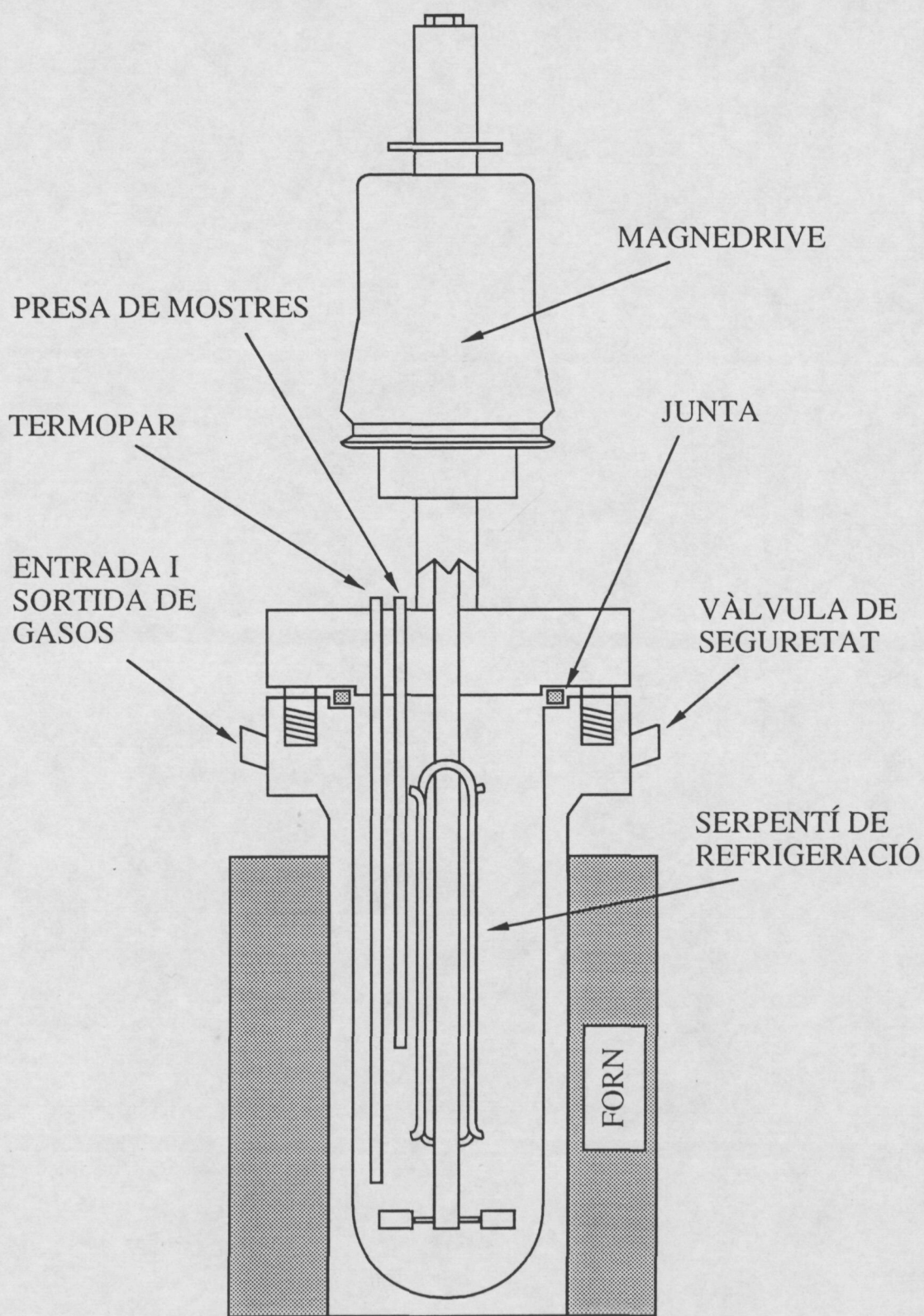


Figura IV.1 Esquema de l'autoclau d'alta pressió i temperatura.

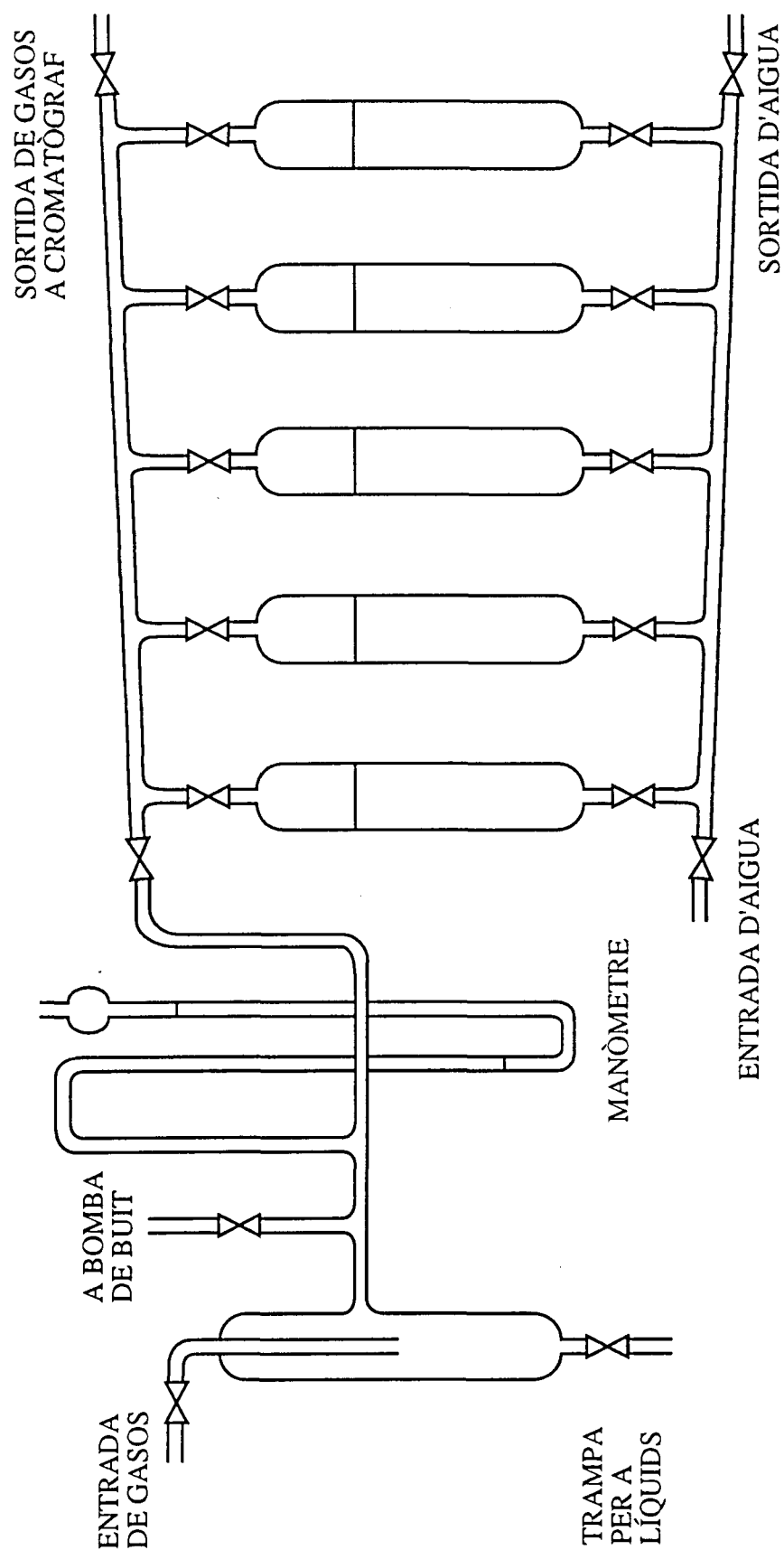


Figura IV.2 Esquema de l'equip de recollida de gasos.

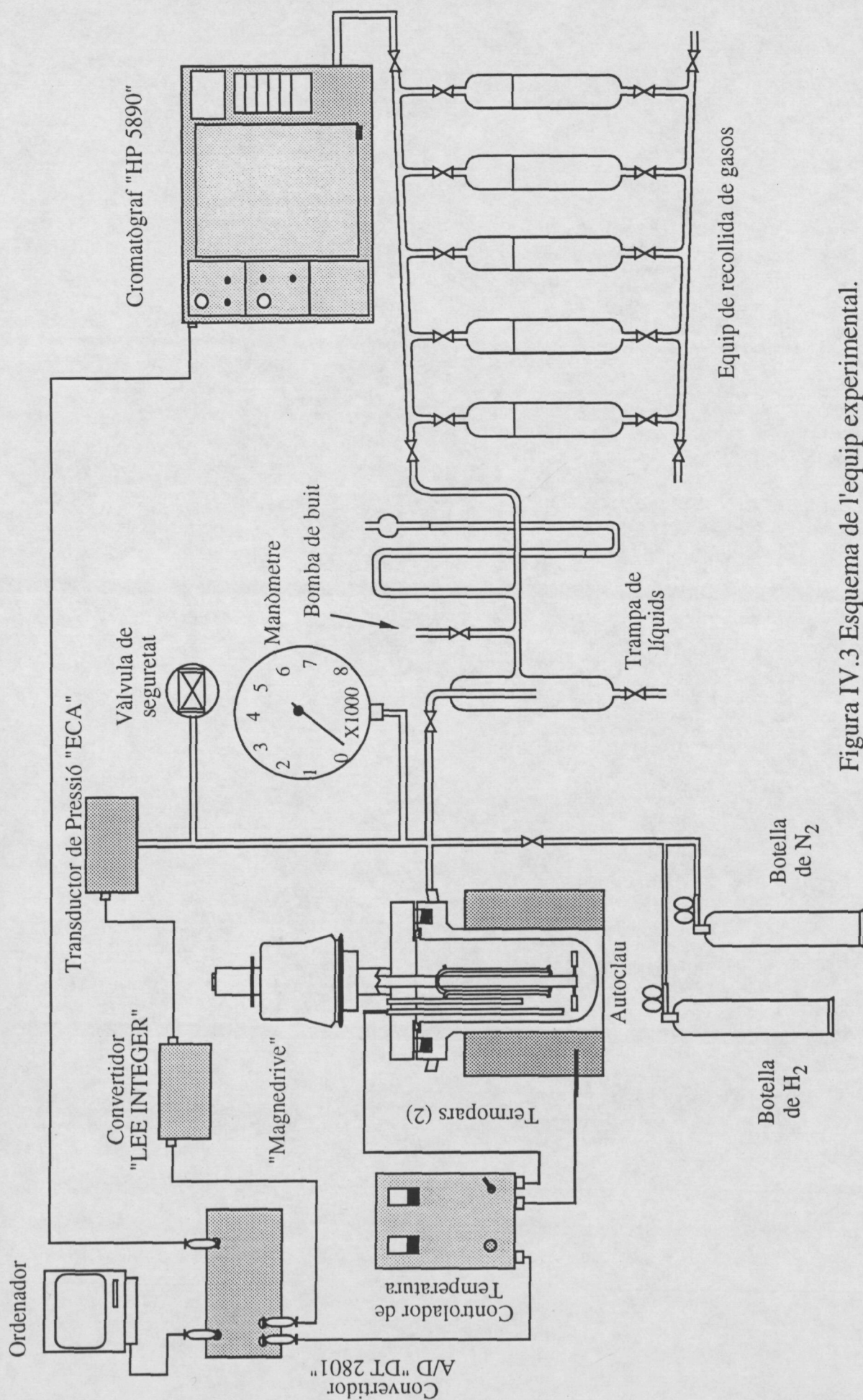


Figura IV.3 Esquema de l'equip experimental.

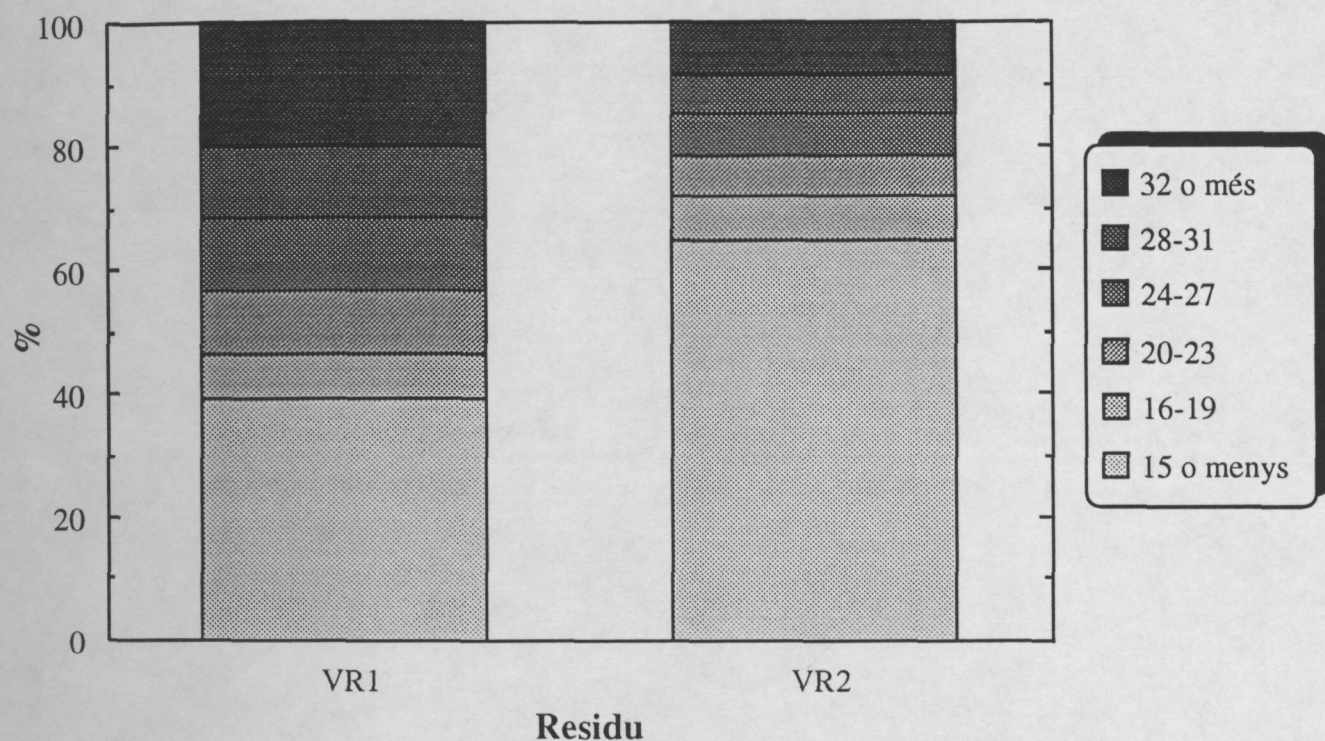


Figura IV.4 Longitud de les cadenes parafíniques de la fracció d'olis dels residus.

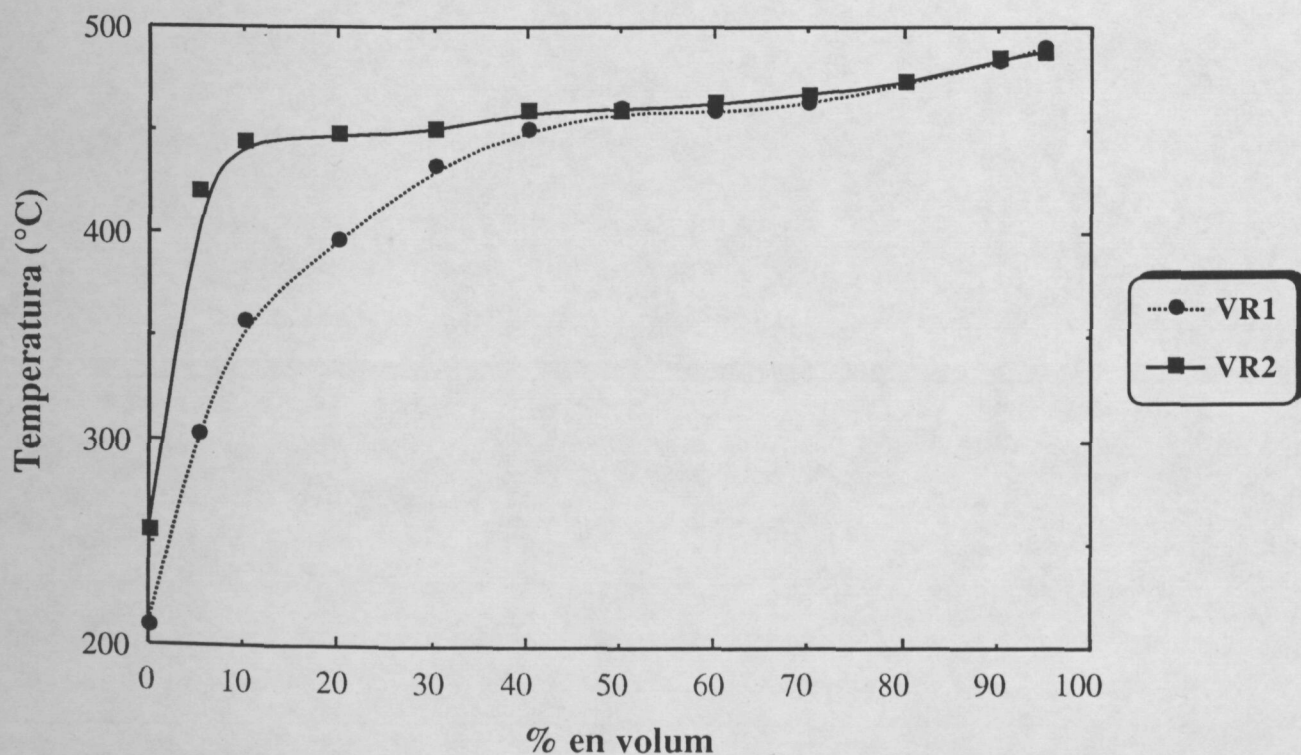


Figura IV.5 Corbes ASTM D-1160 per a les fraccions d'olis dels residus.

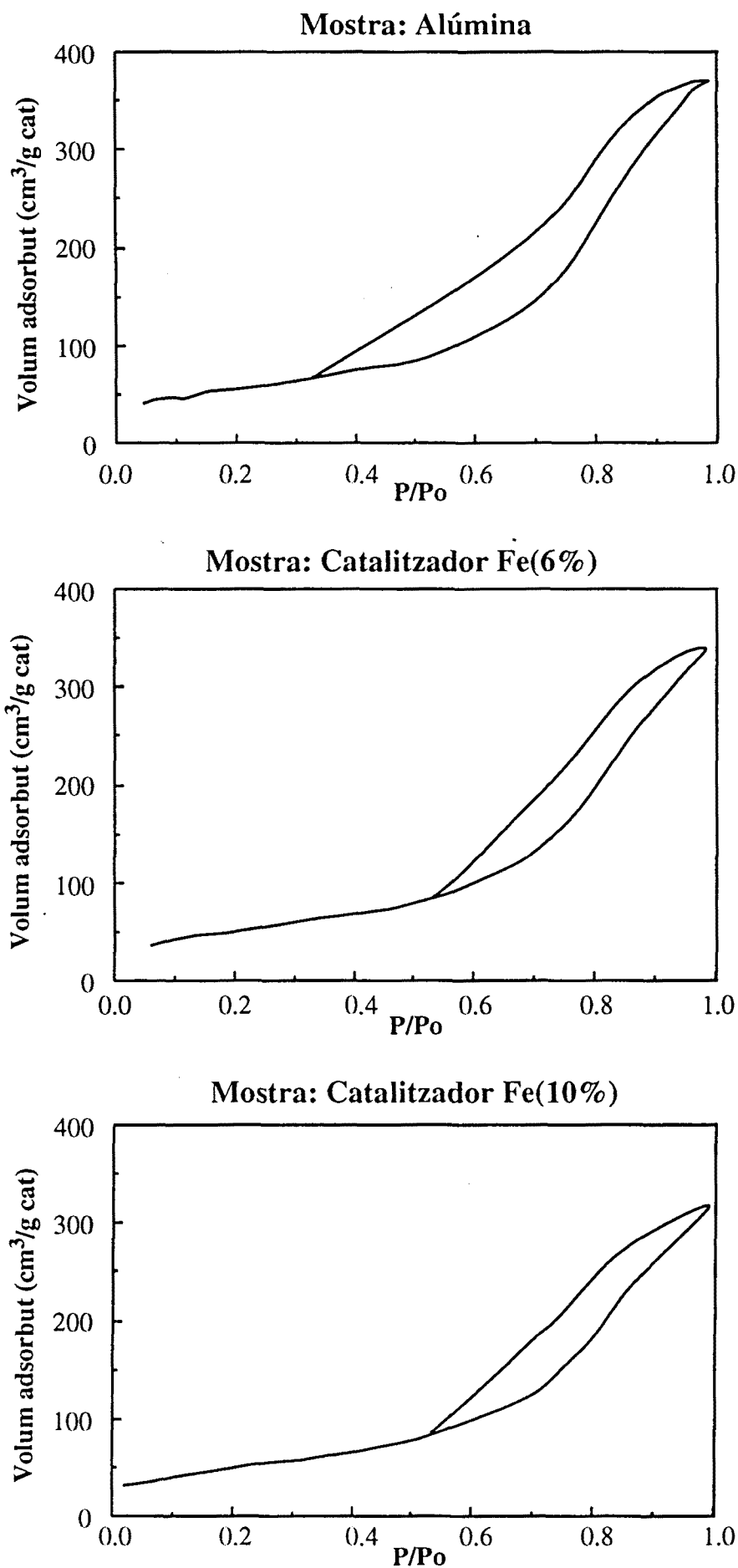


Figura IV.6 Isothermes d'adsorció-desorció dels catalitzadors (1).

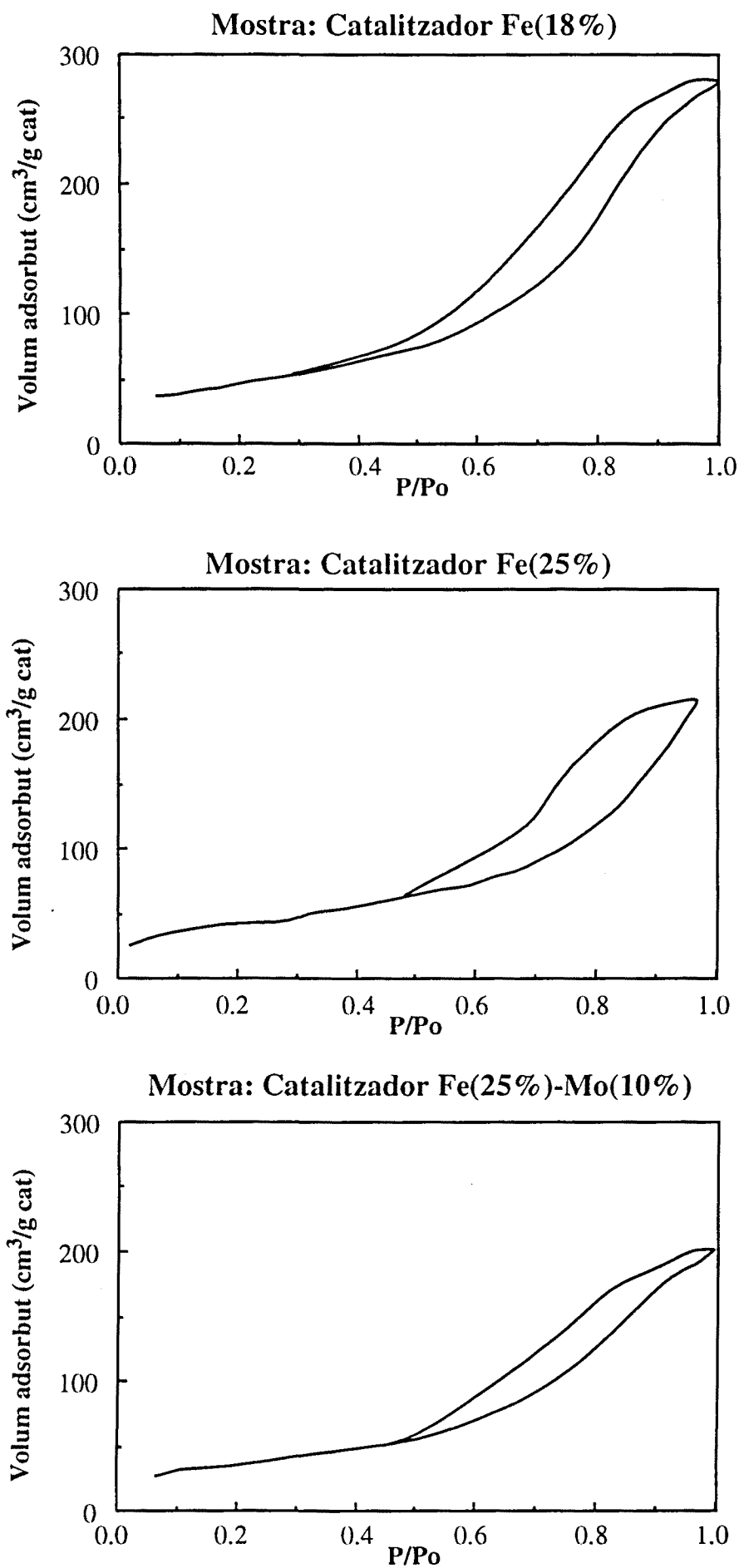


Figura IV.7 Isothermes d'adsorció-desorció dels catalitzadors (2).

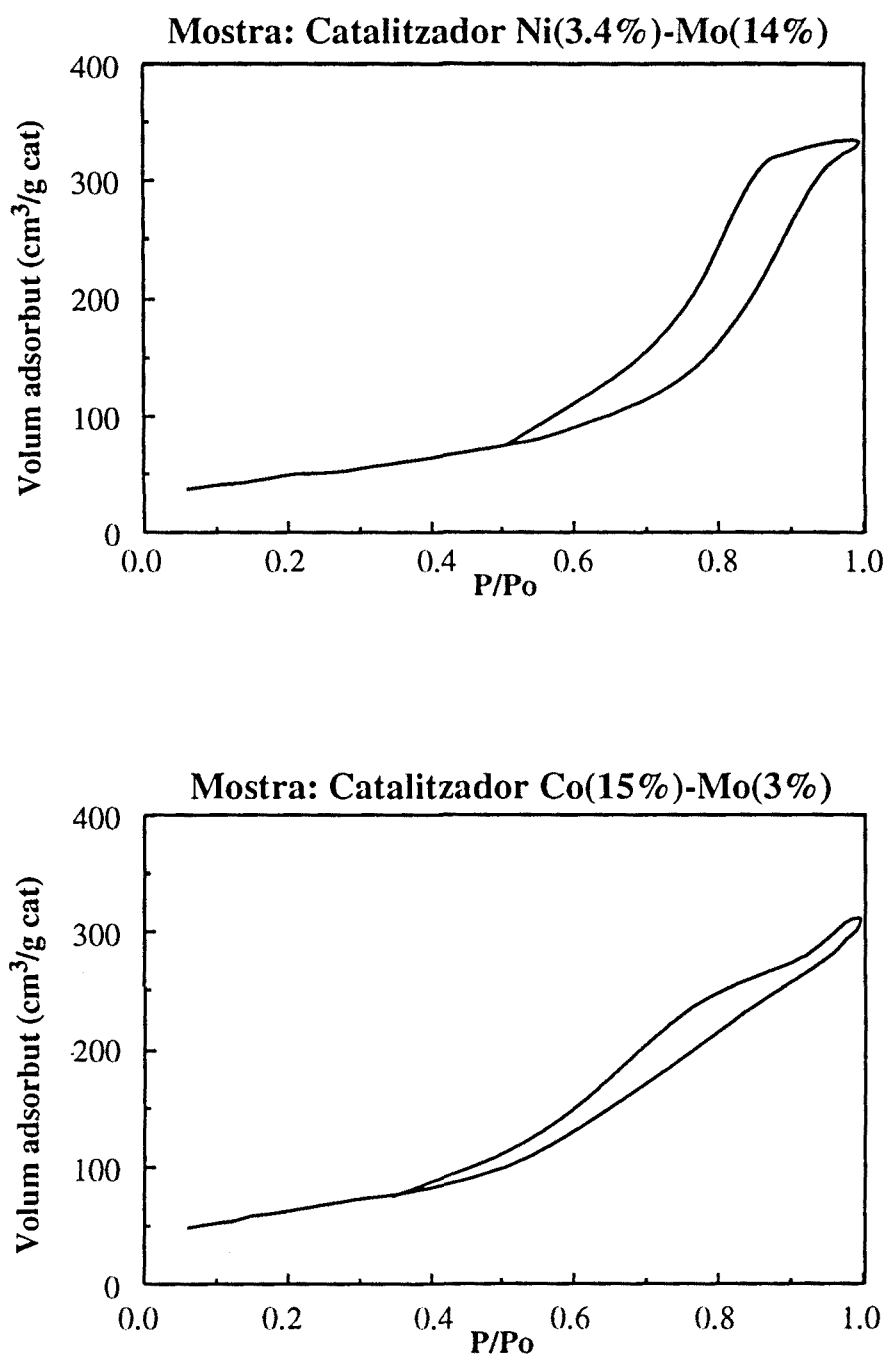


Figura IV.8 Isothermes d'adsorció-desorció dels catalitzadors (3).

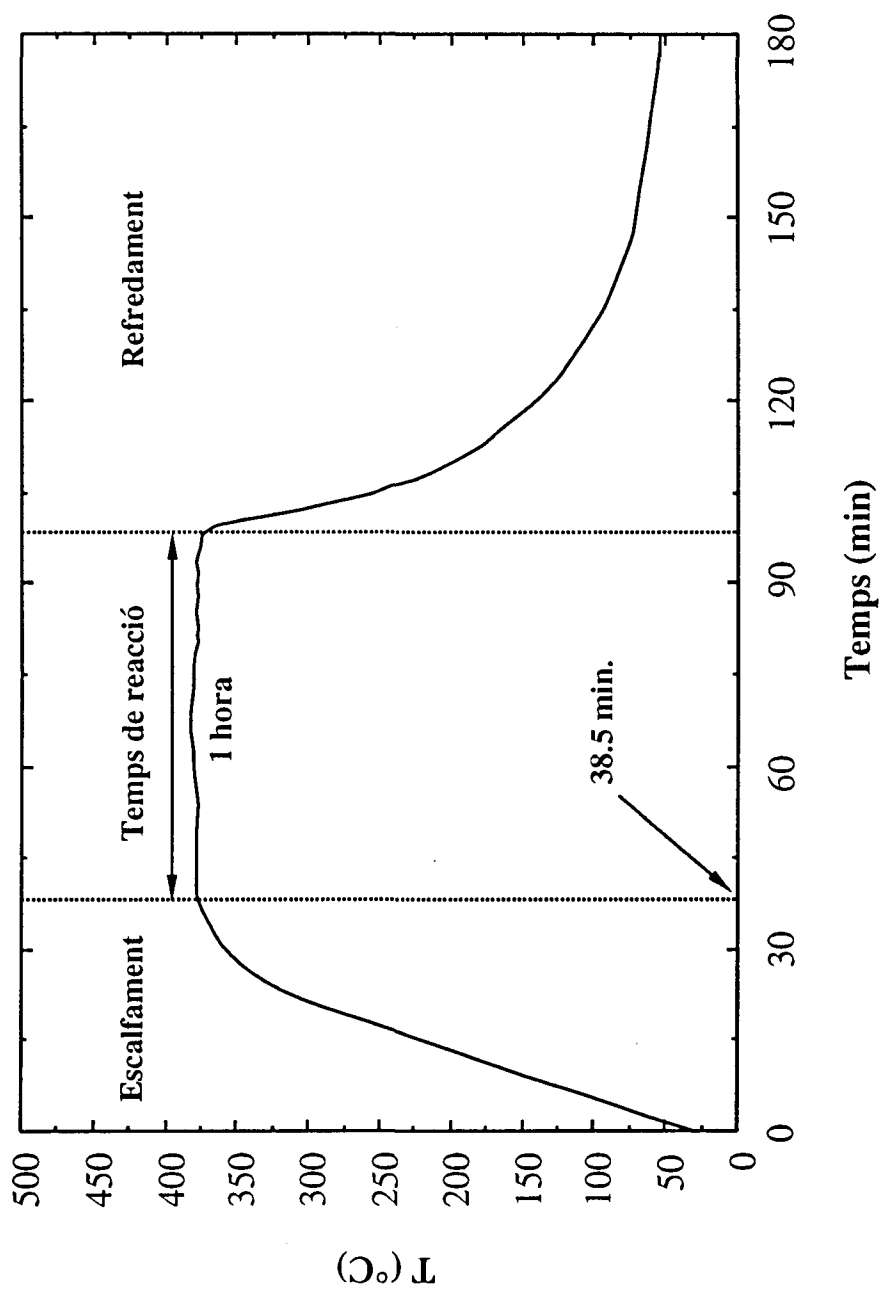


Figura IV.9 Perfil de temperatura del reactor durant un experiment.

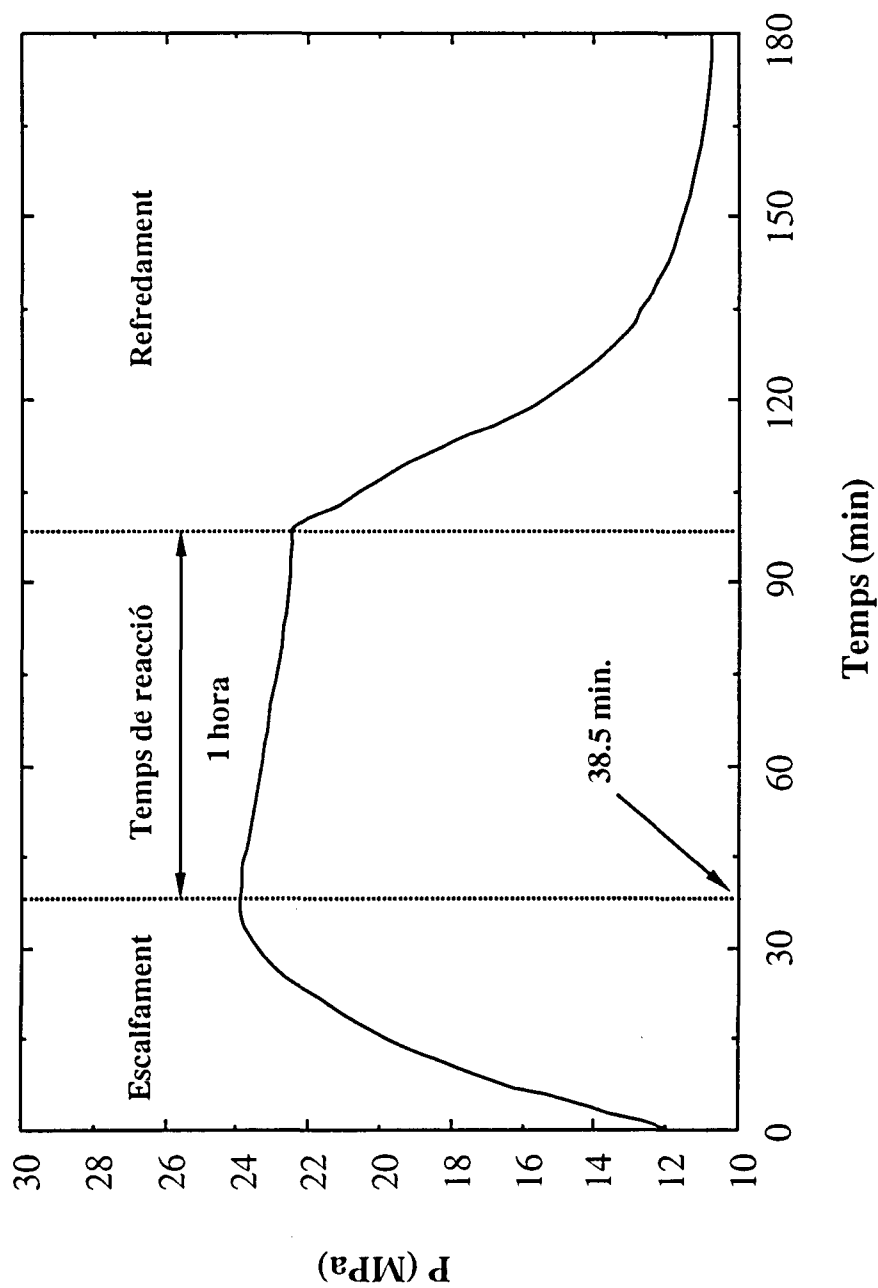


Figura IV.10 Perfil de pressió del reactor durant un experiment.

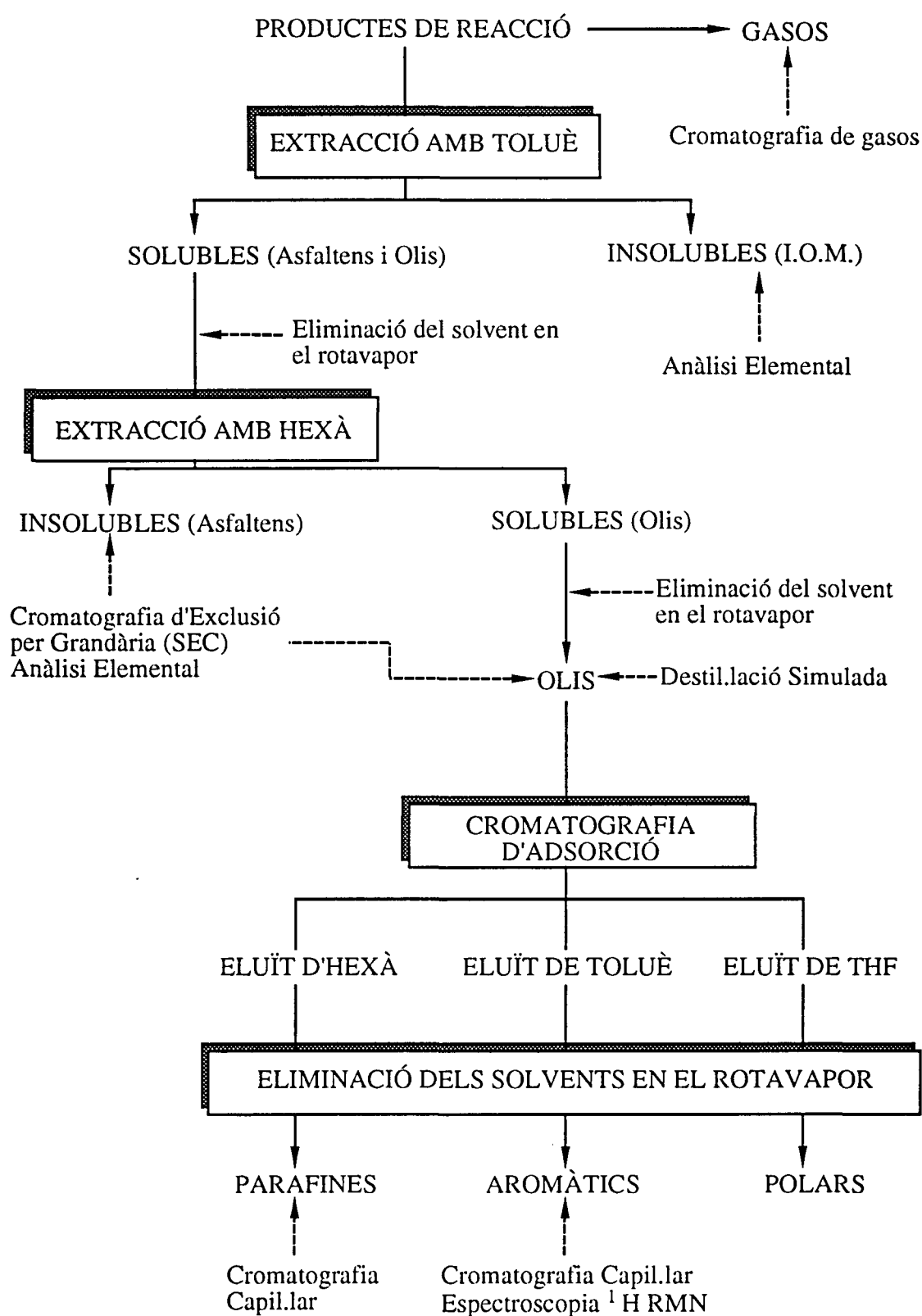


Figura IV.11 Esquema del procés de separació dels productes de reacció i de les anàlisis aplicades.

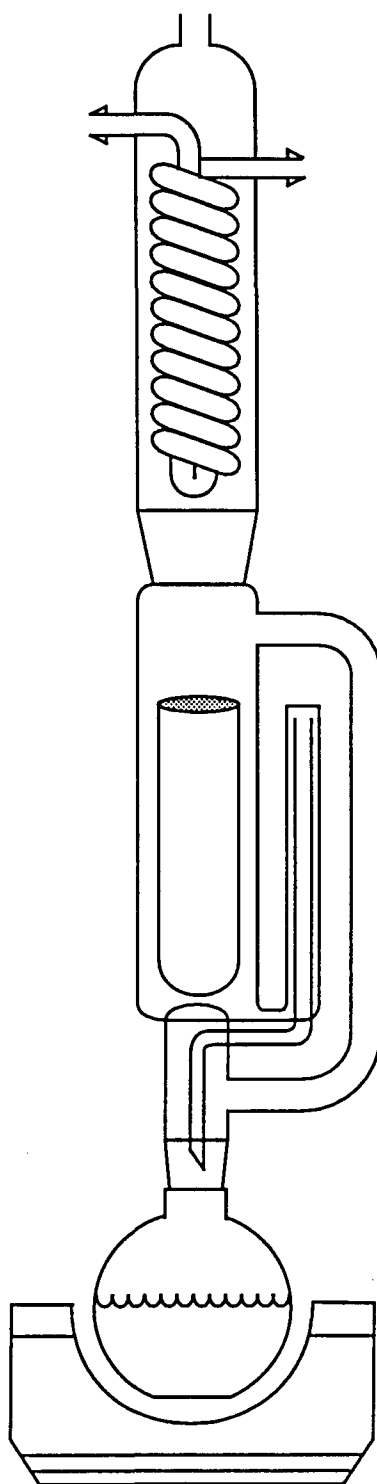


Figura IV.12 Aparell d'extracció Soxhlet.

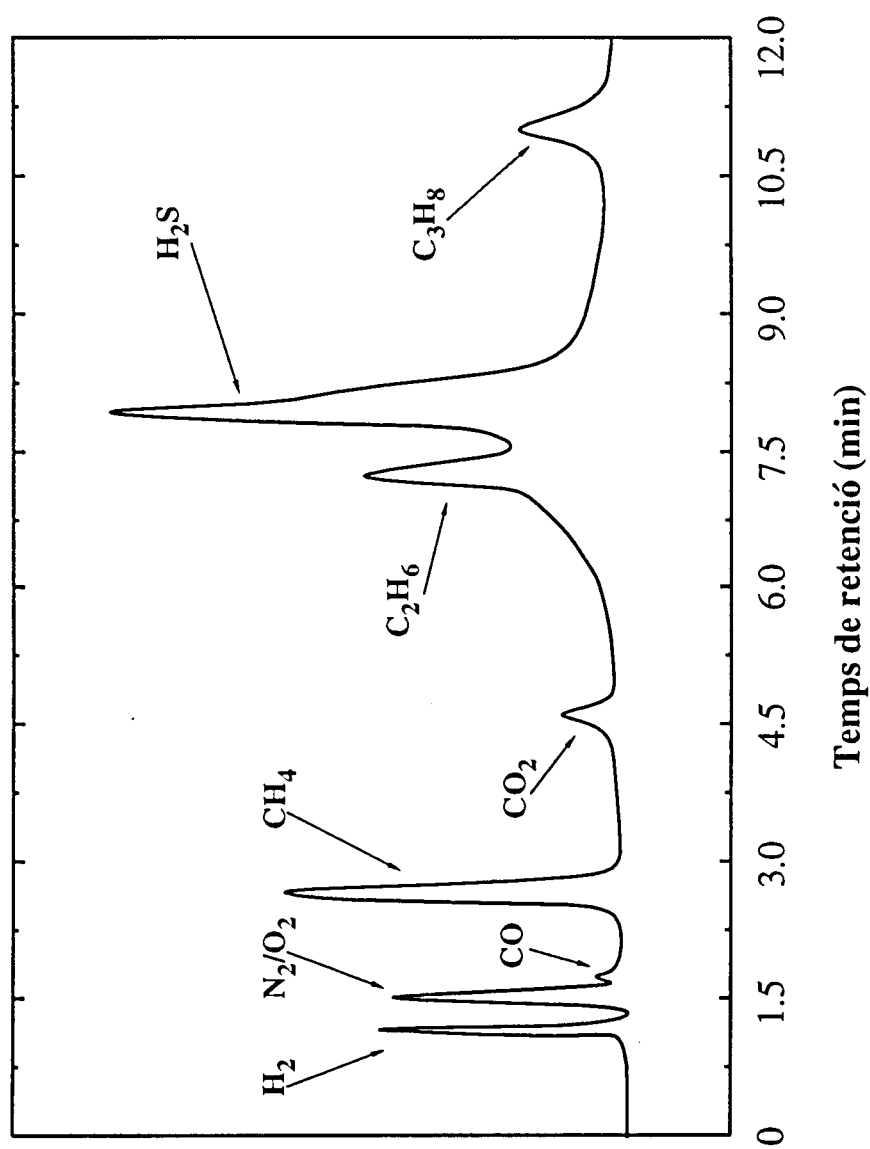


Figura IV.13 Cromatograma típic de la fase gasosa dels productes de reacció.

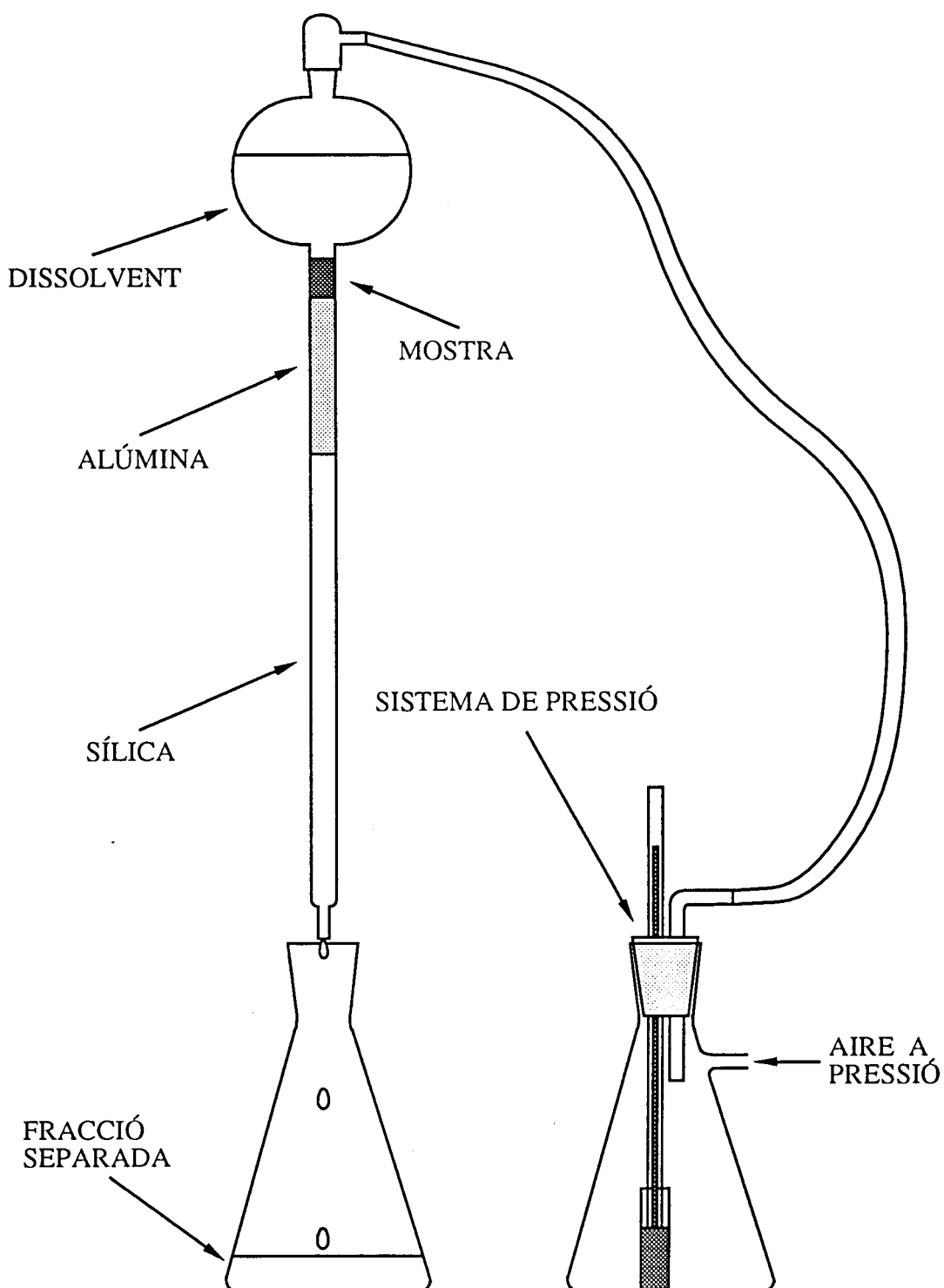


Figura IV.14 Esquema del muntatge per al fraccionament dels olis per adsorció selectiva.

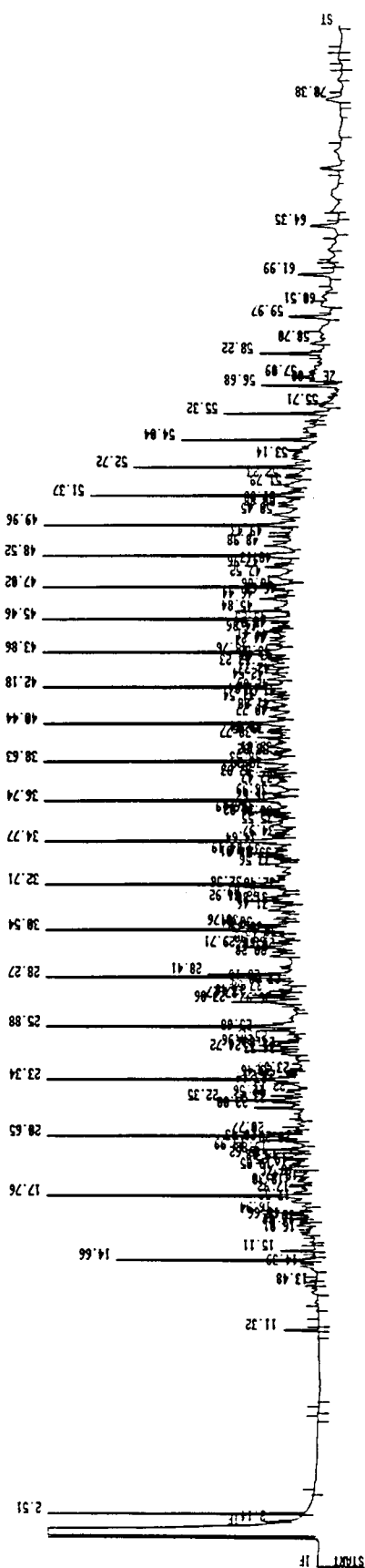


Figura IV.15 Cromatograma típic de les parafines per cromatografia capilar gasosa.

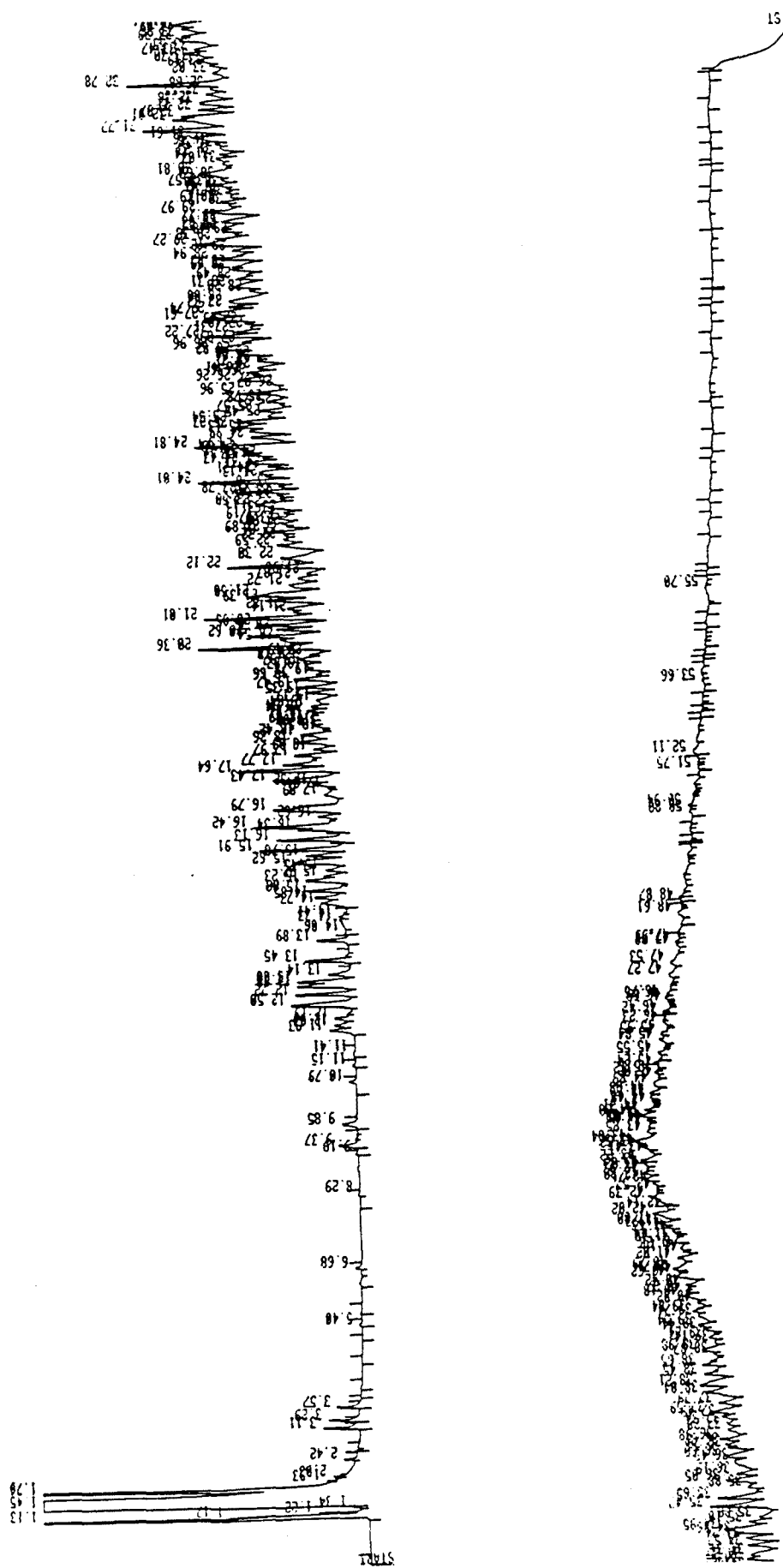


Figura IV.16 Cromatograma típic dels aromàtics per cromatografia capilar gasosa.

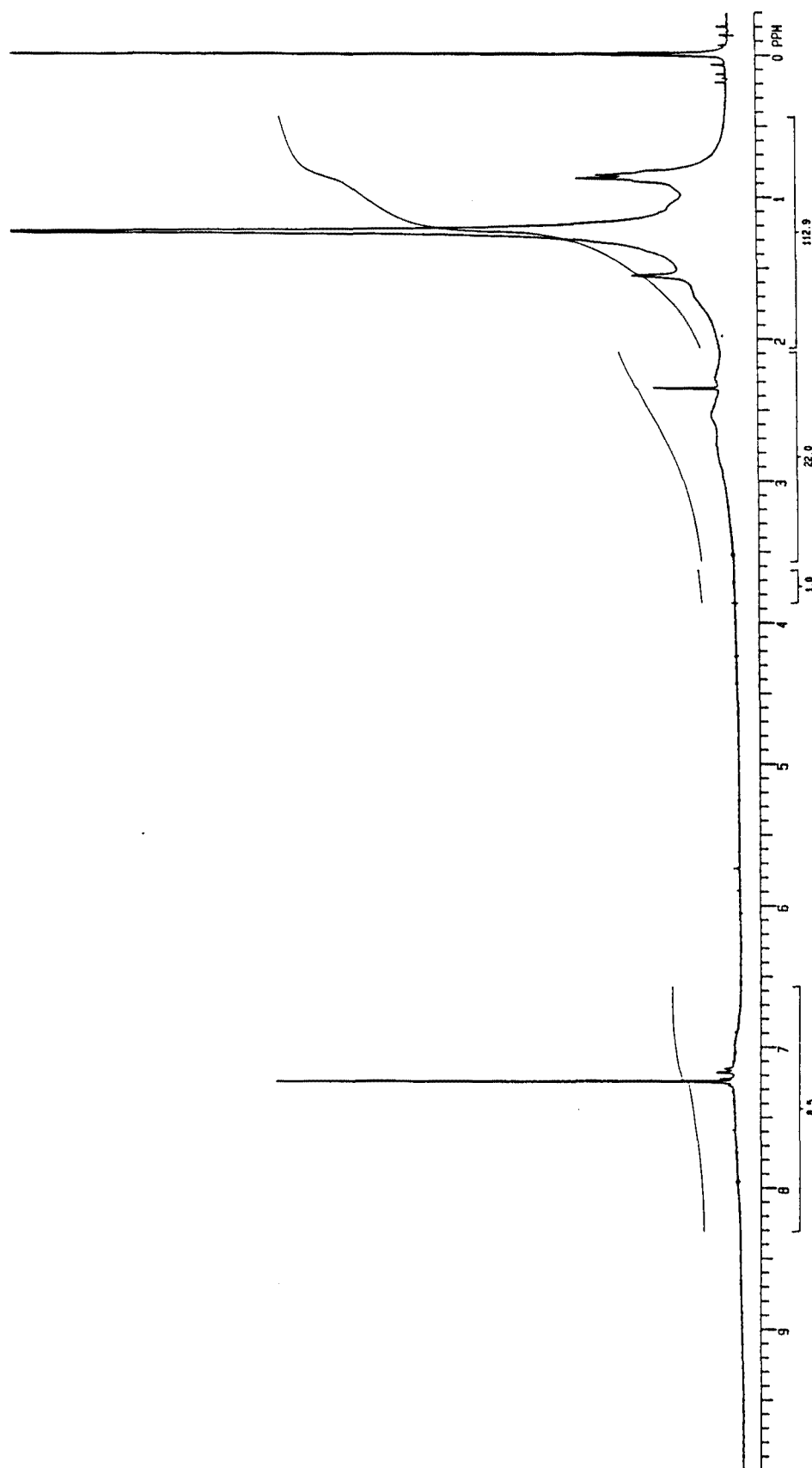


Figura IV.17 Espectre típic dels aromàtics per ^1H NMR.

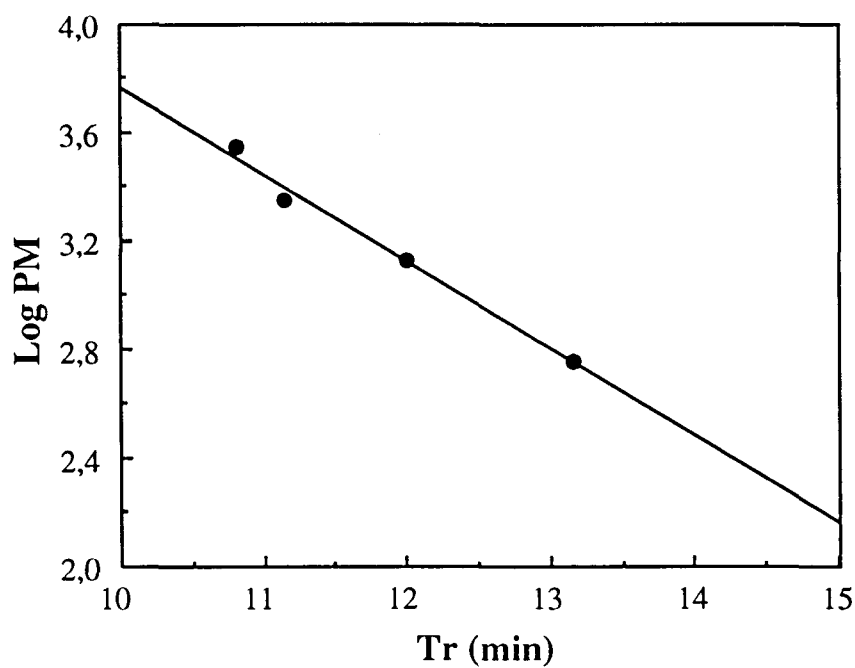


Figura IV.18 Recta de calibració SEC de la fracció d'olis.
Patrons de poliestirè

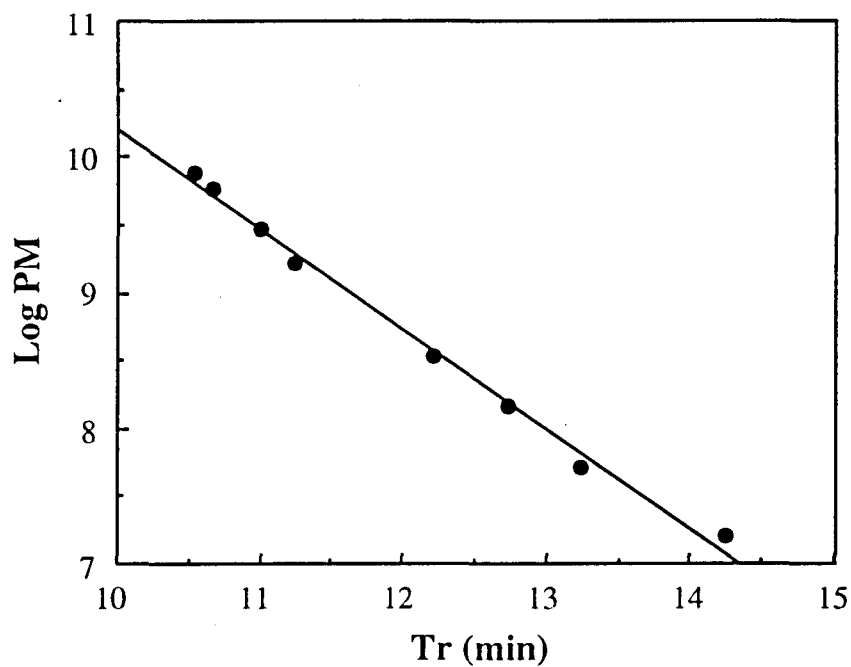


Figura IV.19 Recta de calibració SEC de la fracció d'asfaltens.
Patrons de poliestirè

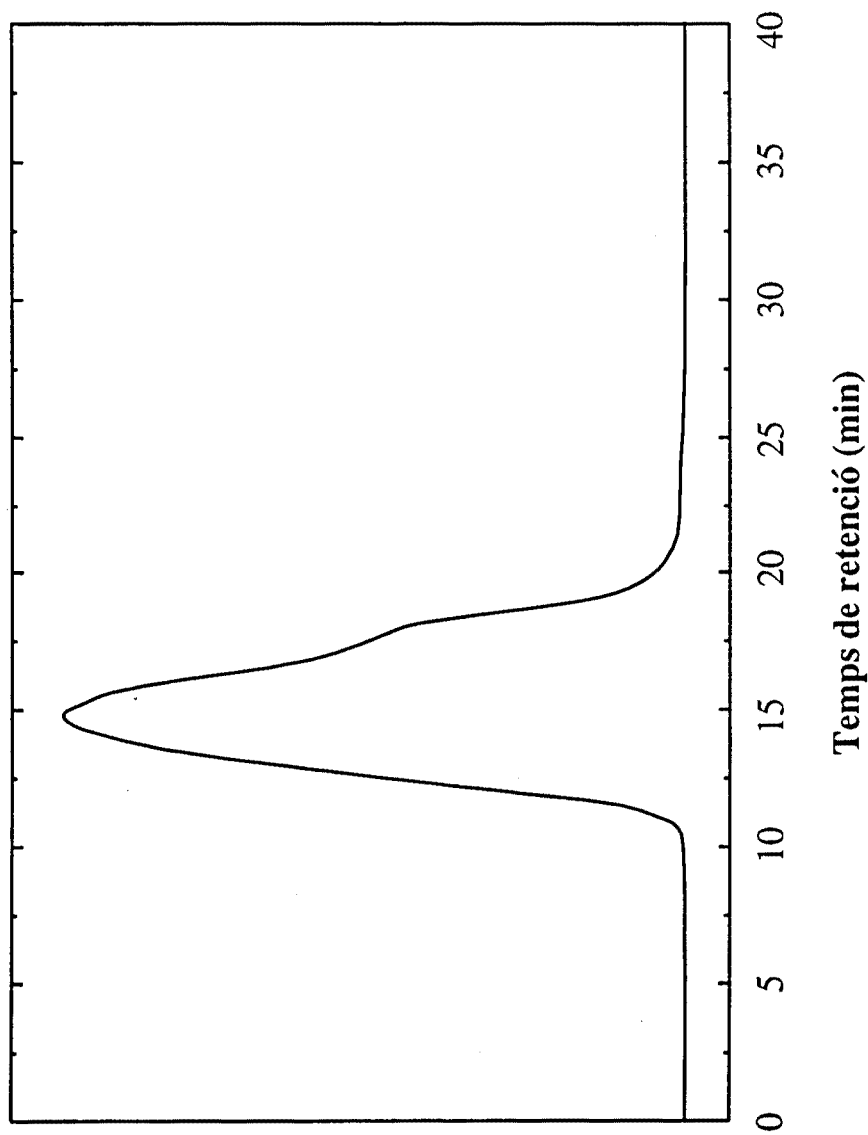


Figura IV.20 Cromatograma típic dels olis obtingut per cromatografia SEC.

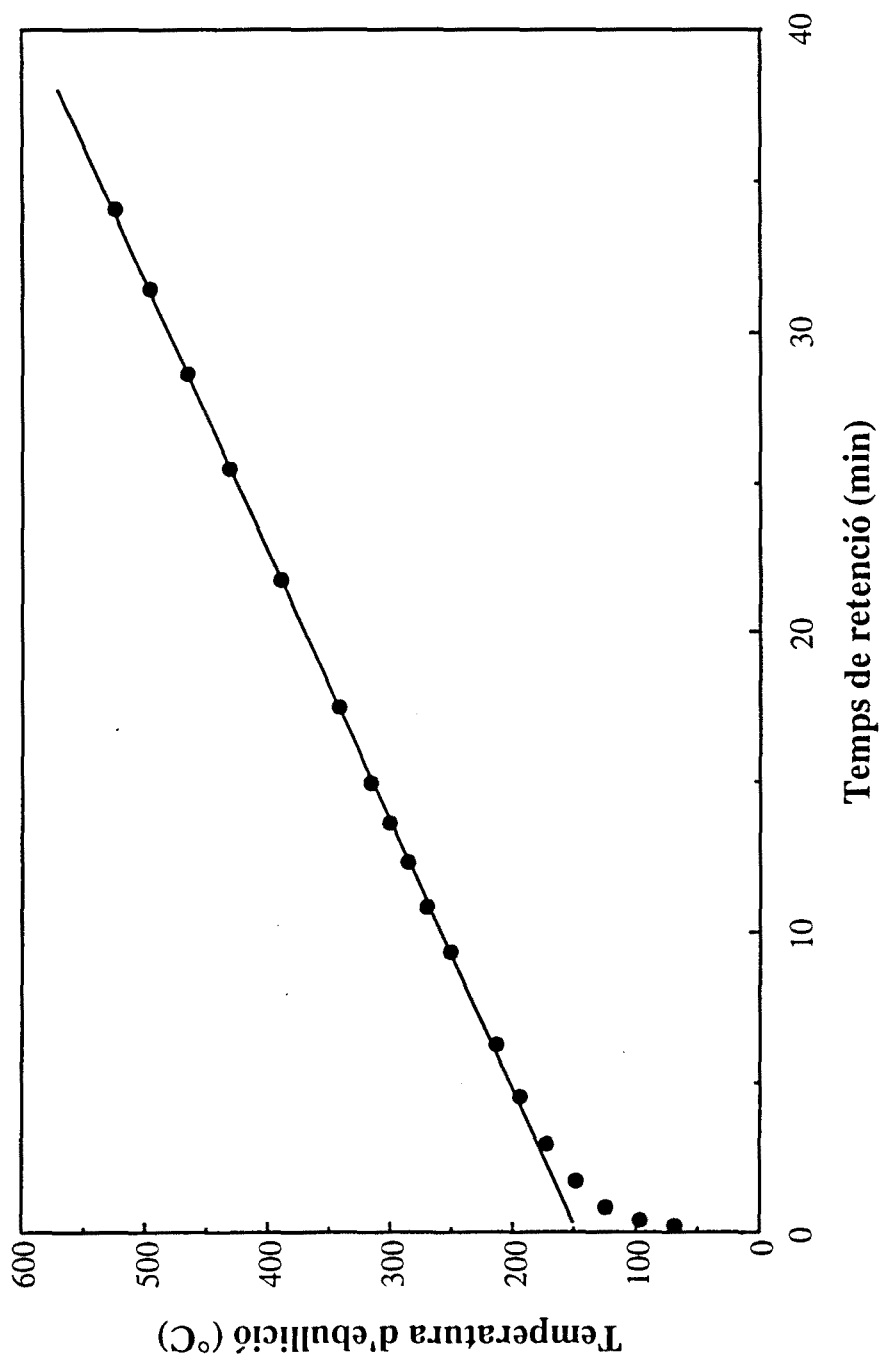


Figura IV.21 Recta de calibració de la destil·lació simulada per la fracció d'olis.

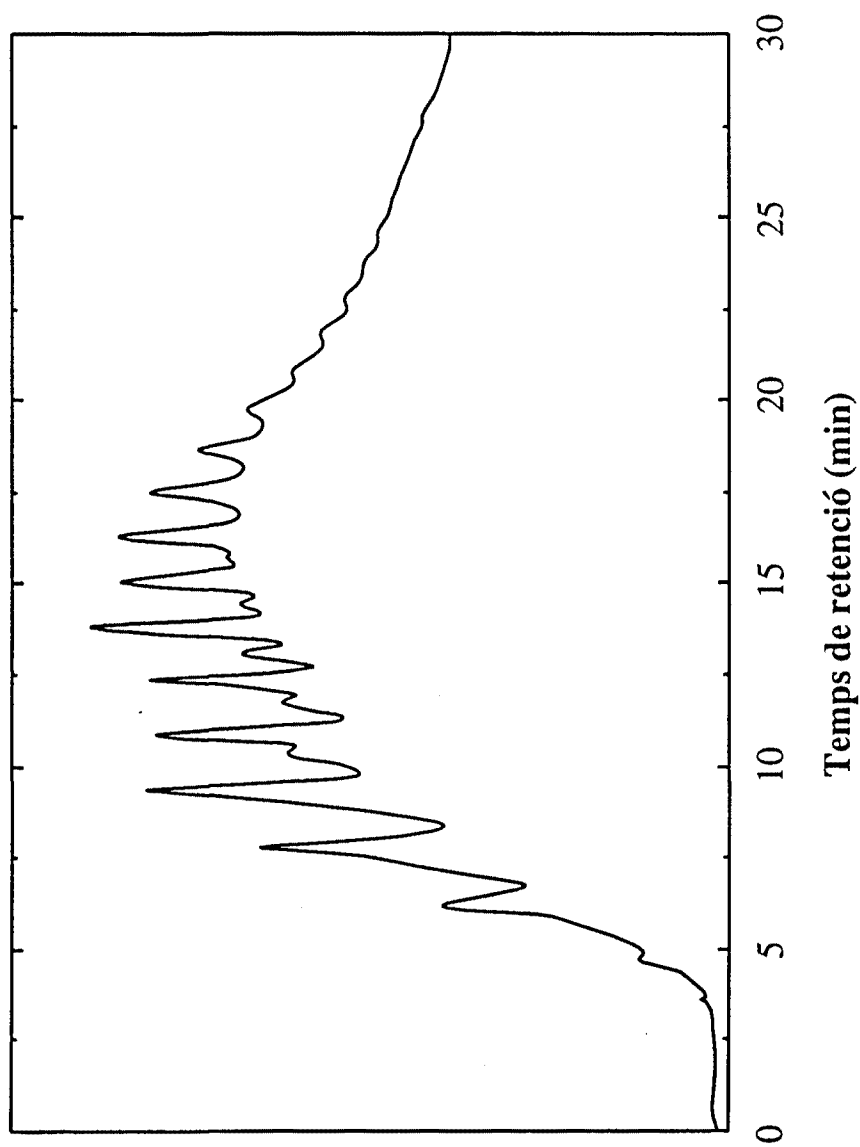


Figura IV.22 Cromatograma típic de la fracció d'olis per destil.lació simulada.

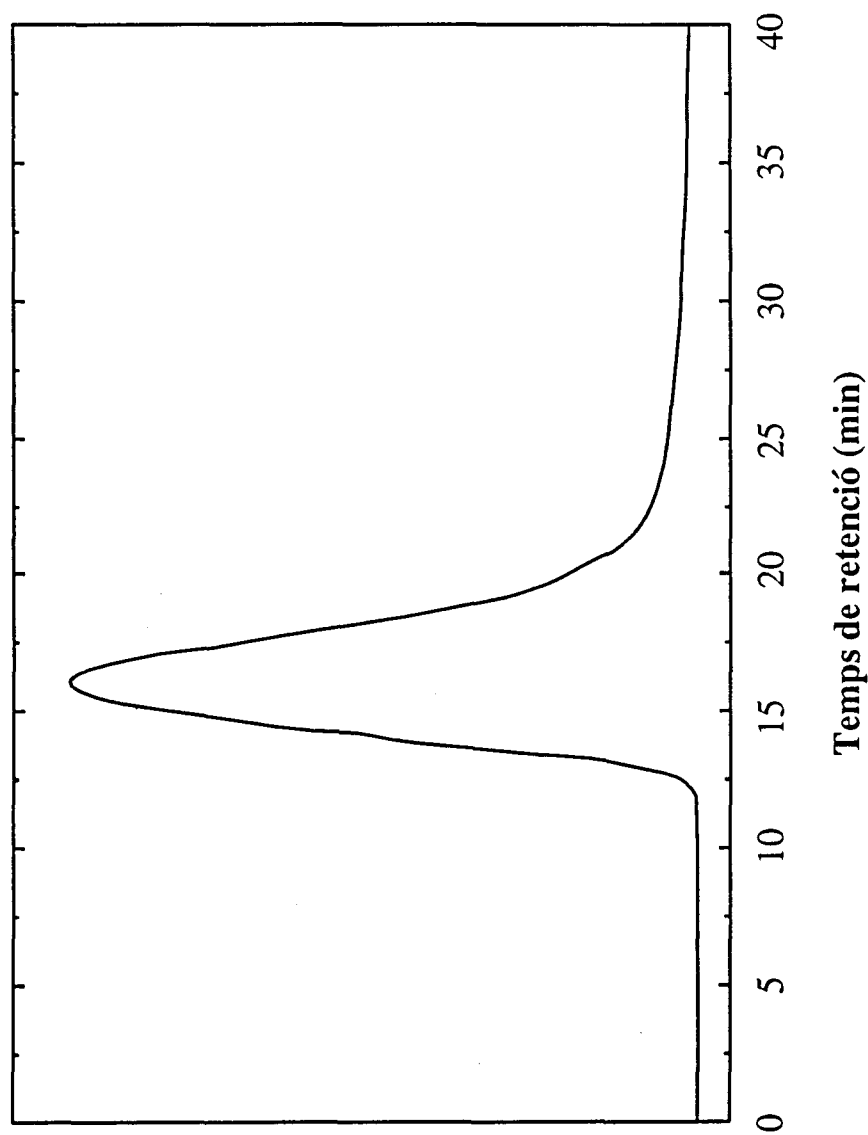


Figura IV.23 Cromatograma típic dels asfaltens obtingut per cromatografia SEC.

BIBLIOGRAFIA CAPITOL IV

- 1 Font J., Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1991.
- 2 Moros A., Tesi Doctoral, Universitat de Tarragona, 1992.
- 3 Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60,309.
- 4 Giralt J. "Muntatge d'un Equip B.E.T. Volumètric per la Determinació de les Propietats Superficials dels Catalitzadors", Tesi de Llicenciatura, Universitat de Barcelona, 1981.
- 5 Bishop M., Ward D. L. "The Direct Determination of Mineral Matter in Coal" 1957, 191-200.
- 6 Von Radmacher W., Mohrhauer P. "Die direkte Bestimmung des Mineralstoffgehaltes von Steinkohlen" , *Brennstoff-Chemiel* 1955, 15/16, Bd. 36, 236-239.
- 7 Vernon L.W. "Free Radical Chemistry of Coal Liquefaction: Role of Molecular Hydrogen" , *Fuel* 1980, 59, 102-106.
- 8 Marsh M.K., Smith C.A., Stokes B.J., Snape G.E. "Separation of Aromatic Species in Coal-Derived Oils by Alumina Adsorption Chromatography", J. Chrom. 1984, 283, 173-181.
- 9 Schwager I., Yen T.F. "Chromatographic Separation and Characterization of Coal Derived Asphaltenes", *Fuel* 1979, 58, 219-227.
- 10 Bartle K.D., Mulligan M.J., Taylor N., Martin T.G., Snape C.E. "Molecular Mass Calibration in Size-Exclusion Chromatography of Coal Derivatives", *Fuel* 1984, 63, 1556-1560.
- 11 Bartle K.D., Mills D.G., Mulligan M.J., Amaechina I.O., Taylor N. "Errors in the Determination of Molecular Mass Distributions of Coal Derivatives by Size-Exclusion Chromatography", *Anal. Chem.* 1986, 58, 2403-2408.
- 12 Amaechina I.O. "Determination of the Molecular Mass Distributions of Coal Derivatives", Phil. Thesis, University of Leeds, 1984.
- 13 Annual Book of ASTM Standars, 1968.
- 14 Kernard C. "Correlated ASTM Distillation Distribution Based on Simulated Distillation (ASTM D-2887) Data", Application Note AN230-5, Hewlett Packard Co., PA.

CAPÍTOL V

RESULTATS I DISCUSSIÓ.

1. INTRODUCCIÓ.

Tal com s'ha descrit en capítols anteriors, les variables que afecten al desenvolupament del coprocessat són nombroses. En aquest treball s'han mantingut constants tres variables en tots els experiments: la relació màssica residu / carbó, el tipus de carbó i el temps de reacció.

La relació màssica residu/carbó utilitzada en aquest treball és de 4/1. Aquesta relació ha estat escollida a fi de tenir una continuïtat respecte a treballs anteriors i per poder comparar amb els resultats obtinguts anteriorment. A més, tal com s'ha descrit en el capítol III es considerava adequada una proporció de solvent compresa entre un 25% i un 75% de la mescla reactiva. L'elecció del valor superior de l'interval és deguda a la necessitat de tractar la major quantitat possible de residu de buit de petroli, per obtenir la major quantitat de productes transformats.

El temps de reacció s'ha fixat en 1 hora al llarg de tota la experimentació. En l'elecció d'aquest temps hi ha un dessitg, una altra vegada, de seguir una pauta establerta en treballs precedents, en els que es mostrava amb els resultats la necessitat de reduir el temps de reacció.

L'elecció del lignit del Berguedà com carbó a utilitzar en tota l'experimentació ha estat motivada per ésser un carbó de la pròpia regió que, per les seves característiques d'alt contingut en cendres i sofre, no té aplicació a la combustió directa.

En total s'han realitzat 39 experiments amb l'objectiu d'avaluar la influència de la temperatura i la pressió parcial d'hidrogen i l'efecte de diversos catalitzadors sobre el coprocessat. Posteriorment s'han efectuat proves utilitzant lignit desmineralitzat i els mateixos catalitzadors i també proves de coprocessat amb un tipus diferent de residu. Finalment, s'han realitzat tres experiments d'hidroprocessat de residu de buit a tres pressions parcials d'hidrogen diferents. Igualment s'ha determinat l'efecte

produït pel temps de escalfament necessari per arribar fins a la temperatura de reacció.

Els productes de reacció s'han classificat en sòlids, líquids i gasosos. Els compostos insol.lubles en toluè formen la fase sòlida que inclueix el carbó que no ha reaccionat, el coc format i els productes amb un pes molecular molt elevat resultants de les reaccions de condensació. Dins de la fase sòlida no es fan distincions entre aquests productes que s'engloben conjuntament en la fracció anomenada IOM o matèria orgànica insol.luble. El catalitzador i les cendres del carbó no estan incluíts dins la IOM ja que s'eliminen abans d'efectuar qualsevol càlcul, en considerar que no es modifiquen durant el procés.

Els compostos solubles en toluè formen la fase líquida, que és separada posteriorment en Asfaltens, insol.lubles en hexà, i Olis, solubles en hexà. Finalment, els olis són separats segons el procediment descrit en el capítol anterior obtenint tres subfraccions de característiques químiques diferents que, que són: les parafines, els aromàtics i els polars.

La fase gasosa està formada per l'hidrogen que no s'ha consumit i els gasos produïts durant el coprocessat. Aquests últims poden ser hidrocarburs resultants del trencament de cadenes alifàtiques i no hidrocarburs produïts durant els processos d'eliminació d'heteroàtoms. En particular s'han quantificat els compostos hidrocarburs metà (CH_4), età (C_2H_6) i propà (C_3H_8), i també els no hidrocarburs hidrogen (H_2), monòxid i diòxid de carboni (CO i CO_2) a més del sulfur d'hidrogen (H_2S). La quantificació de la producció de sulfur d'hidrogen és molt important en el sentit de que el sofre és un heteroàtom indessitjable per les seves propietats contaminants. D'altra banda, es pot obtenir sofre elemental a partir del sulfur com subproducte, i en ambdós casos, s'assisteix a una millora econòmica global del procés. L'hidrogen no està comptabilitzat en la presentació dels resultats dels gasos en no ser un producte de reacció. En ser considerat com un reactiu en excés, s'inclou el consum d'hidrogen, com un dada d'interés amb un alt pes específic tant en la qualitat dels productes, com en la rendibilitat del procés.

Els objectius prioritaris d'aquest treball consisteixen en obtenir les condicions en que s'obté la màxima transformació de carbó en productes lleugers destil.lables i la màxima producció d'olis, en ser aquesta darrera, la fracció més valuosa entre tots els productes. El primer objectiu pot

avaluar-se per mitjà de la conversió del carbó a productes líquids destil.lables, definida per la relació següent:

$$X_{\text{Carbó}} (\%) = \frac{IOM_i - IOM_f}{IOM_i} \times 100$$

El concepte de "conversió de carbó", es podria definir com el percentatge de carbó que es consumeix durant el coprocessat. D'altra banda, no s'ha d'oblidar que el coc o els preasfaltens formen part de la fase sòlida, i per tant no es poden diferenciar del carbó no reaccionat a l'hora de quantificar la part sòlida del productes. En conseqüència, i per a ser més exactes s'hauria de parlar de "conversió de IOM".

El segon objectiu està relacionat amb la qualitat final dels productes. La rendibilitat econòmica del coprocessat dependrà de si els productes de reacció són més lleugers que els materials de partida. La qualitat final depèn per tant de la proporció d'asfaltens presents en la fase líquida i de la qualitat dels olis obtinguts. Des d'un punt de vista econòmic, els asfaltens no presenten cap interès, degut en gran part a llurs alts pesos moleculars, baixes relacions H / C , i sobretot, les viscositats elevades que impedeixen tractar-los amb facilitat en posteriors processos de millora. Els olis, en tenir una certa semblança amb els obtinguts a partir del petroli, són més valuosos, però de totes formes, el valor final d'aquests olis depèn en gran part de les característiques físico-químiques que presenten, paràmetres qualitius que són difícilment objectivables.

En canvi, sí és fàcil calcular l'increment d'aquesta fracció que s'obté com resultat del coprocessat. Aquesta dada queda reflectida per l'expressió:

$$X_{\text{Olis}} (\%) = \frac{\text{Olis}_f - \text{Olis}_i}{IOM_i - \text{Asfaltens}_i} \times 100$$

La conversió en olis reflecteix, en realitat, la quantitat d'olis que s'han format a partir de la IOM i els asfaltens inicials i, per tant, solament els valors altament positius podran ser considerats vertaderament satisfactoris. Les posteriors anàlisis dels olis i de llurs subfraccions (parafines, aromàtics i polars) donen una visió global de les característiques i, en conseqüència, de la qualitat dels productes i llurs possibles aplicacions.

De la mateixa forma, i sempre des d'un punt de vista econòmic, el consum d'hidrogen presenta un notable interès, quant s'ha de discernir la proporció d'hidrogen consumit en l'hidrogenació dels productes, que augmenta la relació H / C, i la utilitzada per la formació de H₂S. Cal senyalar que una hidrogenació elevada dels productes porta a la formació de gasos lleugers com el metà o l'età, la qual cosa representa un fort consum d'hidrogen, però no ofereix avantatges des d'un punt de vista econòmic donat l'alt cost de l'hidrogen gasós.

2. EFECTE DE LA TEMPERATURA I DE LA PRESSIÓ D'HIDROGEN.

El fet de realitzar un estudi de la influència de la pressió inicial d'hidrogen es basa en les evidències experimentals presentades en treballs anteriors. Treballant a 8 MPa de pressió inicial, la proporció final d'hidrogen era, sobretot en els experiments realitzats a elevades temperatures, de menys del 50% de la mescla gasosa, resultant doncs, una pressió final inferior a 6 MPa. En conseqüència, la pressió parcial d'hidrogen podia ser insuficient per a obtenir una satisfactòria estabilització dels radicals. A fi de contrarrestar aquest fet s'ha decidit disminuir proporcionalment la càrrega inicial de carbó, residu i catalitzador, fins a obtenir una relació de 75% respecte a la càrrega anterior. El principal objectiu era de disminuir la producció de gasos i el consum d'hidrogen, augmentant, doncs, la pressió parcial d'hidrogen durant l'experiment. Els resultats han estat alentadors i han propiciat la decisió d'augmentar encara més la pressió parcial d'hidrogen, fins a arribar a unes pressions inicials en fred de 10 i 12 MPa. Amb aquestes pressions, les quantitats inicials d'hidrogen són de 1.9 i 2.4 g respectivament, front als 1.6 g dels treballs anteriors.

Els resultats obtinguts en els escombrats de temperatura són presentats en les Taules V.3 i V.4, i en les Taules V.5 i V.6 per les pressions parcials de 10 i 12 MPa respectivament.

Centrant-se en primer lloc en l'efecte de la temperatura, els resultats obtinguts demostren que la conversió de carbó, Figures V.1 i V.3, augmenta fins a arribar a un màxim, per a més tard disminuir. Aquests resultats están d'acord amb els resultats citats en el capítol III, on es va establir que el mecanisme que regeix el coprocessat és un mecanisme de

radicals lliures, produïts pel trencament tèrmic de l'estructura del carbó. La concentració de radicals lliures augmenta amb la temperatura degut a la major fragmentació tèrmica del lignit, sent aquest fenomen la causa principal de l'augment de la conversió mentre que els radicals puguin estabilitzar-se per hidrogenació. A partir del moment que l'hidrogenació és insuficient, s'assisteix a l'aparició progressiva de reaccions de recombinació dels radicals, amb el consegüent augment de la quantitat de productes pesants que s'engloben en els IOM, i, per tant, a una disminució de la conversió de carbó.

El comportament dels olis, Figures V.2 i V.4, és molt similar a l'observat en la conversió de carbó, ja que les corbes creixen fins a un màxim per a més tard disminuir. La justificació és la mateixa que la vista anteriorment. Després del màxim, les reaccions de recombinació són responsables de l'augment de productes pesants i de la disminució de la proporció d'olis en els productes. L'observació del comportament de la composició dels olis, Figures V.7 i V.8, permet formular tres observacions. En primer lloc, la fracció aromàtica disminueix constantment amb al temperatura, al mateix temps la fracció parafínica té un comportament totalment oposat, mentre que la fracció polar és pràcticament constant qualsevol que sigui la temperatura d'experimentació. Òbviament l'augment de la fracció parafínica es fa en detriment de la fracció aromàtica, aquest fet té una forta incidència en l'evolució de les conversions tal com es veura més endavant.

En fixar-se en la producció de gasos, descontant l'hidrogen, es pot apreciar un augment constant de la producció total de gasos amb la temperatura, encara que el comportament dels gasos hidrocarburs i no hidrocarburs és completament diferent. En els gasos no hidrocarburs, Figures V.9 i V.11, es pot notar una producció constant de CO, un lleuger augment de CO₂ i una corba en forma de campana per al H₂S. Els valors obtinguts pels òxids de carboni fan pensar que quasi tot l'oxigen es eliminat a baixes temperatures, eliminant-se una petita part en augmentar la temperatura. La corba de H₂S és molt similar, per la seva geometria, a la de la conversió de carbó. S'assisteix a la major eliminació de sofre en la zona de màxima estabilització dels radicals. Una vegada entren en acció les reaccions de recombinació, s'impossibiliten les reaccions de trencament dels enllaços amb el sofre, evitant així una major formació de H₂S. Quant a la producció de gasos hidrocarburs, Figures V.10 i V.12, es

pot apreciar pels tres hidrocarburs quantificats un augment constant de la producció amb la temperatura. L'efecte conjunt de la producció de gasos, l'eliminació de sofre i la major proporció de la fracció parafínica dels olis té com a conseqüència directa un augment del consum d'hidrogen, Figures V.13 i V.14. Aquest augment és lineal amb la temperatura, demostrant un grau més elevat d'hidrogenació dels productes, però sent independent del grau de conversió del carbó.

Aquest efecte queda també reflectit en la longitud de les cadenes parafíniques, Figures V.15 i V.16, on es pot notar una disminució de la longitud amb la temperatura, cosa que fa suposar un major consum d'hidrogen. Aquest fet es corrobora pel pes molecular mitjà dels olis, Figures V.17 i V.18, que mostra una disminució constant del pes molecular dels olis, cosa que, generalment, implica una major hidrogenació dels compostos. Aquest comportament es repeteix en el pes mitjà dels asfaltens, Figures V.19 i V.20, on es observa un comportament idèntic al dels olis.

En la fracció aromàtica dels olis, que tal com abans s'ha establert disminueix amb la temperatura, s'ha notat un increment de la proporció d'hidrògens aromàtics, Figures V.21 i V.22, que demostra un major grau de condensació de les espècies aromàtiques en augmentar la temperatura del coprocessat. La millora de la qualitat dels olis es fa també evident en observar l'efecte de la temperatura sobre les corbes ASTM D-1160, Figures V.23 i V.24, on resta reflectit un augment de la hidrogenació i, per tant, una disminució de les temperatures d'ebullició de les fraccions corresponents.

Per últim, l'observació dels valors obtinguts per anàlisi elemental dels olis, asfaltens i residus, Taules V.7-V.12. permet establir que l'acció de la temperatura accentua l'eliminació del sofre en les fraccions d'olis i d'asfaltens. La proporció de nitrogen en els olis és constant, mentre que és més elevada i quelcom creixent en els asfaltens. Com era d'esperar la relació H / C dels olis és superior a la dels asfaltens, sent aquesta última superior a la dels residus.

Era d'esperar que un augment de la pressió inicial d'hidrogen provoqués un augment constant de la conversió de carbó, tal com es va descriure en el capítol III. D'una banda, la conversió no pot superar el valor teòric del 100%, o sigui que s'ha de tenir en compte fins a quin valor es pot augmentar la pressió per tal de que el rendiment econòmic del procés

continui sent viable. D'altra banda, la conversió de carbó depèn de la composició petrogràfica del carbó utilitzat, en aquest cas amb un percentatge del 39.6% d'inertinita, maceral molt difícil de reaccionar sense utilitzar solvents molt hidrogenadors i catalitzadors molt actius, permet suposar que difícilment es poden obtenir conversions de més del 60%. Els resultats obtinguts en aquest treball a 10 i 12 MPa, juntament amb els obtinguts per Font (Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1991) anteriorment a 8 MPa es presenten en les Taules V.1-V.6.

L'observació de les corbes de conversió de carbó a les diferents pressions, Figura V.3, mostren que les conversions, 59.6% a 8 MPa, 60.6% a 10 MPa i 59.6% a 12 MPa són superiors a l'obtinguda amb una càrrega completa, 57.1%. Els resultats obtinguts són, doncs, elevats, però manifesten que s'ha assolit el màxim obtenible, ja que els macerals del lignit, vitrinita i liptinita, que poden reaccionar, en aquestes condicions, sumen un 60.4% del lignit. Ni un augment de pressió, ni un augment de temperatura, en treballs anteriors, han permès sobrepassar aquest límit. El màxim absolut obtingut ha estat a 10 MPa i 380°C, la qual cosa demostra que no cal treballar a pressions per damunt de 10 MPa per augmentar la conversió de carbó.

Com ja s'ha vist en el estudi de l'efecte de la temperatura, les corbes de conversió de carbó a les diferents pressions tenen un perfil molt similar, però amb el màxim desplaçat a l'esquerra, en concret al voltant de 20°C en les corbes corresponents a 10 i 12 MPa. Aquest fet inesperat de que en augmentar la pressió inicial aparegui el màxim de conversió a temperatures menys elevades, només té sentit en cas de que l'estabilització dels radicals del carbó formats s'interrumpeixi a partir d'una certa temperatura degut a la impossibilitat de l'hidrogen per accedir a aquests radicals. Per tant, cal discernir quin és el camí d'hidrogenació més probable.

De les tres vies principals d'hidrogenació dels radicals lliures, l'addició d'hidrogen molecular és molt improbable degut a que precisa l'ús de catalitzadors molt actius i no és el cas d'aquest treball. A més, l'augment de pressió d'hidrogen provocaria l'augment de la conversió a qualsevol temperatura, comportament que no s'ha observat en aquest cas. La segona via de estabilització dels radicals mitjançant la utilització de l'hidrogen dels compostos hidroaromàtics no es pot descartar però, en general, els residus derivats del refinatge del petroli són poc hidroaromàtics i la

quantitat d'hidrogen hidroaromàtic és limitada. De totes formes, l'augment de la pressió d'hidrogen permetria rehidrogenar aquests compostos augmentant la conversió però, no explicaria el desplaçament de la temperatura de màxima conversió. Per últim, resta la via de transferència d'hidrogen molecular mitjançant els compostos aromàtics, que funcionarien com a vehicles transportadors de l'hidrogen, cas que serà discutit amb més profunditat.

El residu utilitzat en aquesta part del treball, VR1, conté un 44% de compostos aromàtics, als que s'ha d'afegir un 15.3% d'asfaltens de caràcter predominantment aromàtic. D'altra banda, en el capítol III, s'ha descrit la importància que tenen els compostos aromàtics en el coprocessat.

La destrucció durant el coprocessat, dels compostos aromàtics, que es transformen en parafines, disminueix les possibilitats del residu per a hidrogenar els radicals lliures formats durant la fragmentació tèrmica del carbó, obligant als radicals a establir-se per reaccions de recombinació, que provoquen un augment considerable de llur pes molecular, passant així a augmentar les fraccions d'asfaltens i IOM, amb la corresponent reducció de la conversió aparent.

Aquesta destrucció d'aromàtics és corroborada per les composicions dels olis, Figures V.7 i V.8, on l'augment de temperatura provoca un continu creixement de la fracció parafínica, a costa de la fracció aromàtica. La millora de les condicions hidrogenadores degut a l'augment de la pressió parcial d'hidrogen, provoca una major destrucció de la fracció aromàtica a temperatures més baixes, provocant, doncs, una pèrdua dels vehicles hidrogenadors, i per tant, una disminució de l'estabilització dels radicals i com a conseqüència directa una disminució final de la conversió de carbó a temperatures més baixes. Així doncs, el mecanisme de transferència d'hidrogen mitjançant compostos aromàtics és el mecanisme que millor s'ajusta a les característiques dels resultats obtinguts, tal com va proposar Font (Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1991).

El límit mínim de la proporció de la fracció aromàtica dels olis per a obtenir una correcta estabilització dels radicals s'ha establert entre un 40 i un 45%. Els valors obtinguts en aquest treball estan d'acord amb aquestes dades. En efecte, la proporció d'aromàtics inicial està al voltant del 52%. L'acció progressiva de l'augment de la temperatura disminueix aquest valor mentre que la conversió de carbó augmenta. Una vegada la

fracció aromàtica assoleix un valor comprès entre el 40 i el 45%, és a dir, a uns valors de temperatura compresos entre 370 i 380°C, la conversió comença a disminuir. Traspassada aquesta temperatura, la disminució d'aromàtics i de la conversió de carbó és contínua, la qual cosa significa que cal la presència d'una proporció suficient de compostos aromàtics que permetin l'estabilització dels radicals. Per sota del mínim establert del 40-45%, s'assisteix a la interrupció del mecanisme de transmissió de l'hidrogen, per la qual cosa els radicals han d'estabilitzar-se per reaccions de recombinació generant compostos pesants que fan disminuir, aparentment, la conversió de carbó.

Un altre fet destacable és que sobrepassada la temperatura del màxim de conversió, aquesta última disminueix molt ràpidament, explicant-se per l'efecte conjugat de la temperatura i d'alta pressió o disponibilitat hidrogenadora que provoquen, conjuntament, una desaparició més ràpida dels compostos aromàtics i conseqüentment una disminució més ràpida de la conversió.

L'estudi de les corbes de conversió dels olis, Figura V.6, permet fer, bàsicament dues constatacions. La primera és que, a la temperatura del màxim de conversió de carbó, l'increment dels olis tant a 10 com a 12 MPa és quasi nul. Aquest fet pot explicar-se per la disminució de la temperatura a la que s'obté el màxim, cosa que provoca que els fragments de carbó estabilitzats siguin més grans a causa del menor grau de ruptura, de forma que els fragments produïts són principalment asfaltens. A temperatures superiors s'arriba a un màxim, més elevat a 12 MPa, que torna a disminuir molt ràpidament. La causa d'aquesta tendència és similar a la descrita abans. En un primer moment la temperatura regeix la formació d'olis, una vegada sobrepassat el límit mínim d'aromàtics, els productes formats tenen un pes molecular més elevat, i el rendiment d'olis torna a disminuir.

En observar el comportament de la composició dels olis, Figures V.7 i V.8, no s'aprecien diferències notables entre les dues gràfiques, simplement un percentatge una mica més elevat de parafines en el cas de 10 MPa. De la mateixa forma, els perfils obtinguts en la producció de gasos, Figures V.9-V.12, són molt similars a les dues pressions, però inferiors als obtinguts amb 8 MPa. Si a aquesta dada s'afegeix el fet de que el consum d'hidrogen ha estat molt similar a les tres pressions estudiades, es pot concloure que la major part de l'hidrogen s'inverteix en

l'hidrogenació dels olis i no tant en l'estabilització dels fragments de carbó produïts.

En referència a la resta de dades analítiques dels productes, això és, la longitud de les cadenes parafíniques dels olis, Figures V.15 i V.16, el pes molecular mitjà dels olis, Figures V.17 i V.18, i dels asfaltens, Figures V.19 i V.20, el percentatge d'hidrogen aromàtic de la fracció aromàtica dels olis, Figures V.21 i V.22, i en les corbes ASTM D1160 dels olis, Figures V.23 i V.24, l'augment de la pressió parcial d'hidrogen no ofereix diferències significatives en les característiques d'aquestes fraccions, segons totes aquestes anàlisis.

A partir de totes aquestes dades i els fets observats es pot concloure que un augment de la pressió parcial d'hidrogen és beneficiós ja que augmenta el valor de la conversió de carbó, però no impedeix la disminució d'aquesta conversió a partir de certa temperatura. La temperatura del màxim de conversió disminueix en elevar la pressió d'hidrogen, passant de 410°C per a una càrrega normal i 8 MPa, a 400°C per a una càrrega del 75% i 8 MPa, per a arribar a 380°C amb càrregues del 75% i pressions de 10 i 12 MPa. D'altra banda es pot veure que no hi han variacions importants del consum d'hidrogen entre aquestes tres pressions i sí una disminució de la producció de gasos hidrocarburs. Aquest fet indica que els productes són de millor qualitat a elevades pressions, provocant al mateix temps una eliminació progressiva de la fracció aromàtica dels olis, responsable de l'estabilització dels radicals produïts per fragmentació tèrmica del carbó, i finalment, disminuint la temperatura de conversió màxima. Globalment, un augment de la pressió de 8 a 10 MPa ha presentat millores, tant en la quantitat com en la qualitat dels productes, però de 10 a 12 MPa, el cost suplementari d'hidrogen no està justificat pels resultats obtinguts.

Taula V.1 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit^(a).

Catalitzador: Fe-25		Pressió: 8 MPa					Residu: VR1		
Temp.	(°C)	AR ^(b)	350	375	385	400	410	417	425
X_{Carbó}	(%)	---	41.6	54.1	58.0	59.6	57.2	54.9	37.7
IOM	(g)	5.1	3.0	2.4	2.2	2.1	2.2	2.3	3.2
Asfaltens	(g)	6.9	7.7	8.3	7.6	6.6	6.6	6.5	6.5
Olis	(g)	38.1	37.5	37.7	38.5	38.8	38.7	37.8	37.0
Gasos^(c)	(g)	---	2.0	1.9	2.1	3.0	3.2	4.2	4.1
Total prod.	(g)	50.1	50.2	50.3	50.4	50.5	50.7	50.8	50.8
X_{Olis}	(%)	---	-5.2	-3.3	3.3	5.3	4.8	-3.2	-9.5
Consum H₂	(g)	---	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.7

(a) Font J.Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1991.

(b) Abans de la reacció.

(c) No s'inclou l'H₂

Taula V.2 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit^(a).

Catalitzador: Fe-25		Pressió: 8 MPa					Residu: VR1	
Temperatura	(°C)	350	375	385	400	410	417	425
Parafines	(% en pes)	--	37.1	43.0	41.8	46.6	52.6	52.5
Aromàtics	(% en pes)	--	46.2	39.1	40.1	35.9	33.1	36.2
Polars	(% en pes)	--	16.7	17.9	18.1	17.5	14.3	11.3

(a) Font J.Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1991.

Taula V.3 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit.

Catalitzador: Fe-25			Pressió: 10 MPa				Residu: VR1		
Temp.	(°C)	AR ^(a)	350	360	370	380	390	400	410
X_{Carbó}	(%)	---	47.7	55.5	56.8	60.6	56.3	47.7	43.9
IOM	(g)	5.1	2.7	2.3	2.2	2.0	2.2	2.7	2.9
Asfaltens	(g)	6.9	8.6	8.7	8.1	7.4	6.2	5.0	6.0
Olis	(g)	38.1	37.2	37.2	37.7	38.1	39.1	39.7	38.3
Gasos ^(b)	(g)	---	1.9	2.2	2.5	3.0	3.0	3.3	3.6
Total prod.	(g)	50.1	50.4	50.4	50.5	50.5	50.5	50.7	50.8
X_{Olis}	(%)	---	-7.8	-8.2	-3.8	0.1	8.1	13.0	0.9
Consum H₂	(g)	---	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.6	0.7

(a) Abans de la reacció.

(b) No s'inclou l'H₂

Taula V.4 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

Catalitzador: Fe-25		Pressió: 10 MPa				Residu: VR1		
Temperatura	(°C)	350	360	370	380	390	400	410
Parafines	(% en pes)	28.6	33.3	32.8	40.3	44.1	42.6	38.0
Aromàtics	(% en pes)	52.6	47.2	46.1	41.9	37.8	35.9	39.2
Polars	(% en pes)	18.8	19.5	21.1	17.8	18.1	21.5	22.8

Taula V.5 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit.

Catalitzador: Fe-25			Pressió: 12 MPa				Residu: VR1		
Temp.	(°C)	AR ^(a)	350	360	370	380	390	400	410
X_{Carbó}	(%)	---	41.8	56.1	58.2	59.6	57.8	54.5	43.4
IOM	(g)	5.1	3.0	2.3	2.1	2.1	2.2	2.3	2.9
Asfaltens	(g)	6.9	8.8	7.8	7.7	6.9	6.5	5.1	5.7
Olis	(g)	38.1	37.5	38.5	37.9	38.4	38.3	40.3	38.7
Gasos ^(b)	(g)	---	1.0	1.8	2.8	3.2	3.6	3.0	3.4
Total prod.	(g)	50.1	50.3	50.4	50.5	50.6	50.6	50.7	50.7
X_{Olis}	(%)	---	-5.1	2.8	-2.0	1.8	1.1	18.0	4.7
Consum H₂	(g)	---	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6

(a) Abans de la reacció.

(b) No s'inclou l'H₂

Taula V.6 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

Catalitzador: Fe-25		Pressió: 12 MPa				Residu: VR1		
Temperatura	(°C)	350	360	370	380	390	400	410
Parafines	(% en pes)	27.1	31.8	31.8	34.0	32.7	38.6	41.5
Aromàtics	(% en pes)	48.9	46.2	46.0	44.2	45.4	39.2	37.3
Polars	(% en pes)	24.0	22.0	22.2	21.8	21.9	22.2	21.2

Taula V.7 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25		Pressió: 10 MPa				Residu: VR1	
Temperatura (°C)		VR1	350	360	370	380	390	400	410
Carboni	(%)	85.8	84.3	84.3	84.0	84.5	85.1	84.0	84.4
Hidrogen	(%)	10.9	11.1	11.1	10.9	11.0	11.1	10.7	11.1
Nitrogen	(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
Sofre	(%)	2.7	3.5	3.3	3.0	3.0	2.9	2.8	2.0

Taula V.8 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25		Pressió: 10 MPa				Residu: VR1	
Temperatura (°C)		VR1	350	360	370	380	390	400	410
Carboni	(%)	84.3	80.9	81.6	81.6	80.4	81.6	80.1	84.6
Hidrogen	(%)	7.5	6.4	6.1	6.1	5.7	5.3	4.9	5.7
Nitrogen	(%)	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.1	2.1	2.0
Sofre	(%)	5.7	5.5	5.1	5.0	4.8	4.5	4.4	4.6

Taula V.9 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25		Pressió: 10 MPa				Residu: VR1	
Temperatura (°C)		350	360	370	380	390	400	410	
Carboni	(%)	22.6	22.8	19.4	18.5	24.2	24.8	23.6	
Hidrogen	(%)	1.6	1.7	1.5	1.5	1.5	1.7	1.6	
Nitrogen	(%)	0.9	0.8	0.7	0.6	0.7	0.8	0.7	
Sofre	(%)	4.5	5.4	4.8	6.1	5.2	5.7	6.3	

Taula V.10 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25			Pressió: 12 MPa			Residu: VR1	
Temperatura (°C)		VR1	350	360	370	380	390	400	410
Carboni	(%)	85.8	83.9	84.4	84.4	84.2	84.2	84.6	84.3
Hidrogen	(%)	10.9	11.0	10.8	11.1	11.2	11.2	11.0	11.1
Nitrogen	(%)	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
Sofre	(%)	2.7	2.5	2.4	2.3	2.3	2.3	2.1	2.0

Taula V.11 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25			Pressió: 12 MPa			Residu: VR1	
Temperatura (°C)		VR1	350	360	370	380	390	400	410
Carboni	(%)	84.3	83.4	82.1	82.8	80.9	83.6	83.7	86.4
Hidrogen	(%)	7.5	7.1	6.6	6.4	5.6	6.3	5.4	6.0
Nitrogen	(%)	1.5	1.5	1.7	1.7	2.0	1.8	2.1	2.0
Sofre	(%)	5.7	5.7	5.1	5.1	4.8	4.8	4.8	4.6

Taula V.12 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25			Pressió: 12 MPa			Residu: VR1	
Temperatura (°C)		350	360	370	380	390	400	410	
Carboni	(%)	29.4	22.9	19.6	21.9	20.8	30.8	33.9	
Hidrogen	(%)	2.3	1.7	1.5	1.5	1.6	2.0	2.3	
Nitrogen	(%)	0.9	0.7	0.5	0.7	0.7	0.8	1.1	
Sofre	(%)	4.9	4.2	5.1	4.6	5.8	7.3	6.0	

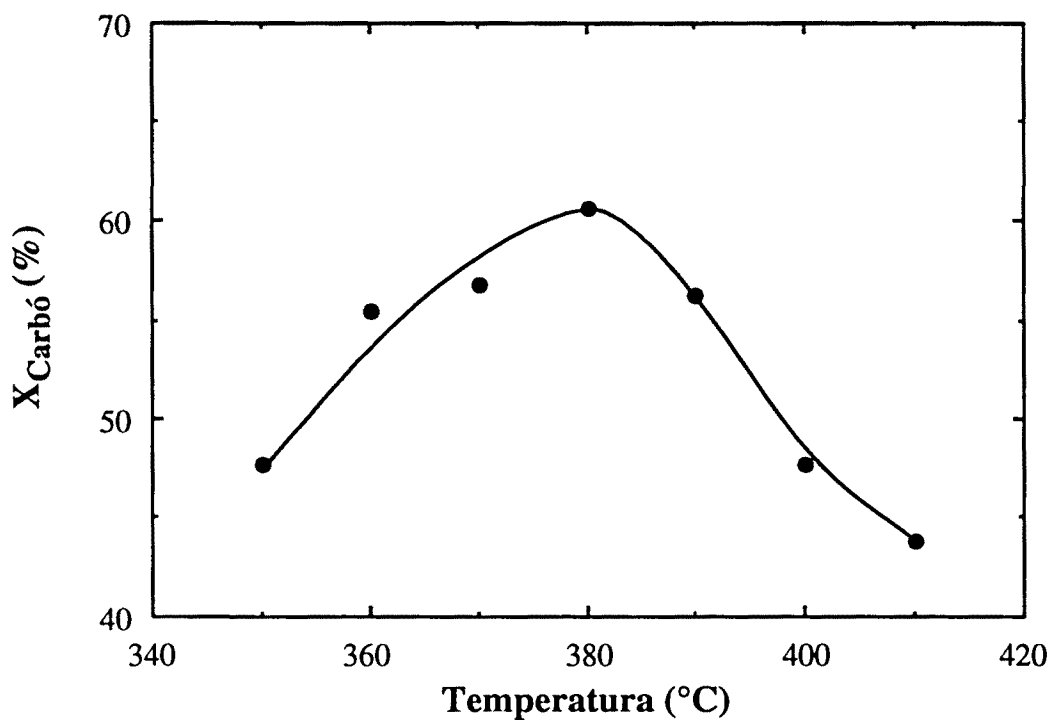


Figura V.1 Efecte de la temperatura sobre la conversió del lignit.
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

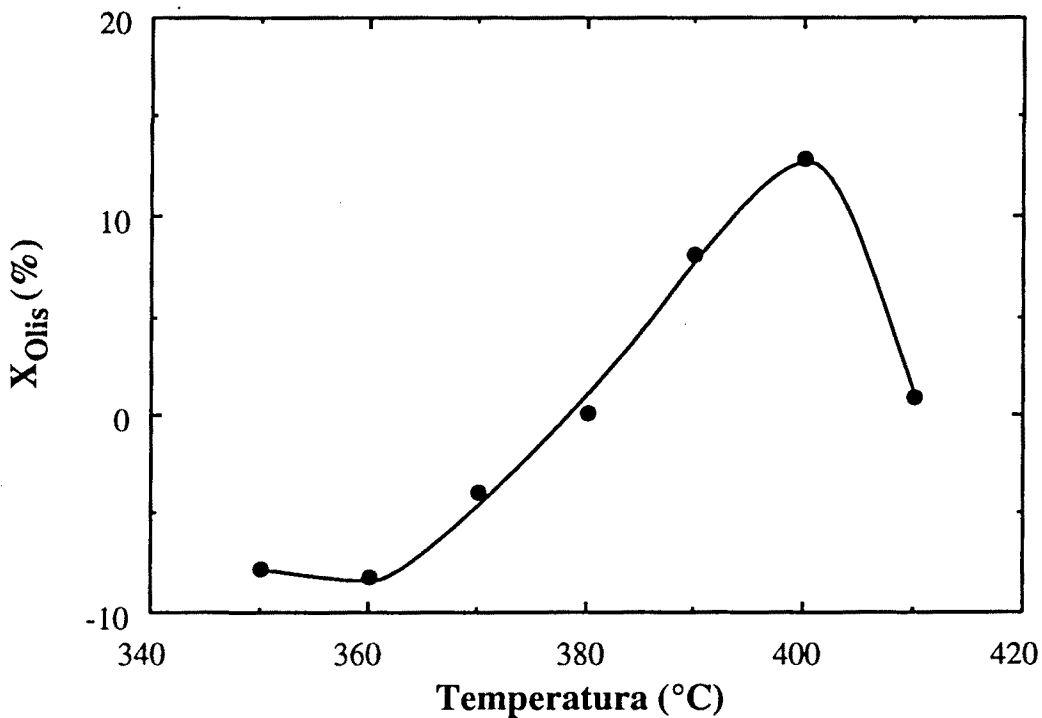


Figura V.2 Efecte de la temperatura sobre la conversió en olis.
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

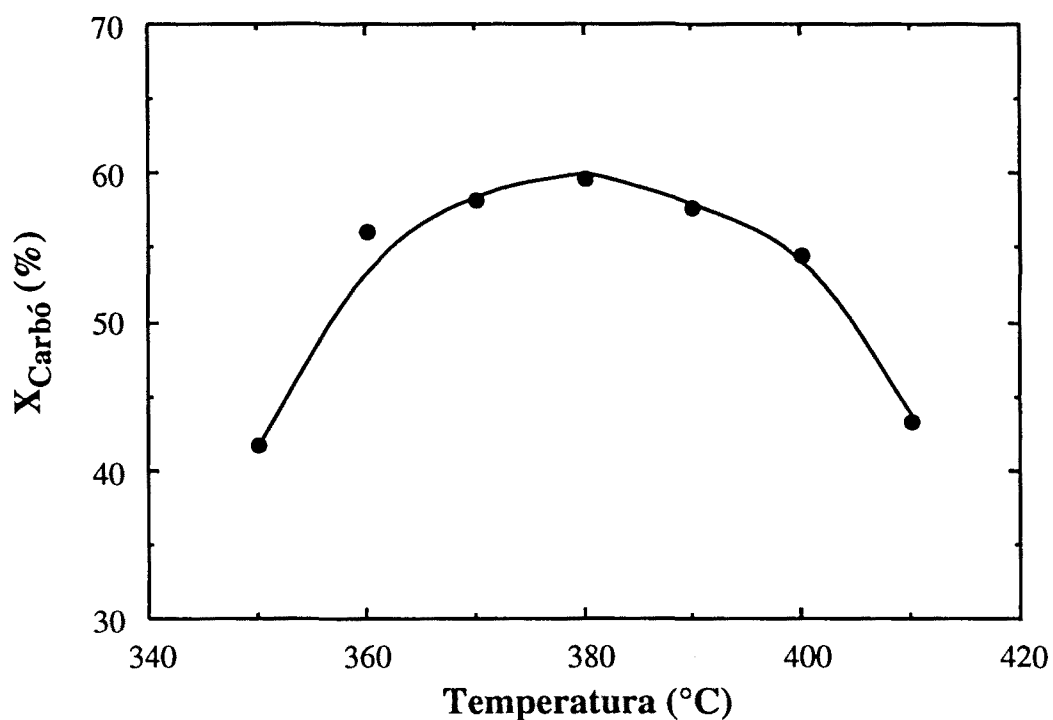


Figura V.3 Efecte de la temperatura sobre la conversió del lignit.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

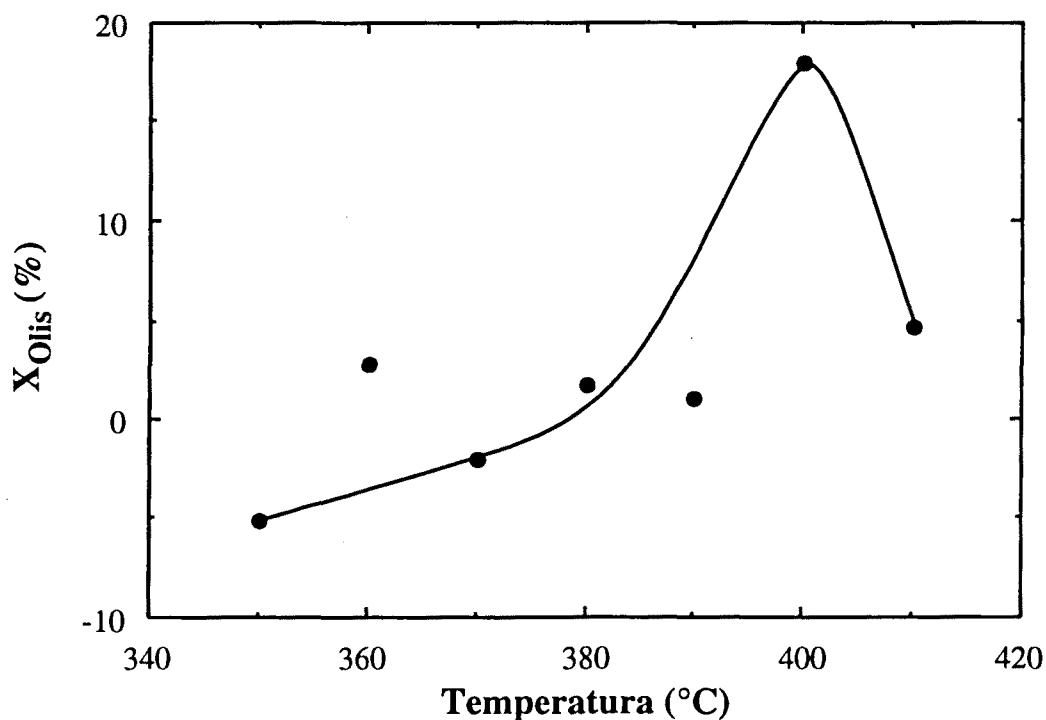


Figura V.4 Efecte de la temperatura sobre la conversió en olis.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

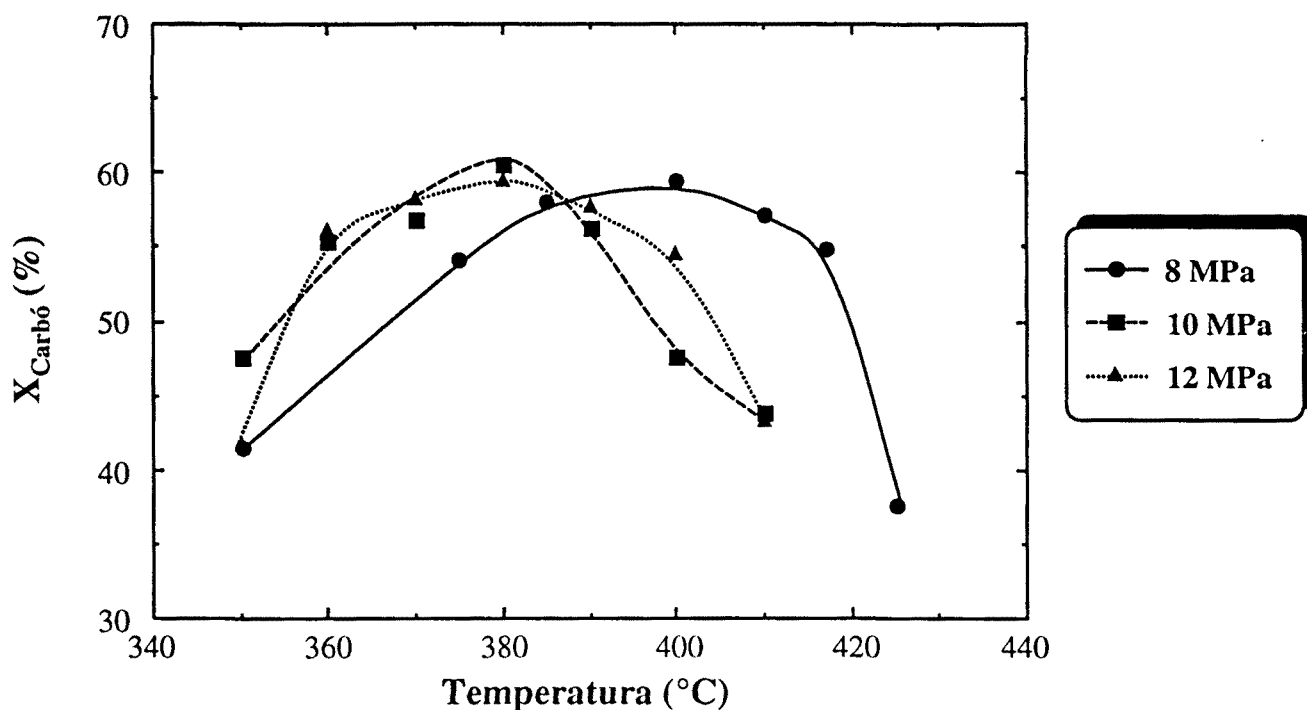


Figura V.5 Comparació del efecte de la temperatura sobre la conversió del lignit a les diferents pressions assatjades.
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

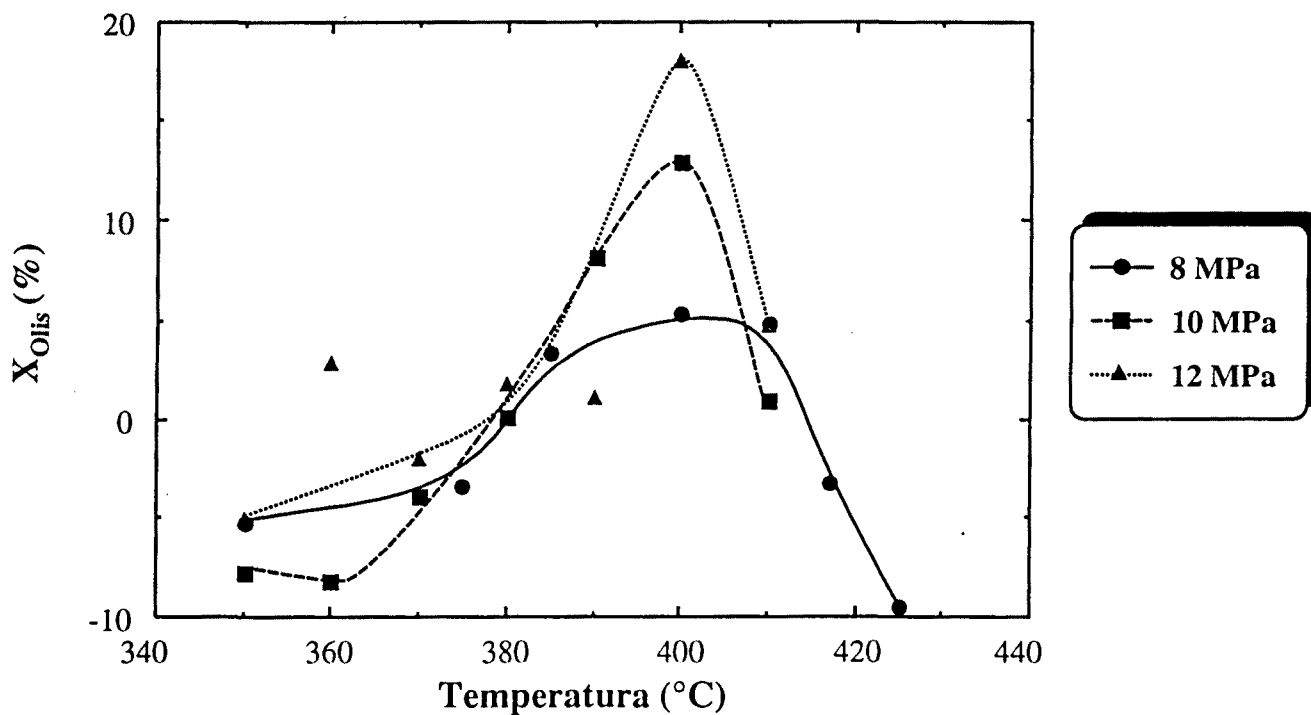


Figura V.6 Comparació del efecte de la temperatura sobre la conversió d'olis a les diferents pressions assatjades.
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

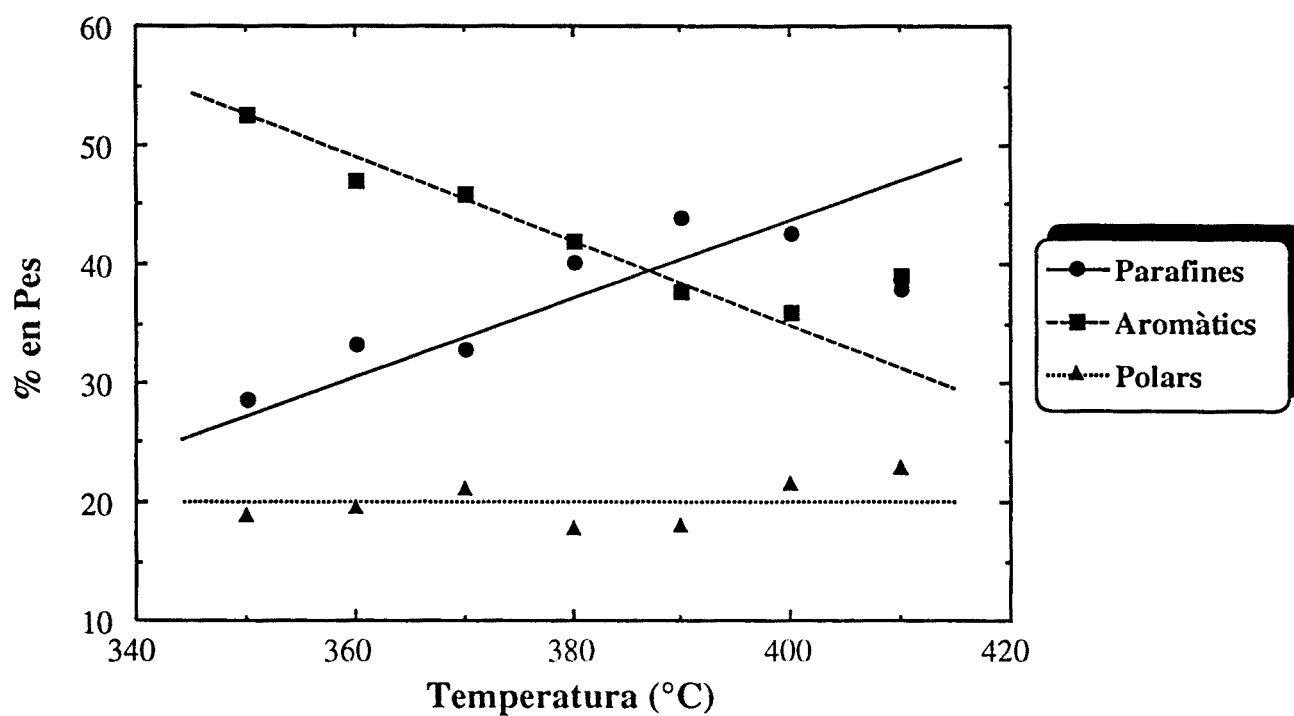


Figura V.7 Efecte de la temperatura sobre la composició dels olis
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

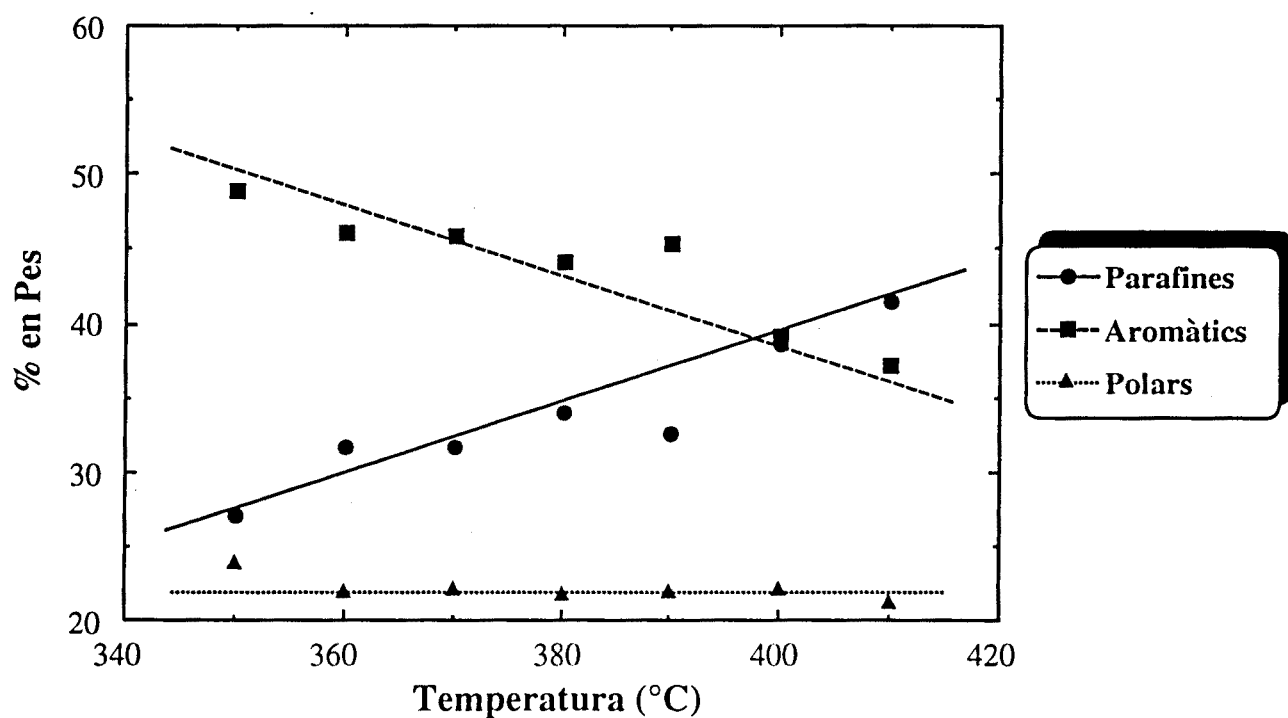


Figura V.8 Efecte de la temperatura sobre la composició dels olis.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

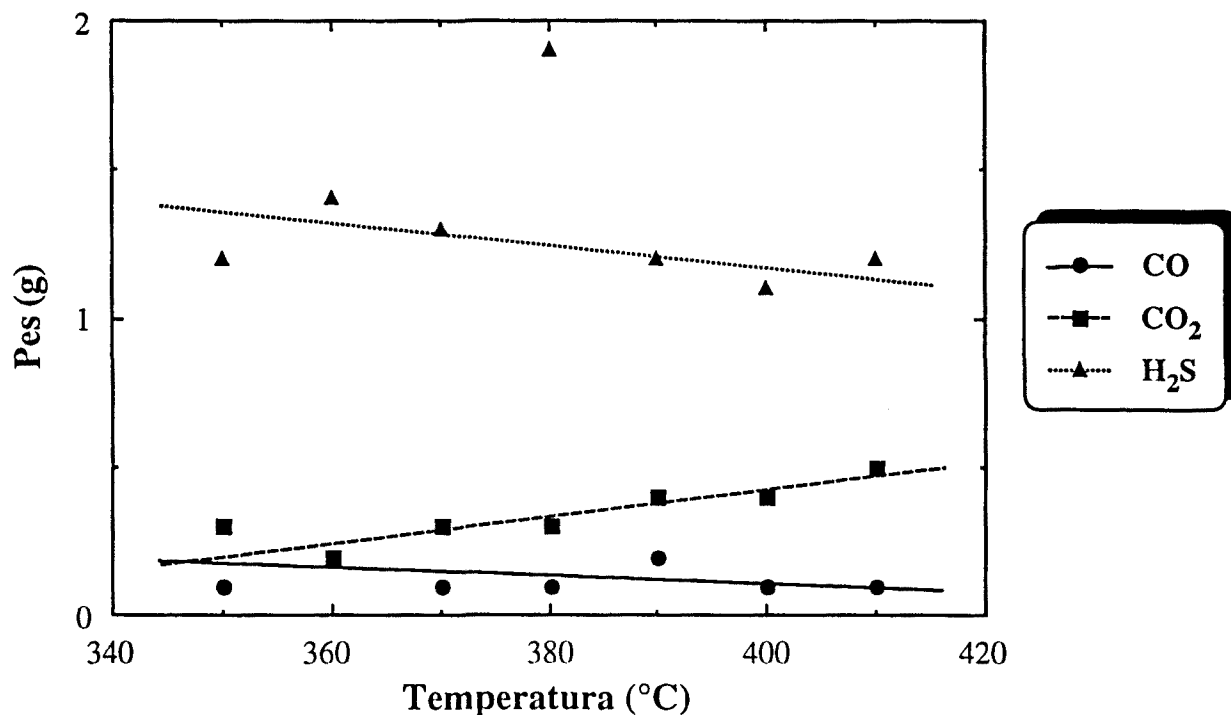


Figura V.9 Efecte de la temperatura sobre la producció de gasos no hidrocarburs
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

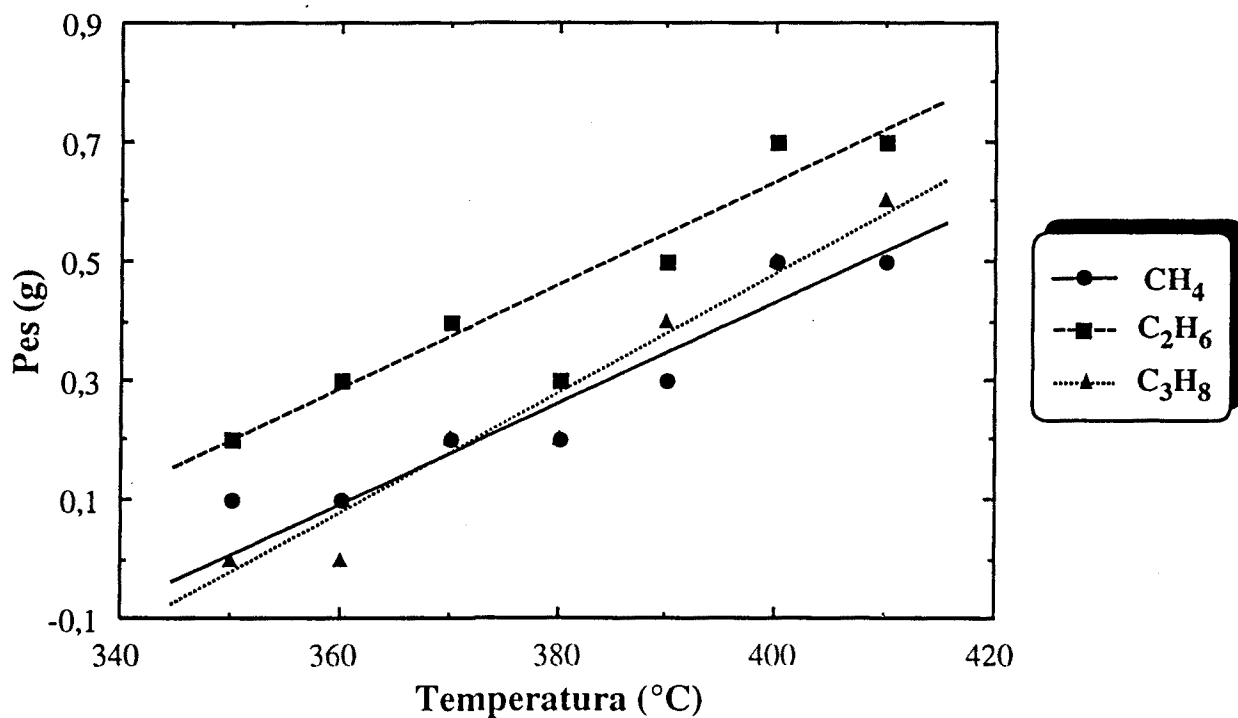


Figura V.10 Efecte de la temperatura sobre la producció de gasos hidrocarburs.
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

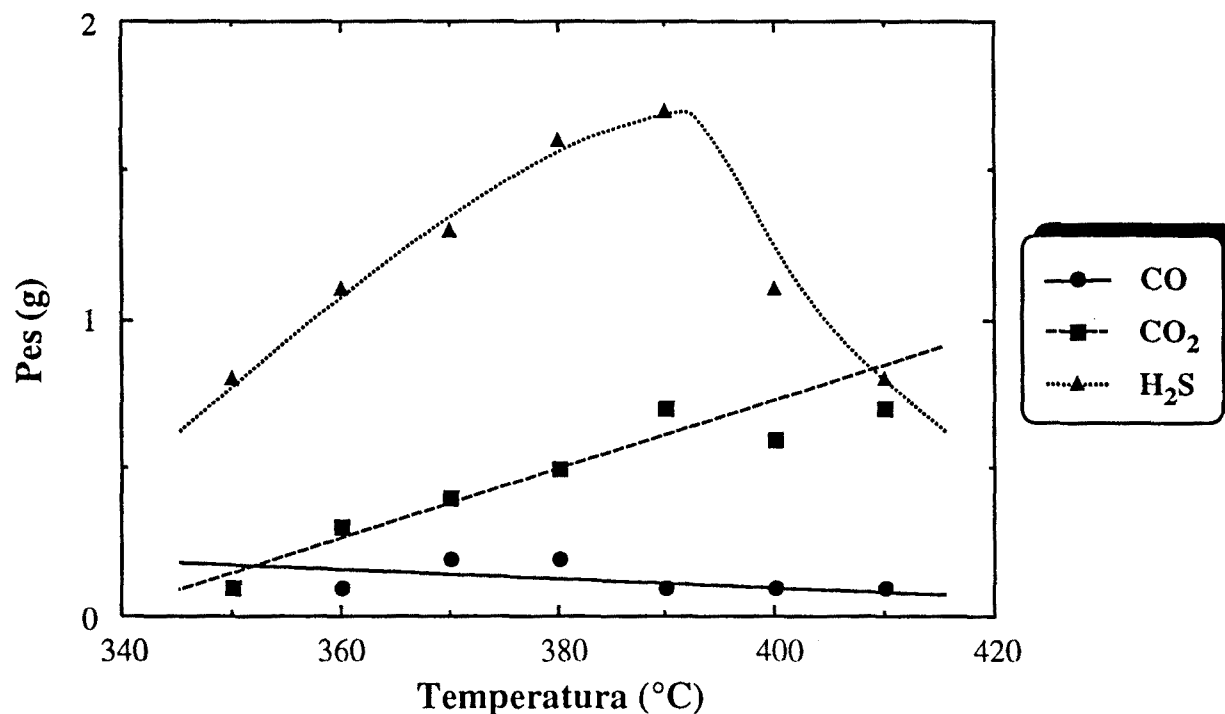


Figura V.11 Efecte de la temperatura sobre la producció de gasos no hidrocarburs
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

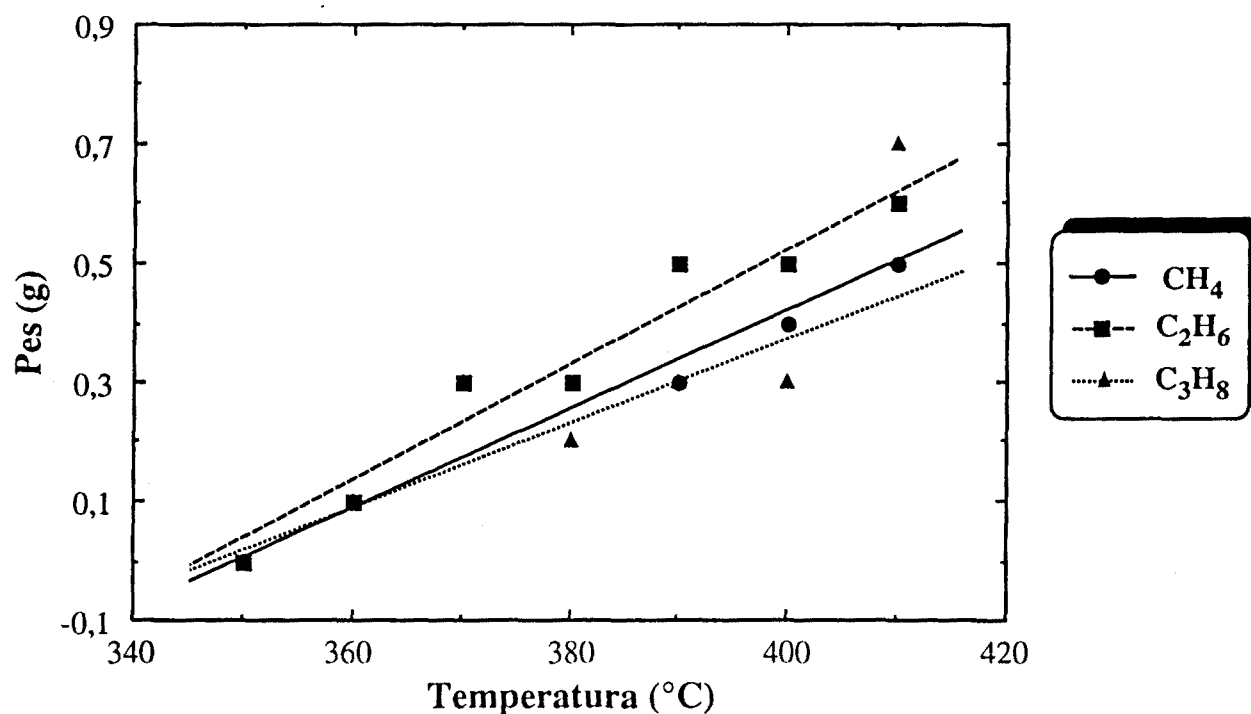


Figura V.12 Efecte de la temperatura sobre la producció de gasos hidrocarburs.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

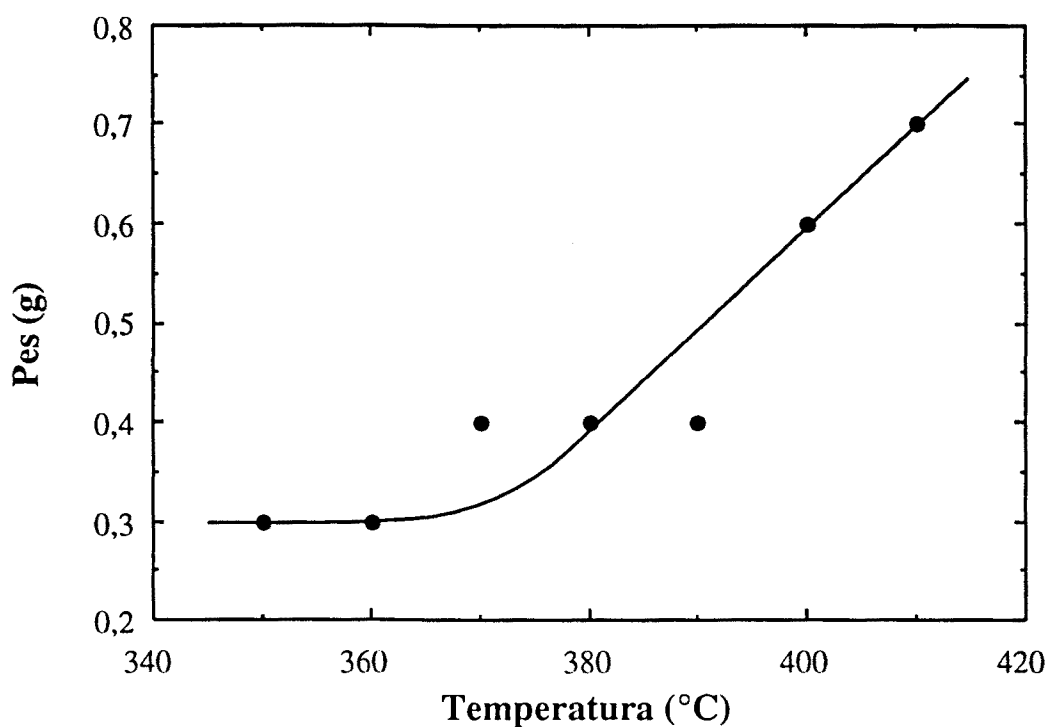


Figura V.13 Efecte de la temperatura sobre el consum d'hidrogen.
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

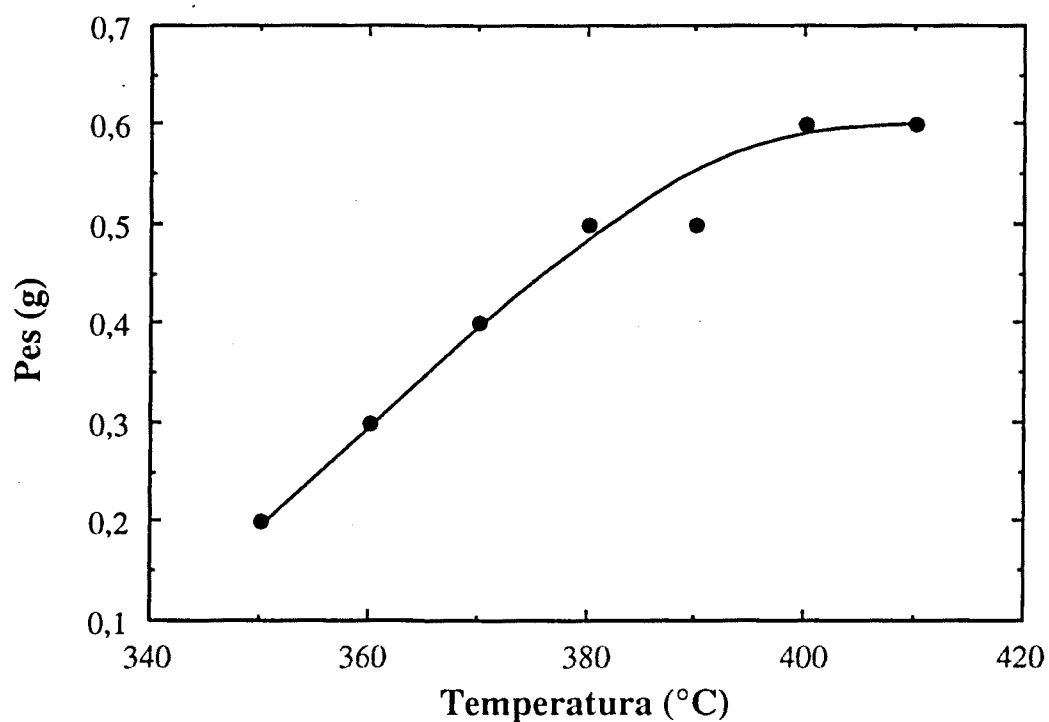


Figura V.14 Efecte de la temperatura sobre el consum d'hidrogen.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

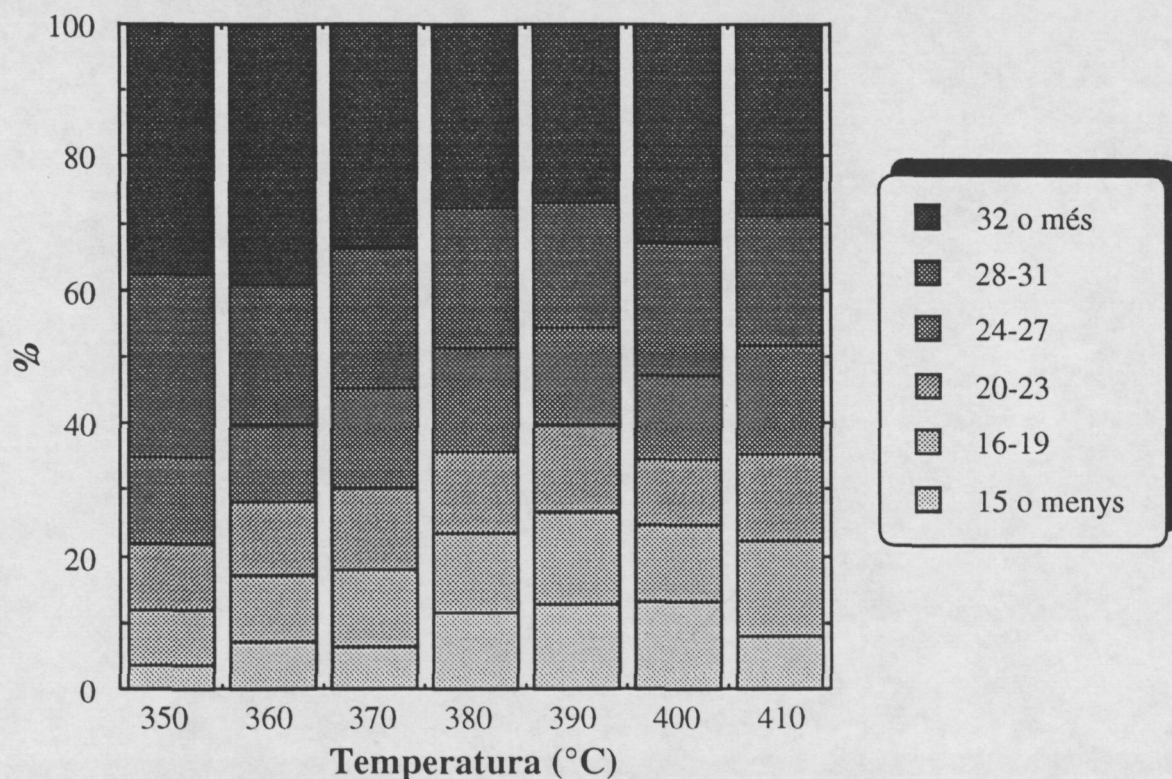


Figura V.15 Influència de la temperatura en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis.
 Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

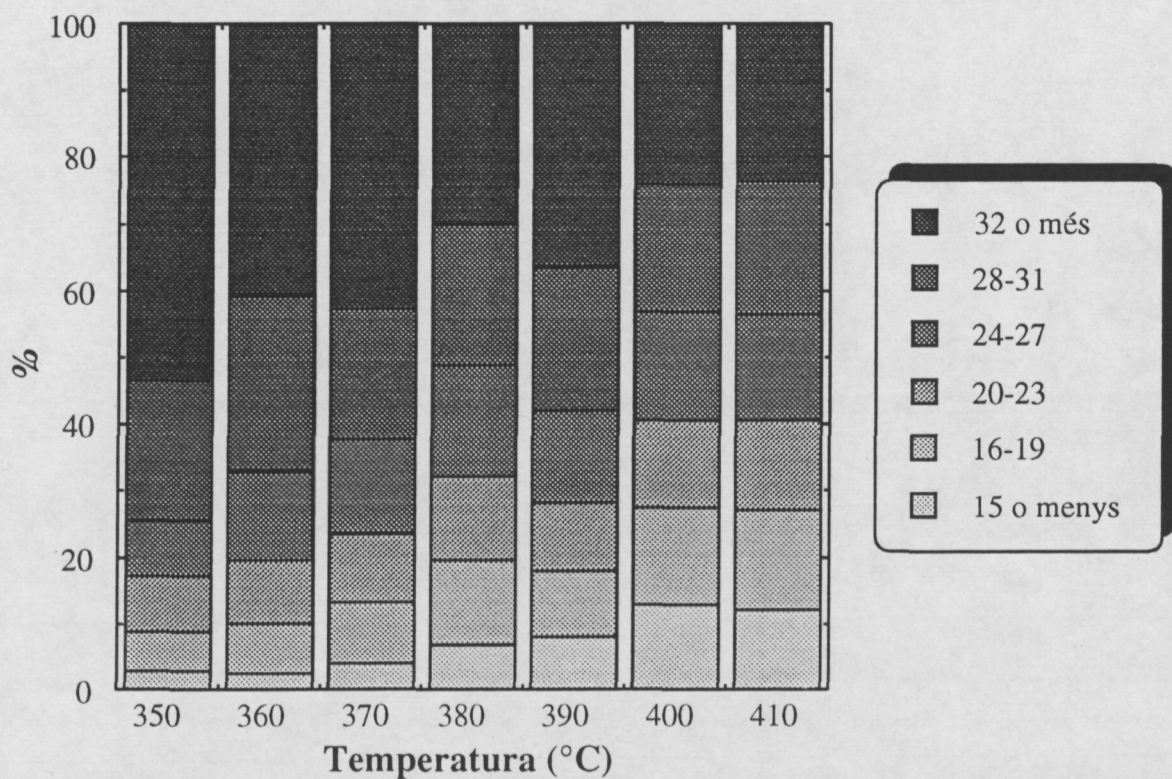


Figura V.16 Influència de la temperatura en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis.
 Pressió: 12 MPa, Temperatura: 380°C, Residu: VR1

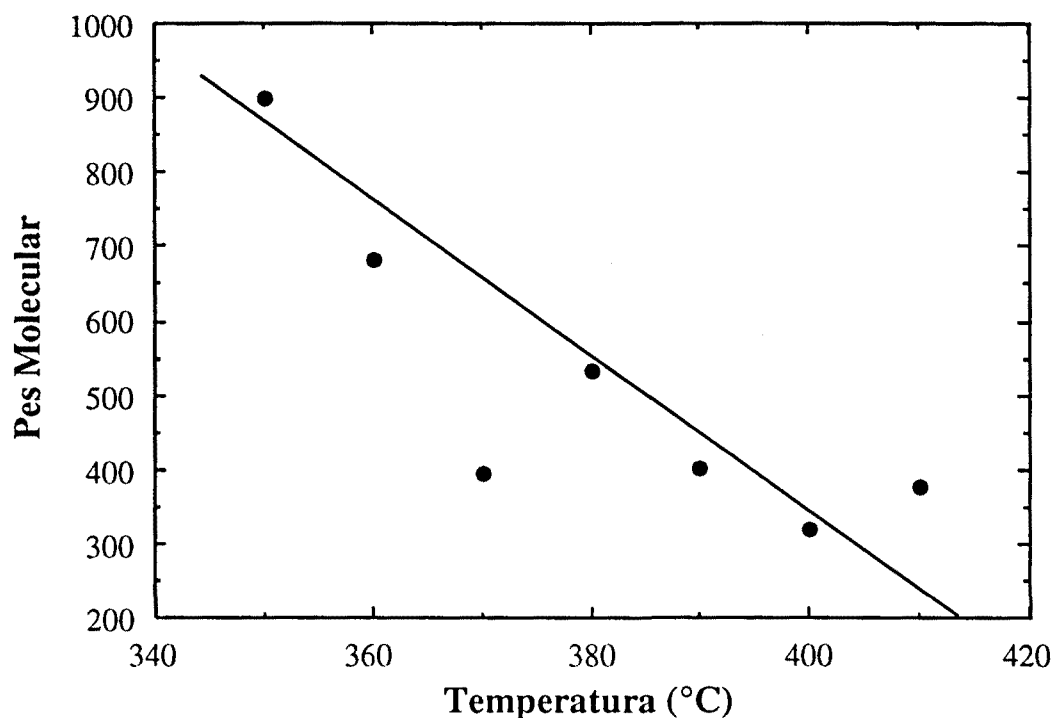


Figura V.17 Efecte de la temperatura sobre el pes molecular mitjà dels olis.
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

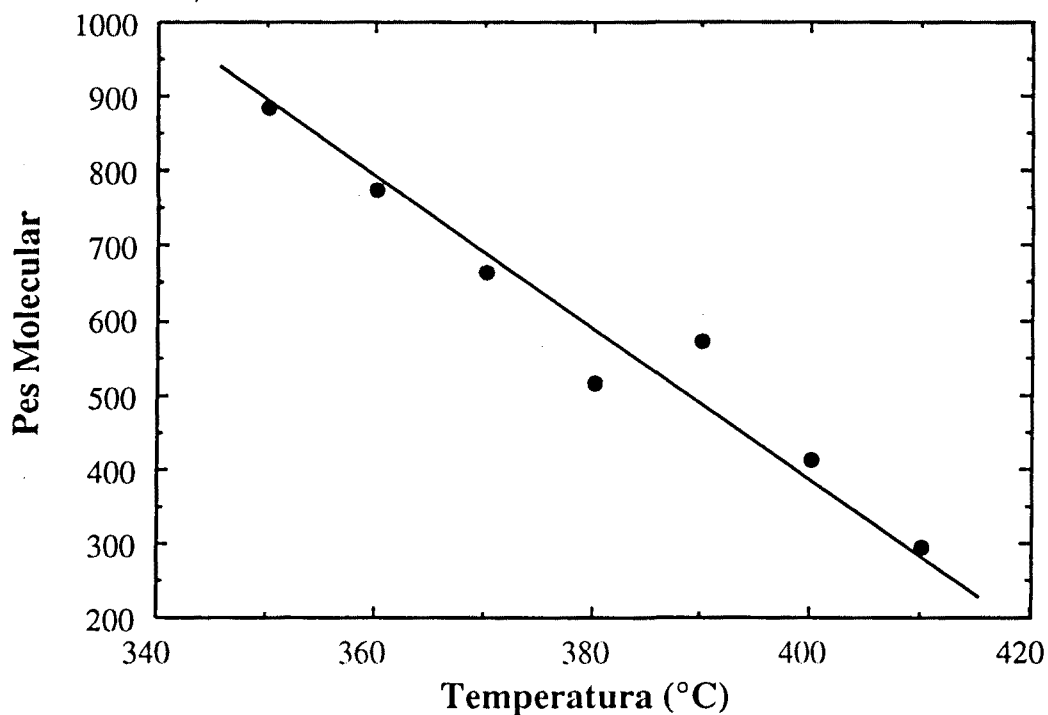


Figura V.18 Efecte de la temperatura sobre el pes molecular mitjà dels olis.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

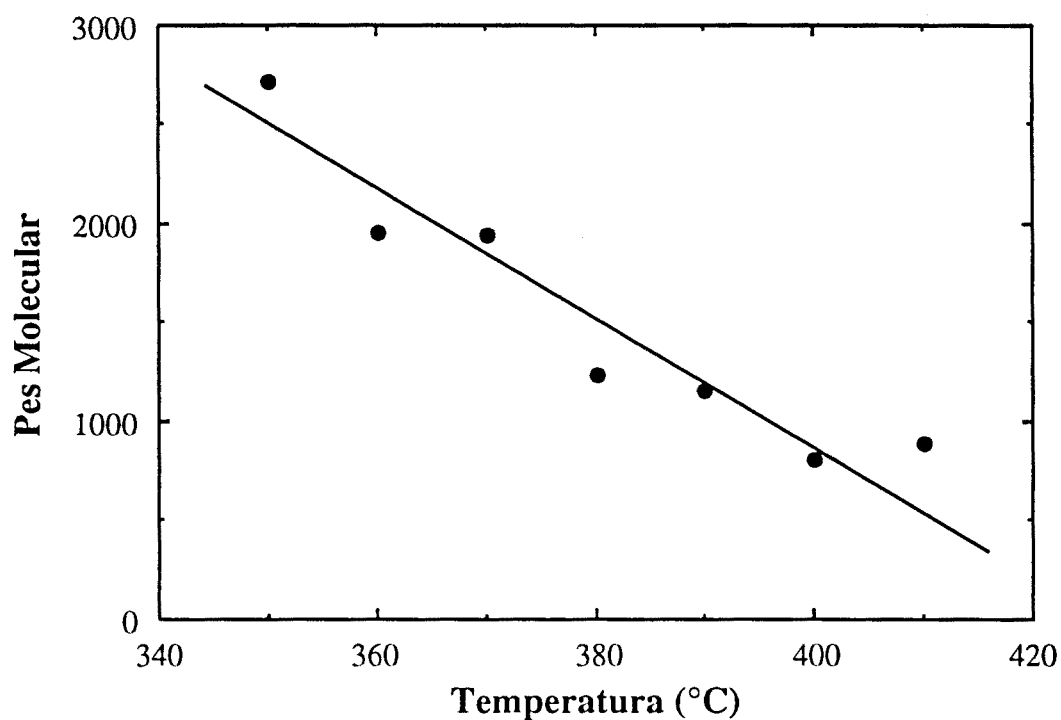


Figura V.19 Efecte de la temperatura sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens.
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

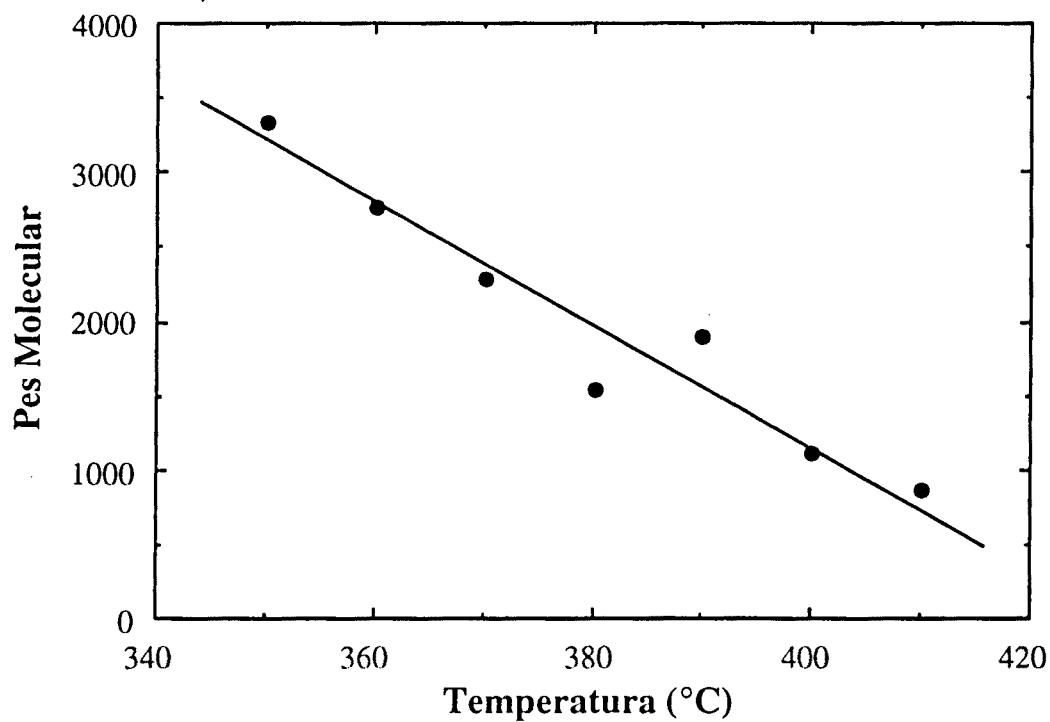


Figura V.20 Efecte de la temperatura sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

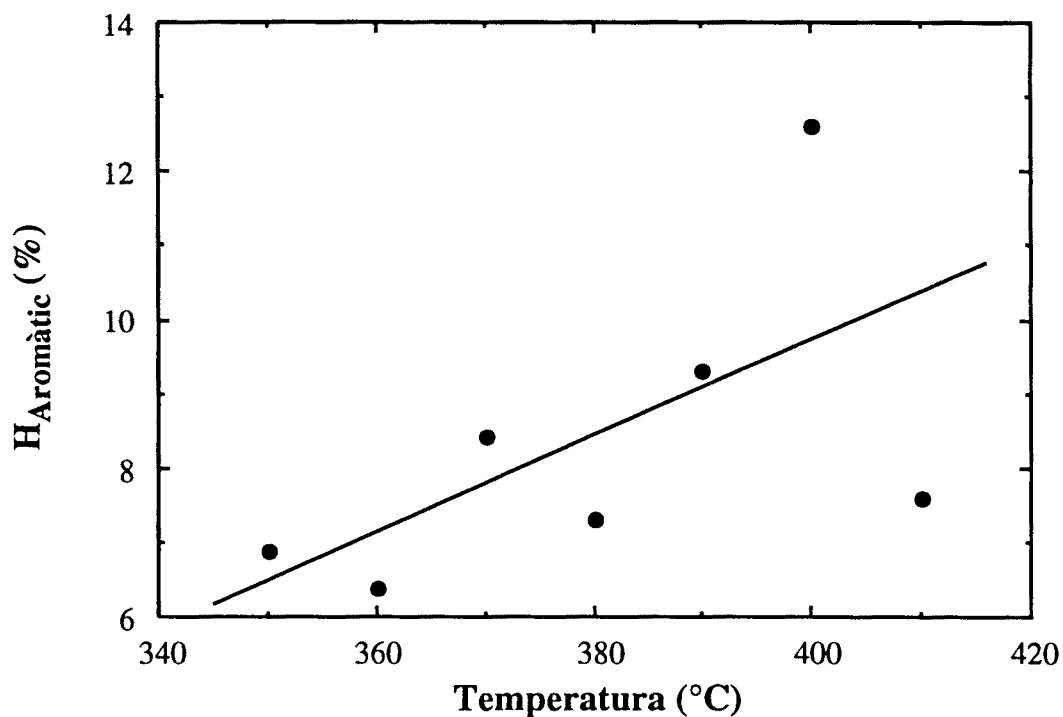


Figura V.21 Efecte de la temperatura sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis.
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

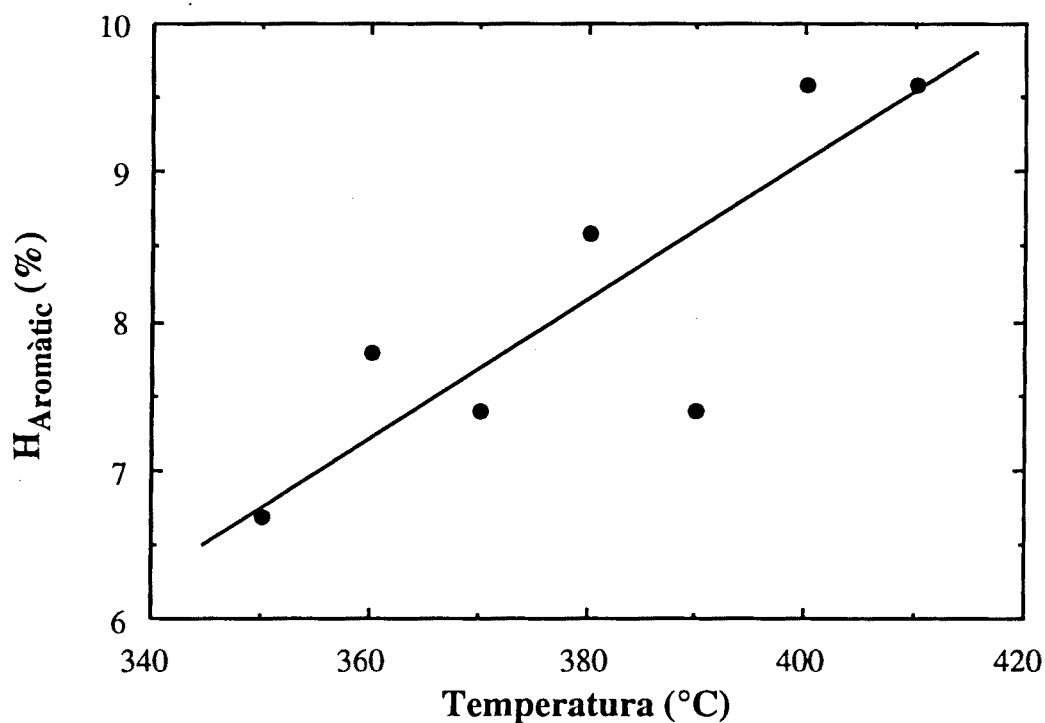


Figura V.22 Efecte de la temperatura sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

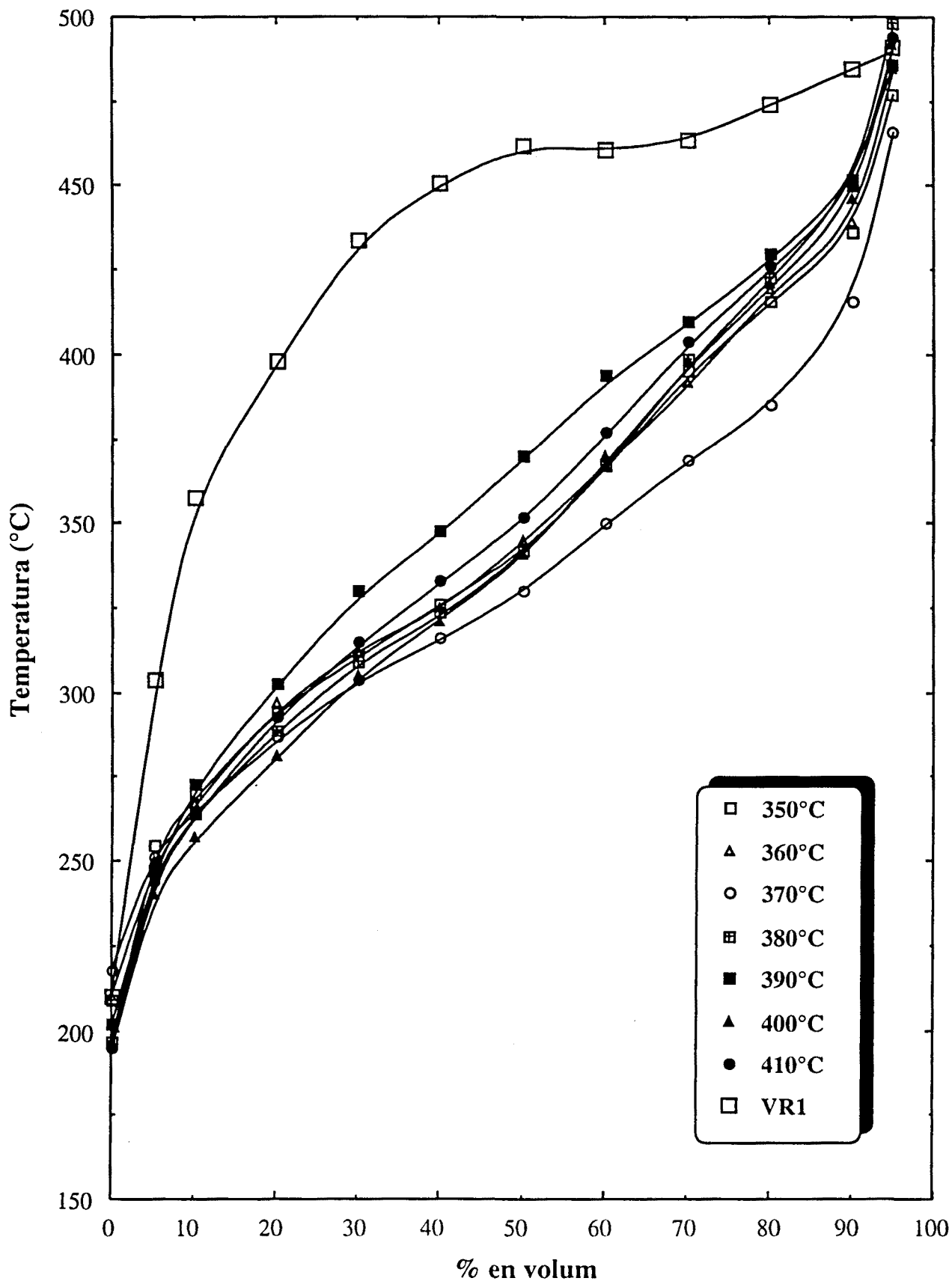


Figura V.23 Efecte de la temperatura sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis.
Pressió: 10 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

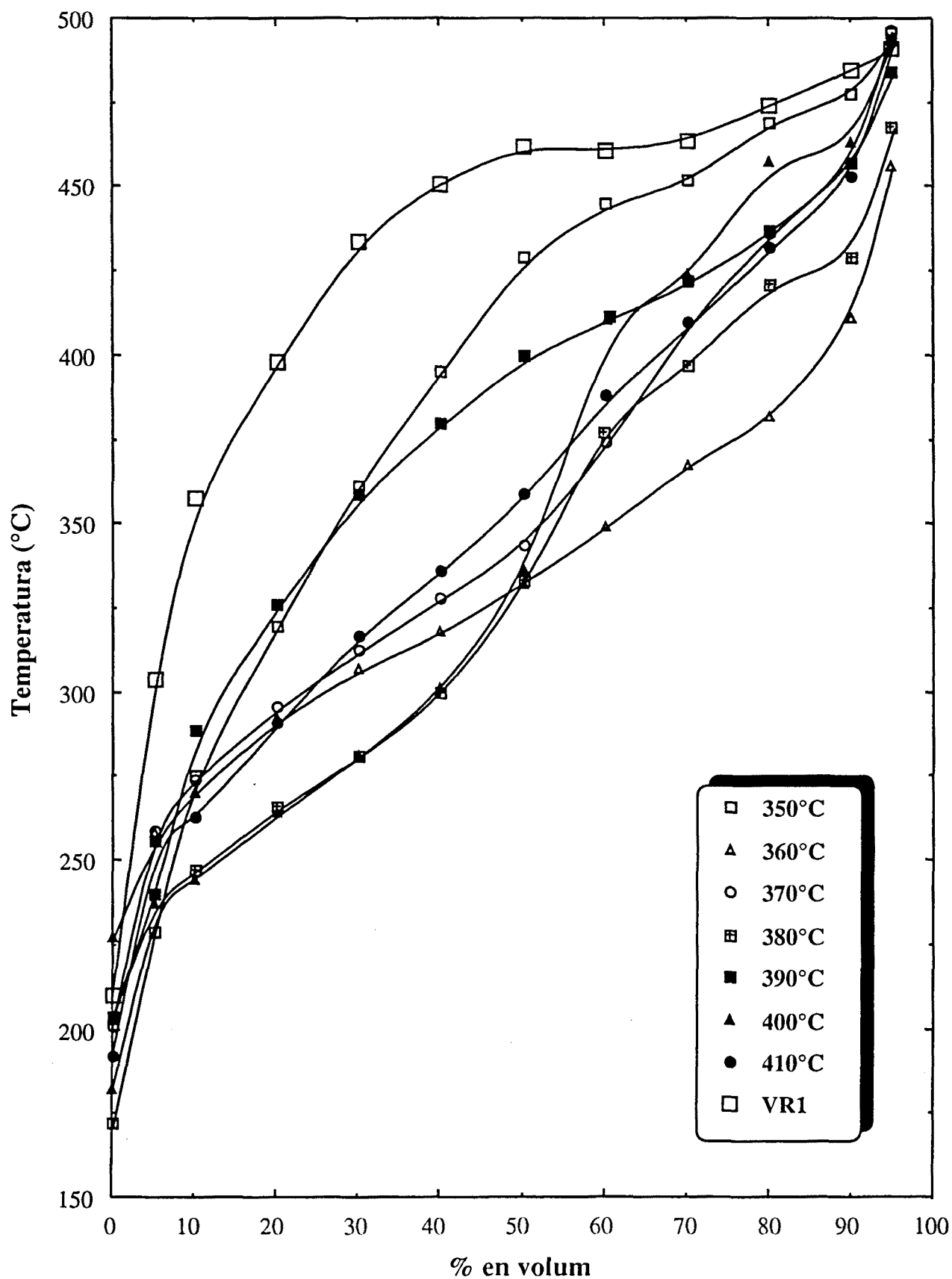


Figura V.24 Efecte de la temperatura sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis.

Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

3. EFECTE DEL TIPUS DE CATALITZADOR.

A fi d'ampliar el coneixement sobre l'efecte dels catalitzadors, s'han provat tota una sèrie de catalitzadors suportats, tant de laboratori com comercials. Primerament s'han estudiat l'efecte d'un conjunt de catalitzadors de Fe suportats sobre γ -Al₂O₃ amb diferents càrregues de diòxid de ferro. En concret del 6% (Fe-6), del 10% (Fe-10), del 18% (Fe-18) i del 25% (Fe-25). Partint d'aquest últim s'ha provat d'afegir un 10% com òxid de Mo (Fe-Mo). Finalment, s'han provat dos catalitzadors comercials d'hidrotractament (Co-Mo i Ni-Mo), amb percentatges de 15% de Co i 3% de Mo com a òxids pel primer, i de 3.4 de Ni i de 14% de Mo com a òxids pel second, per finalitzar amb dos experiments, un sense catalitzador i l'altre amb l'alúmina sola, utilitzada per preparar els catalitzadors de ferro. Els resultats obtinguts en aquesta sèrie d'experiments es presenten en les Taules V.13 i V.14.

Quant a la conversió de carbó, Figura V.25, la càrrega de ferro en els catalitzadors no afecta considerablement a la conversió, menys en el cas del Fe-25, pel qual s'obté el màxim de conversió, valor que quasi s'assoleix amb el Fe-Mo, que conté la mateixa càrrega de ferro. D'altra banda es pot destacar l'alta conversió obtinguda sense catalitzador, fet que corrobora en principi l'efecte catalític que té la matèria mineral continguda en el carbó. La baixa conversió, menor que l'obtinguda sense catalitzador, observada quan s'han utilitzat tant catalitzadors amb baixa o mitjana càrrega de Fe com alúmina sola, indica que la matèria mineral interacciona d'alguna manera amb el catalitzador donant bons resultats tan sols amb altes càrregues de Fe. La utilització dels dos catalitzadors comercials no ha suposat una millora respecte dels altres catalitzadors de la conversió. Aquests resultats no están en contradicció amb els exposats en el capítol III, ja que, els catalitzadors d'hidrotractament actuen principalment en la qualitat final dels productes. On no s'aprecia millora alguna és amb el Fe-Mo respecte al Fe-25, on el fet d'afegir una quantitat de molibdè tindria que millorar la seva activitat. En definitiva, l'alt contingut de matèria mineral d'aquest carbó provoca una perturbació de l'acció dels catalitzadors suportats, emmascarant la possible influència.

Quant a la conversió en olis, Figura V.26, els resultats demostren unes tendències completament diferents a les abans observades, ja que es pot apreciar plenament l'efecte dels catalitzadors. La no inclusió d'un catalitzador, o la utilització d'alúmina provoca conversions d'olis

negatives relativament altes. La presència de ferro en els catalitzadors incrementa la conversió, passant des de valors negatius a positius. Aquesta conversió en olis augmenta a mesura que s'incrementa la proporció de Fe, sent els valors de Fe-18 i Fe-25 molt similars, això fa pensar, que no seria necessària una càrrega superior de ferro. L'efecte produït per l'inclusió de molibdè es nota en aquest apartat, ja que es dobla el valor obtingut amb Fe-25, malgrat que els millors resultats, amb diferència, són els obtinguts amb els catalitzadors comercials, sobretot amb el Ni-Mo pel que s'obté el màxim de conversió. Aquest últim resultat era d'esperar atesos la eficàcia reconeguda d'aquest catalitzador en l'hidrotractament de fraccions pesades derivades del petroli.

Respecte a la composició dels olis, Figura V.27, es pot observar que l'augment de percentatge de parafines en els olis està relacionat amb l'increment de conversió dels olis, per la qual cosa es pot deduir que els olis addicionals produïts són majoritàriament compostos parafínics. Òbviament, també s'observa una disminució de la proporció de compostos aromàtics degut a llur hidrogenació. D'altra banda el percentatge de polars es manté relativament constant per tots els catalitzadors, excepte pels dos comercials, en els quals hi ha una significativa disminució, producte de la eliminació d'heteroàtoms. És interessant notar que el percentatge de polars pels altres catalitzadors no té variacions significatives respecte al percentatge inicial present en els olis del residu de petroli, indicant una baixa activitat d'aquests catalitzadors en l'eliminació d'heteroàtoms.

En fixar-se en la producció de gasos, Taula V.13, es pot apreciar, com era d'esperar, una major producció pels catalitzadors comercials, i per l'alúmina, sent aquest un fet inesperat. D'altra banda, un augment de la càrrega de ferro en els catalitzadors suposa un augment de la producció de gasos, fet que està en contradicció amb la teoria de que el ferro, normalment, té una acció limitadora en la producció de gasos. Quant a la producció de gasos no hidrocarburs, Figura V.28, les diferències de producció totals justifiquen en la producció de sulfur d'hidrogen, on es reflecteix la coneguda eficàcia d'aquests catalitzadors comercials en la desulfuració dels productes, produint grans quantitats de H_2S . La producció d'òxids de carboni és relativament constant per a tots els catalitzadors, significant que la desoxigenació té lloc a baixes temperatures. Quant a la producció de gasos no hidrocarburs, Figura V.29, no es pot destacar l'acció d'un catalitzador en particular, si

bé que el màxim s'obté en el experiment sense catalitzador. Aquests resultats confirmen les línies exposades en el capítol III, en el sentit de que els catalitzadors d'hidrotractament, com els de ferro impedeixen la producció de gasos hidrocarburs, grans consumidors d'hidrogen molecular.

El consum d'hidrogen, Figura V.30, sembla lligat directament al comportament de la producció d'olis, ja discutit en els punts anteriors. Es pot apreciar que a una major conversió en olis, correspon un major consum d'hidrogen, la qual cosa corrobora que la major part de l'hidrogen consumit s'utilitza en la millora del residu de buit, i no pas en l'estabilització dels fragments de carbó generats. Cal, de totes formes, destacar els alts consums observats pels catalitzadors comercials, demostrant una vegada més llurs efectes positius tant en la hidrogenació com en dessulfuració.

L'efecte del catalitzador es fa notar menys en la longitud de les cadenes parafíniques, Figura V.31, ja que la variable que més afecta a aquesta longitud de les cadenes és la temperatura de coprocessat que governa el nivell de craqueix tèrmic assolit. En aquesta sèrie d'experiments realitzats a temperatura moderada, 380°C, no es poden apreciar, per tant, grans diferències entre tots els catalitzadors utilitzats.

La mateixa explicació pot ser utilitzada en comparar els resultats sobre el pes molecular mitjà dels olis, Figura V.32. El pes mitjà és molt similar en tots els casos i indica que l'acció dels catalitzadors comercials es circumscriu més en el camp de la producció d'olis, que en la millora d'aquests. Això fa suposar que les cendres interfereixen d'alguna manera en els resultats observats.

En canvi, sí hi ha diferències apreciables en comparar el pes molecular mitjà dels asfaltens, Figura V.33. Els millors resultats són els obtinguts amb alts percentatges de ferro. Aquest fet podria explicar-se degut a que el ferro millora la fragmentació del carbó, i un alt percentatge de ferro en els catalitzadors provocaria l'aparició de fragments de carbó més petits.

Dels valors obtinguts en el percentatge d'hidrogen aromàtic en les fraccions aromàtiques dels olis, Figura V.34, es poden extreure dues conclusions. En primer lloc, la temperatura, sent la variable que més afecta aquest percentatge, els resultats observats són similars i no es pot

treure cap conclusió, o tendència sobre el comportament dels catalitzadors. Només es pot observar uns valors practicament idèntics per a Fe-25 i els catalitzadors comercials, superiors lleugerament als altres valors, que indiquen una ruptura més important de las cadenes parafíniques dels compostos aromàtics, o una major condensació de les molècules cícliques.

D'entre les corbes ASTM D-1160, Figura V.35, es pot destacar la obtinguda mitjançant el catalitzador de Fe-Mo que ofereix unes temperatures d'ebullició més baixes. Entre totes les altres no es pot assenyalar cap diferència apreciable, confirmant una altra vegada la poca influència que exerceixen els catalitzadors sobre la qualitat final dels olis, i confirmant que és la temperatura, la variable que més influència presenta.

Els valors obtinguts en l'anàlisi elemental dels olis, Taules V.15-V.17, mostren una major eliminació de sofre dels olis per part dels catalitzadors comercials, degut a la presència del molibdè. D'altra banda, l'efecte dessulfurador d'aquests catalitzadors comercials es fa sentir menys en els asfaltens, on els valors de sofre són molt similars entre tots els experiments. Un altre punt destacable és que la relació H / C dels olis és pràcticament constant en tots els casos, fet que confirmaria una hidrogenació similar en tots els experiments. El valor del nitrogen és també constant en tots els casos amb uns valors poc elevats, i semblants al valor del residu de buit.

No s'ha observat cap tendència clara de l'efecte del catalitzador sobre la conversió, contràriament al que era esperat, la qual cosa indica que hi han probablement interferències entre la matèria mineral del carbó i els catalitzadors suportats, aquest fet sent confirmat pel valor de conversió de carbó elevat que s'obté pel coprocessat sense catalitzador, que cal justificar per l'alt contingut de cendres del lignit emprat. En la conversió en olis, els catalitzadors comercials s'han mostrat més eficaços, eficàcia que també han demostrat en l'eliminació de sofre. Respecte a les característiques finals dels productes, no s'han observat grans diferències, sent tots els productes d'una qualitat molt similar. Sobre aquest últim punt s'ha de afegir que els catalitzadors comercials provoquen una major producció de productes, però, aquests productes són gairebé de la mateixa qualitat que els obtinguts pels altres catalitzadors.

Taula V.13 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit.

Temperatura: 380°C		Pressió: 12 MPa						Residu: VR1			
Catalitzador	AR ^(a)	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	
X _{Carbó}	(%)	---	54.3	48.8	47.3	47.9	44.7	59.6	57.8	46.3	45.1
IOM	(g)	5.1	2.3	2.6	2.7	2.7	2.8	2.1	2.2	2.7	2.8
Asfaltens	(g)	6.9	7.9	7.3	7.1	7.2	6.2	6.9	6.6	5.2	4.7
Olis	(g)	38.1	37.5	37.2	37.8	38.1	38.5	38.4	38.6	39.3	39.8
Gasos ^(b)	(g)	---	2.7	3.4	2.9	2.5	3.1	3.2	3.2	3.5	3.5
Total prod.	(g)	50.1	50.4	50.5	50.5	50.5	50.6	50.6	50.6	50.7	50.8
X _{Olis}	(%)	---	-5.8	-8.1	-2.5	-0.3	2.2	1.8	4.3	9.9	13.3
Consum H ₂	(g)	---	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.6	0.7

(a) Abans de la reacció.

(b) No s'inclou l'H₂

Taula V.14 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

Catalitzador	Temperatura: 380°C					Pressió: 12 MPa					Residu: VR1									
	VR1	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	VR1	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo
Parafines (% en pes)		35.0	32.3	32.2	32.6	33.7	34.0	34.4	36.9	42.2		35.0	32.3	32.2	32.6	33.7	34.0	34.4	36.9	42.2
Aromàtics (% en pes)		40.6	45.0	46.0	43.8	46.7	44.2	43.2	45.6	42.5		40.6	45.0	46.0	43.8	46.7	44.2	43.2	45.6	42.5
Polars (% en pes)		24.4	22.7	21.8	23.6	19.6	21.8	22.4	17.5	15.3		24.4	22.7	21.8	23.6	19.6	21.8	22.4	17.5	15.3

Taula V.15 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

Catalitzador	Temperatura: 380°C					Pressió: 12 MPa					Residu: VR1									
	VR1	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	VR1	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo
Carboni (%)	85.8	85.6	85.7	85.3	85.4	84.7	84.2	84.5	85.6	85.5	85.8	85.6	85.7	85.3	85.4	84.7	84.2	84.5	85.6	85.5
Hidrogen (%)	10.9	11.1	10.9	11.1	11.1	10.8	11.2	10.9	11.0	11.2	10.9	11.1	10.9	11.1	11.1	10.8	11.2	10.9	11.0	11.2
Nitrogen (%)	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Sofre (%)	2.7	2.4	2.5	2.4	2.6	2.6	3.1	2.4	1.8	1.4	2.7	2.4	2.5	2.4	2.6	2.6	3.1	2.4	1.8	1.4

Taula V.16 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

Temperatura: 380°C		Pressió: 12 MPa							Residu: VR1		
Catalitzador		VR1	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo
Carboni (%)		84.3	84.8	85.5	85.3	82.7	83.2	80.9	86.3	83.7	84.7
Hidrogen (%)		7.5	6.5	6.5	6.6	6.3	6.5	5.6	6.5	6.4	6.6
Nitrogen (%)		1.5	1.8	1.7	1.8	1.8	1.7	2.0	1.9	1.8	1.7
Sofre (%)		5.7	4.9	4.8	4.9	4.9	5.4	4.8	4.7	4.6	4.4

Taula V.17 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit.

Temperatura: 380°C		Pressió: 12 MPa							Residu: VR1		
Catalitzador		Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	
Carboni (%)		27.5	21.2	19.0	19.6	21.6	21.9	20.1	14.1	15.1	
Hidrogen (%)		4.1	1.9	2.9	1.5	1.6	1.5	1.9	1.8	1.7	
Nitrogen (%)		0.9	0.5	1.1	0.5	0.5	0.7	1.0	0.6	0.6	
Sofre (%)		6.1	3.1	4.4	4.6	5.1	4.6	6.6	3.5	4.8	

*Estudi de variables d'operació
en el coprocessat de lignit
i efecte de la
desmineralització prèvia.*

Memòria presentada per en:
CHRISTOPHE BENGOA
per optar al grau de
Doctor en Ciències Químiques
TARRAGONA, juny de 1993

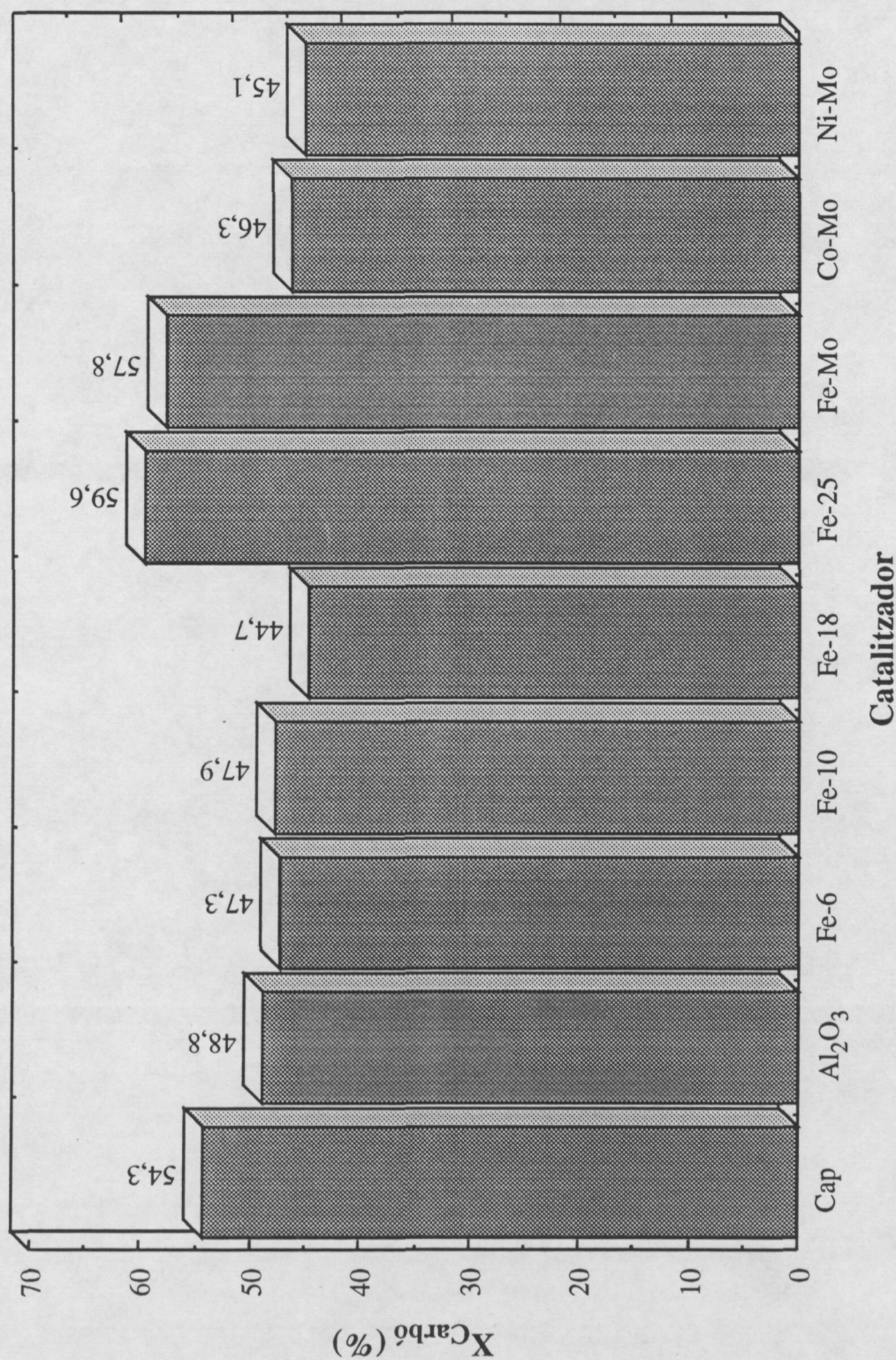


Figura V.25 Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió del lignit.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

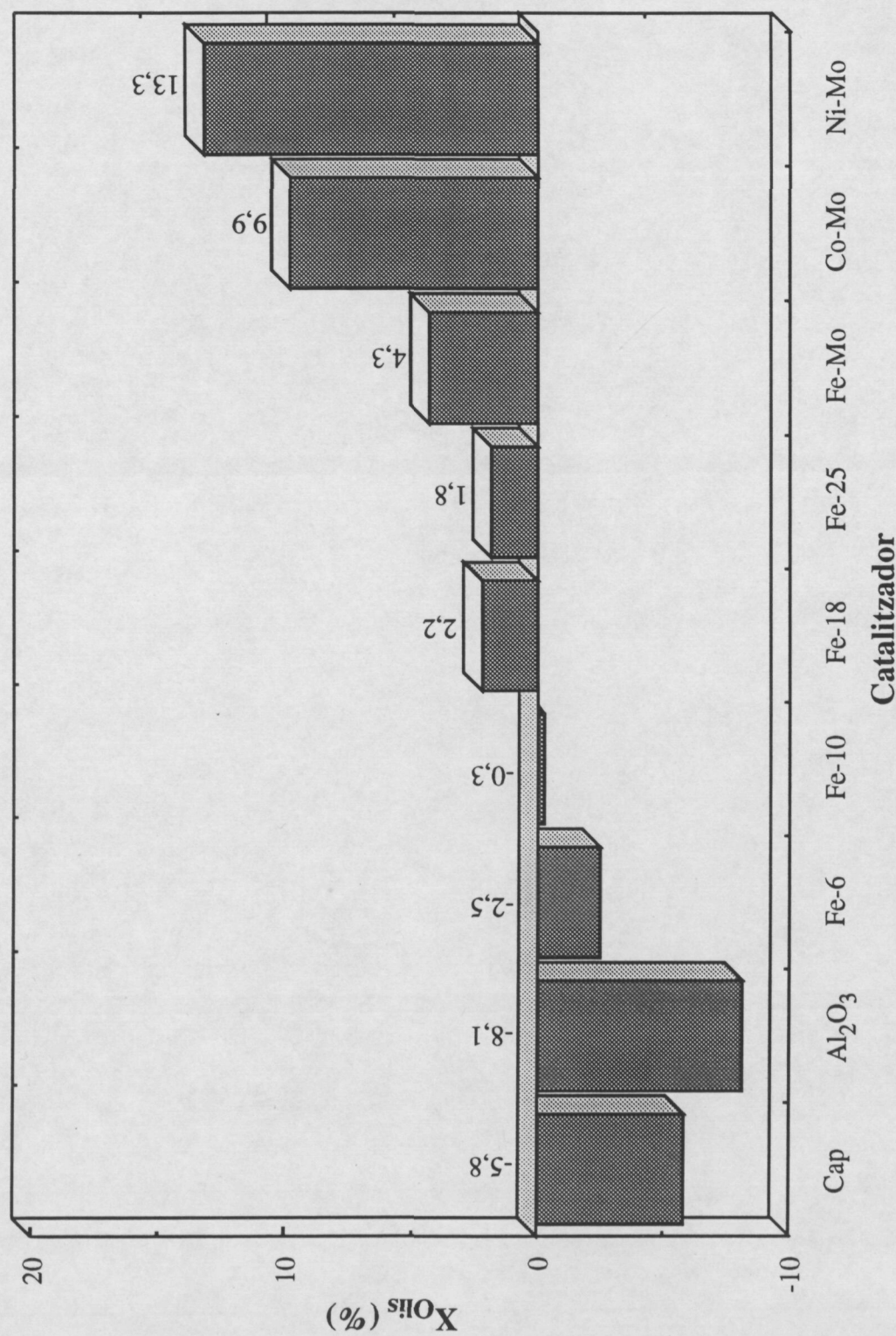
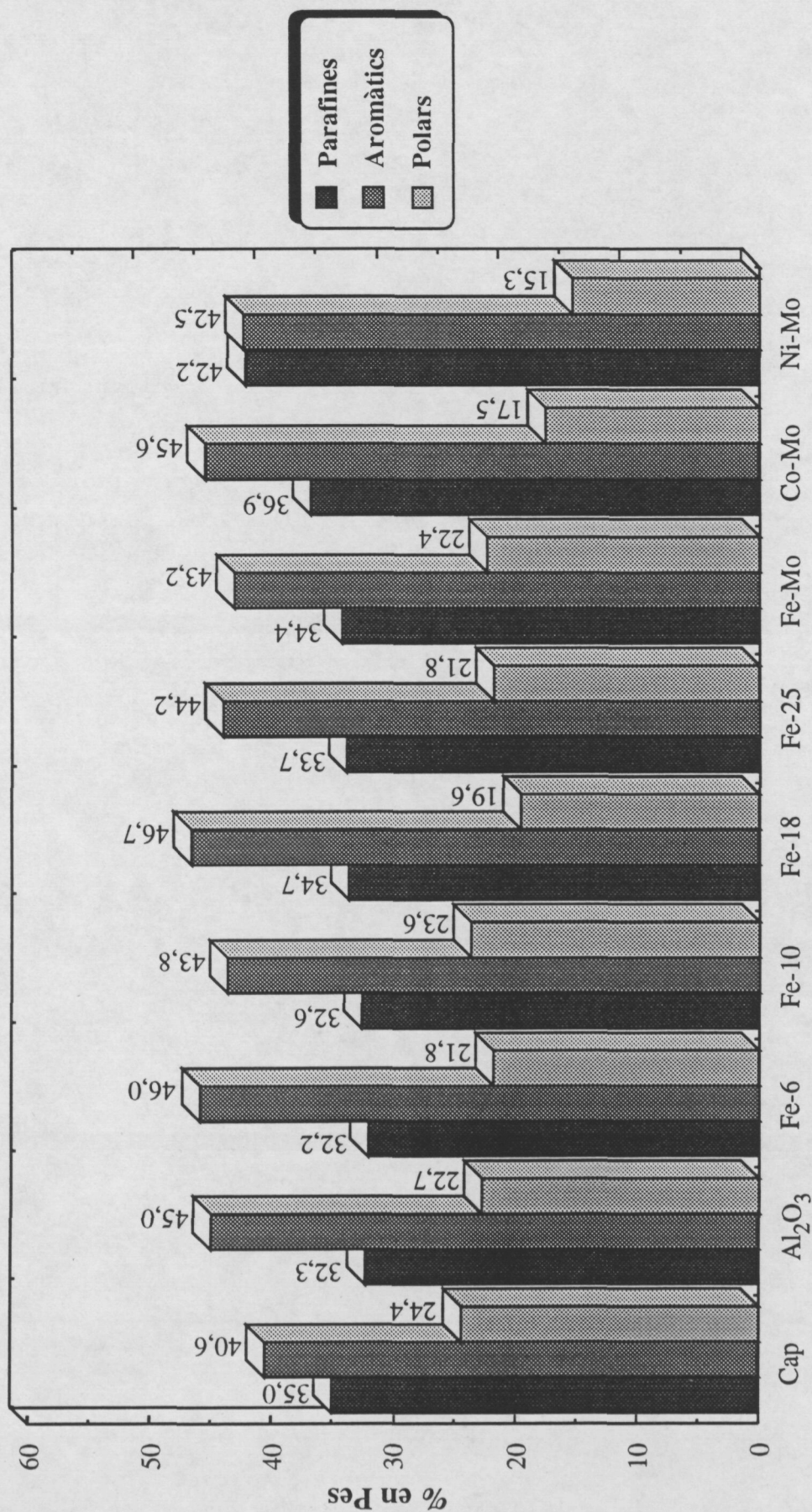


Figura V.26 Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió en olis.
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VRI.



Catalitzador

Figura V.27 Efecte del tipus de catalitzador sobre la composició dels olis.
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

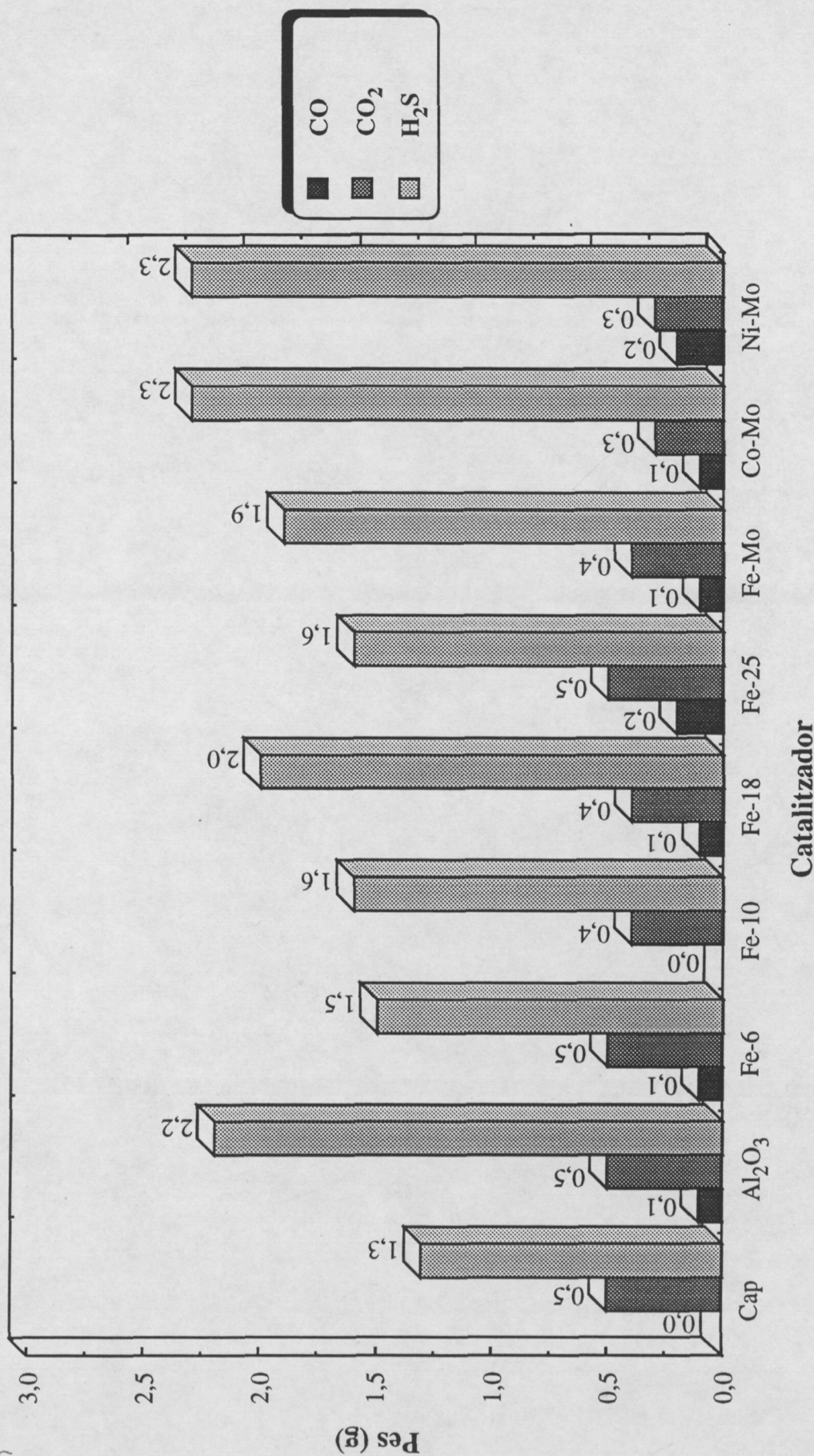


Figura V.28 Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos no hidrocarburs.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

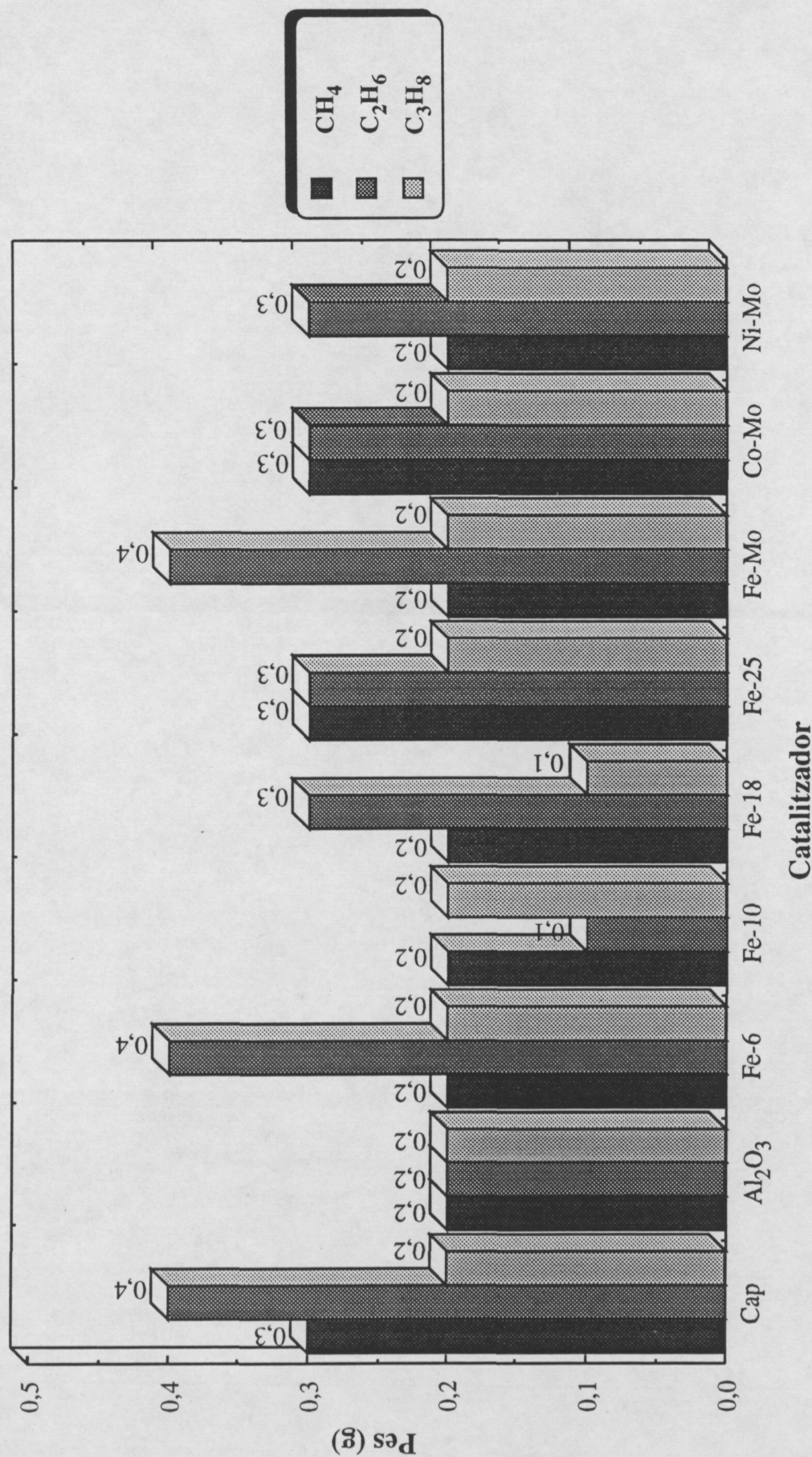


Figura V.29 Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos hidrocarburs
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

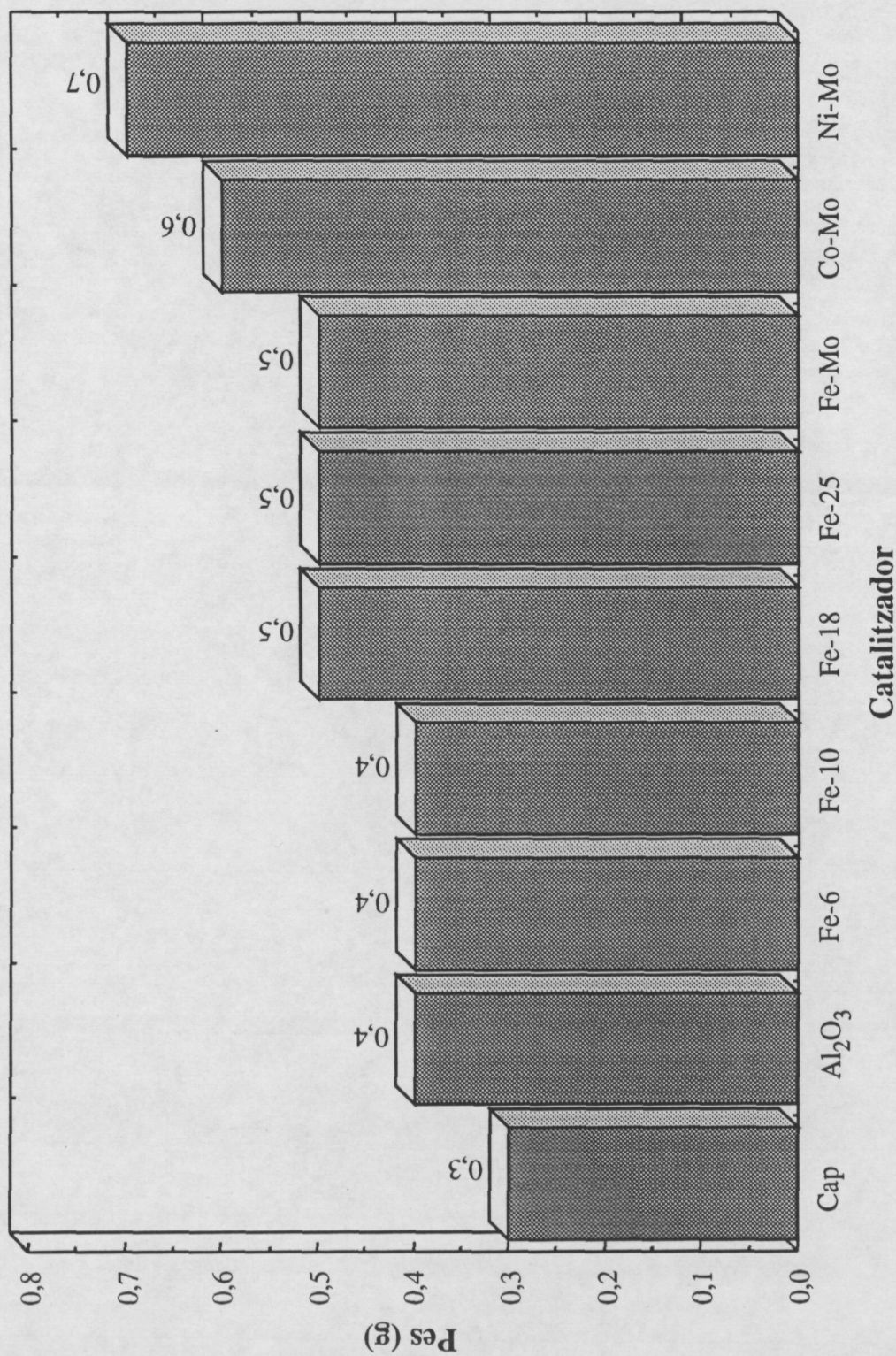


Figura V.30 Efecte del tipus de catalitzador sobre el consum d'hidrogen.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

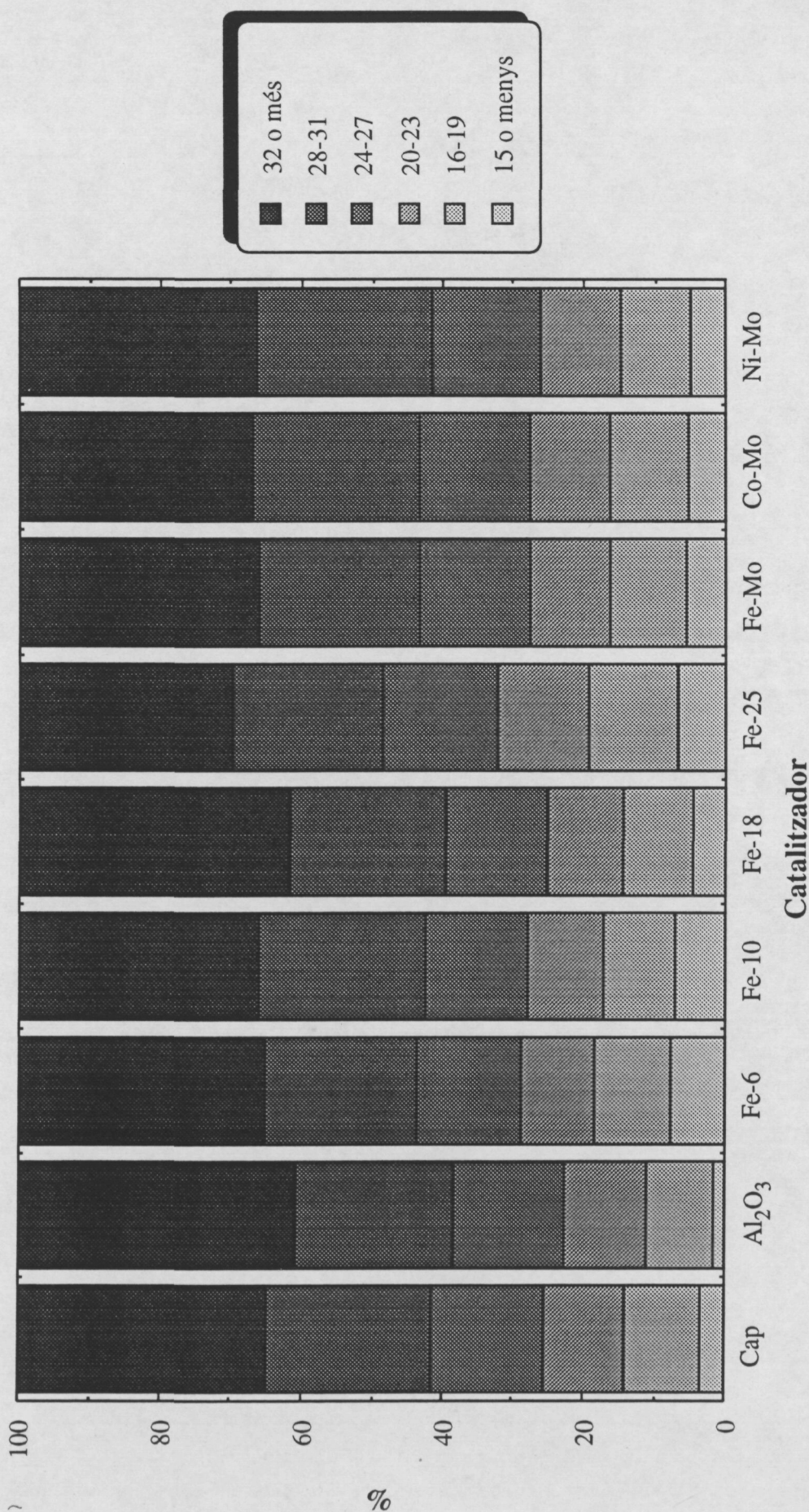


Figura V.31 Influència del tipus de catalitzador en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis.
 Pressió: 12 MPa, Temperatura: 380°C, Residu: VR1

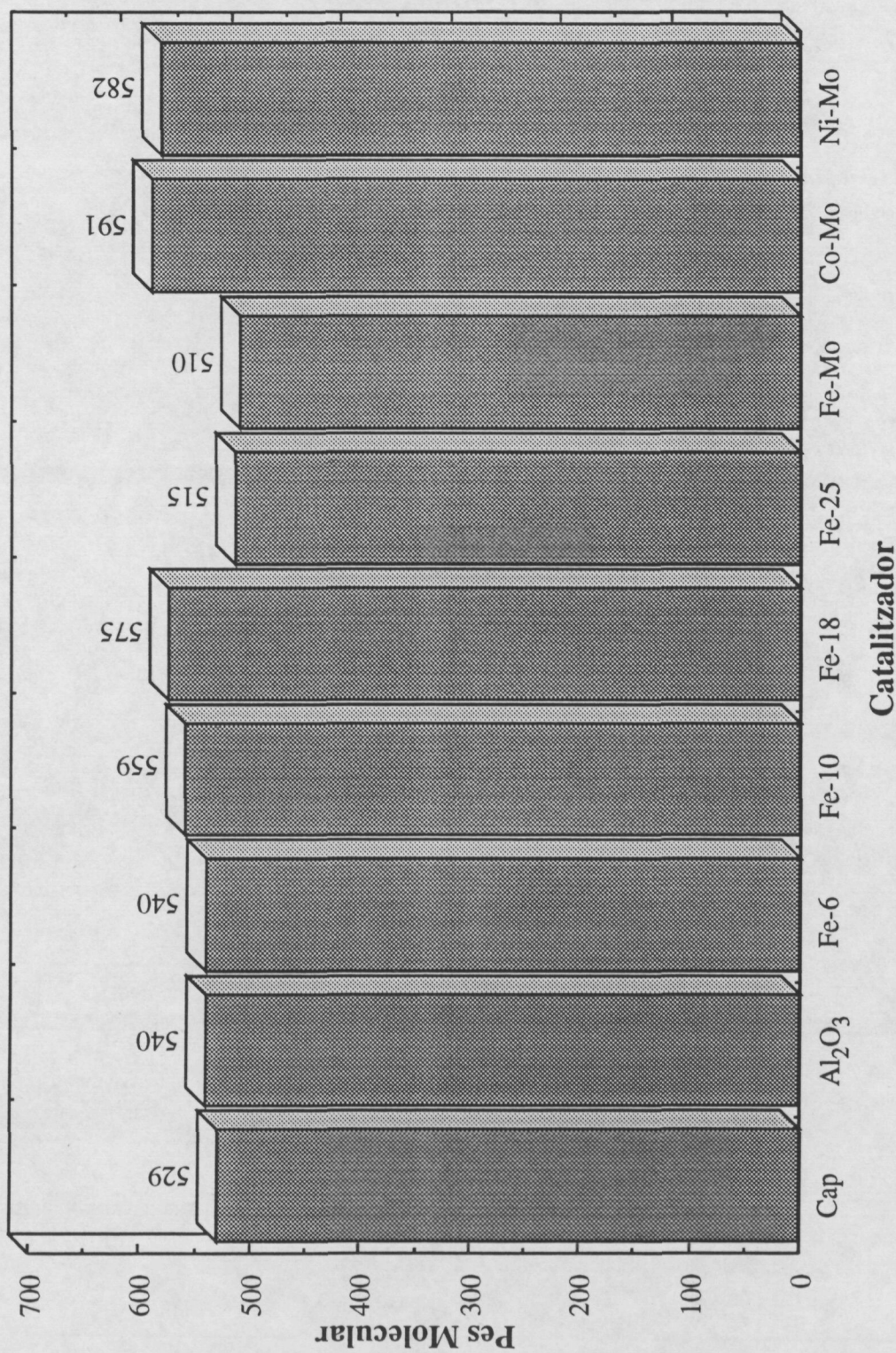


Figura V.32 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels olis.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

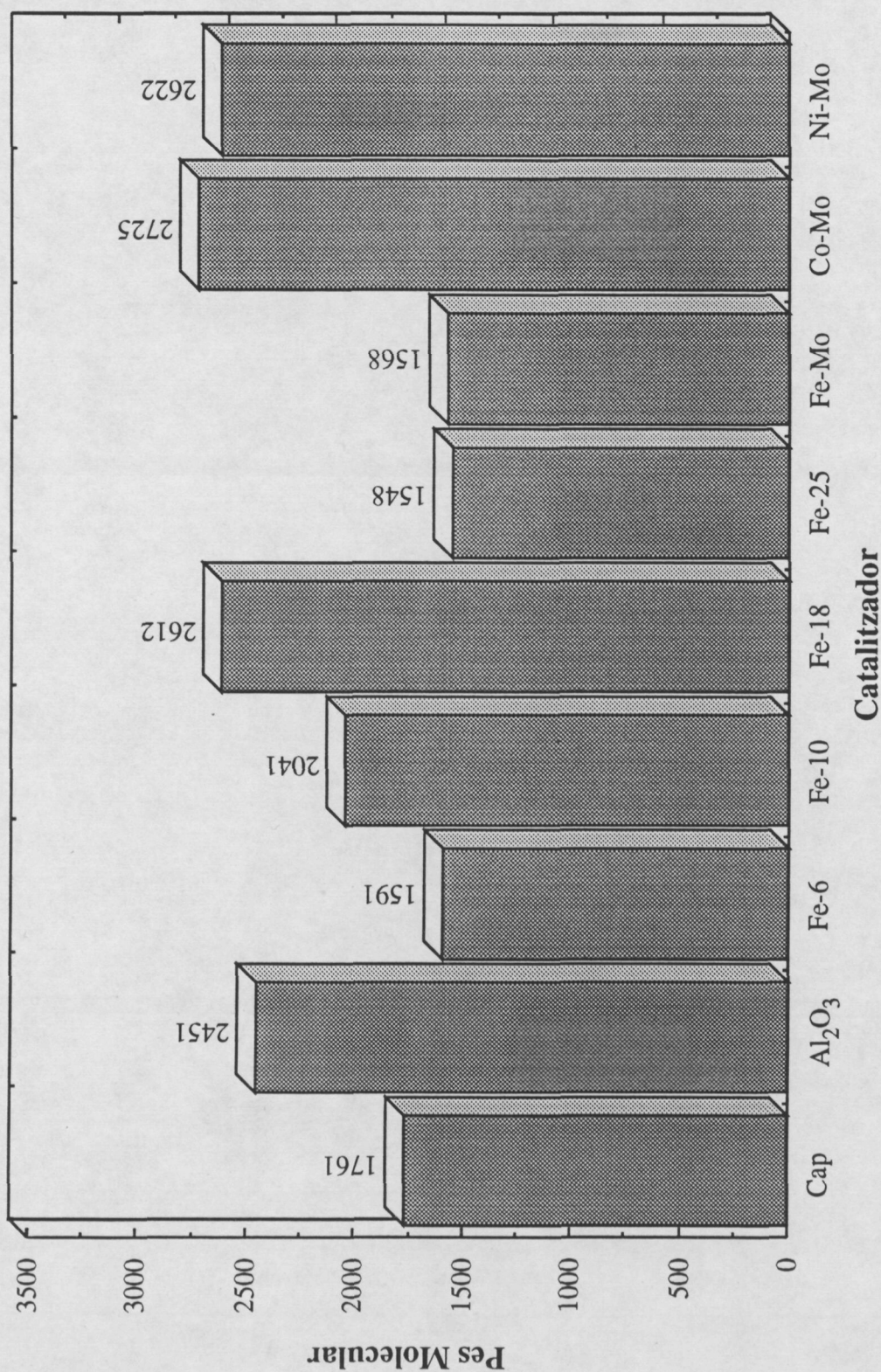


Figura V.33 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

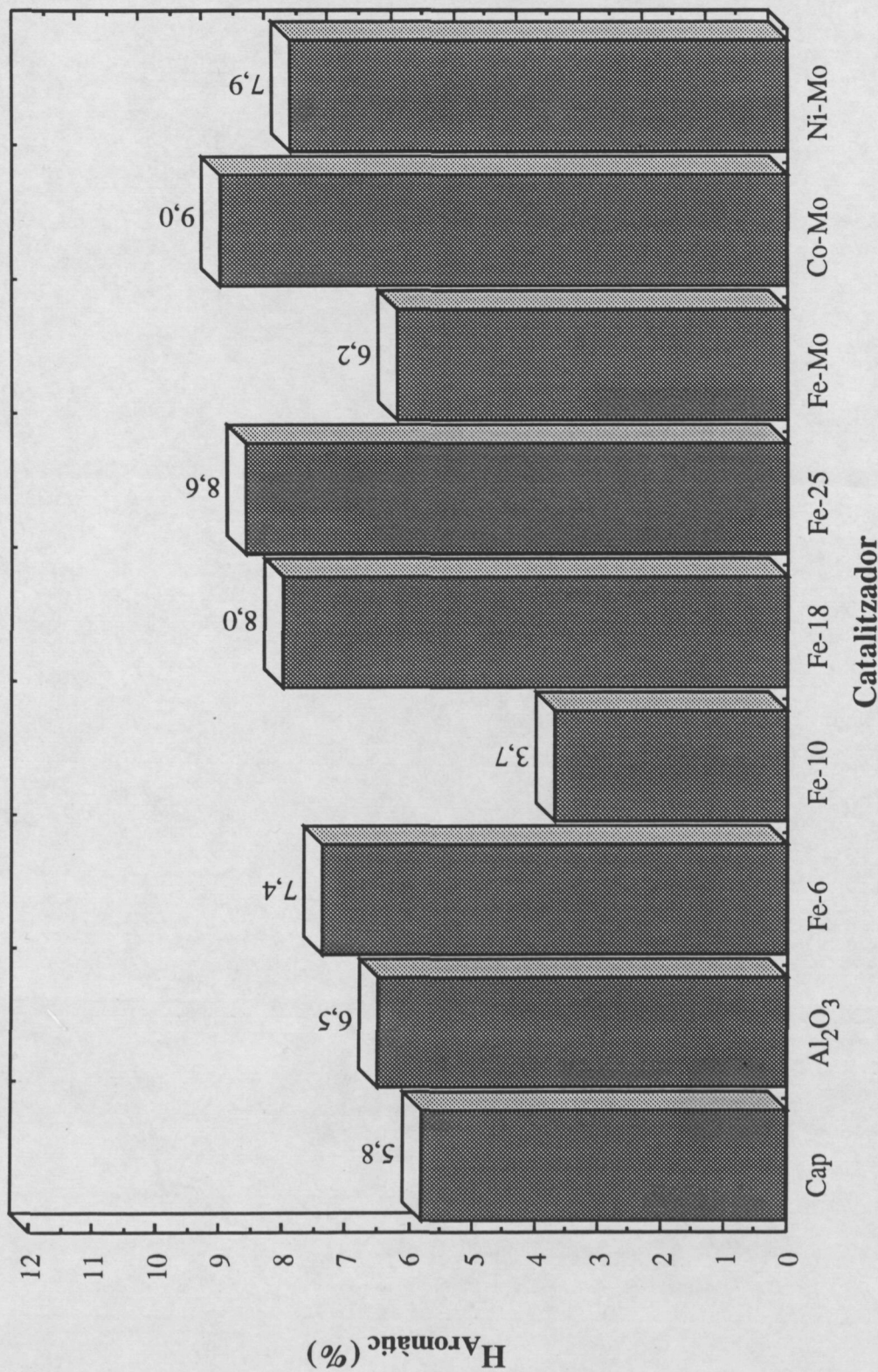


Figura V.34 Efecte del tipus de catalitzador sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

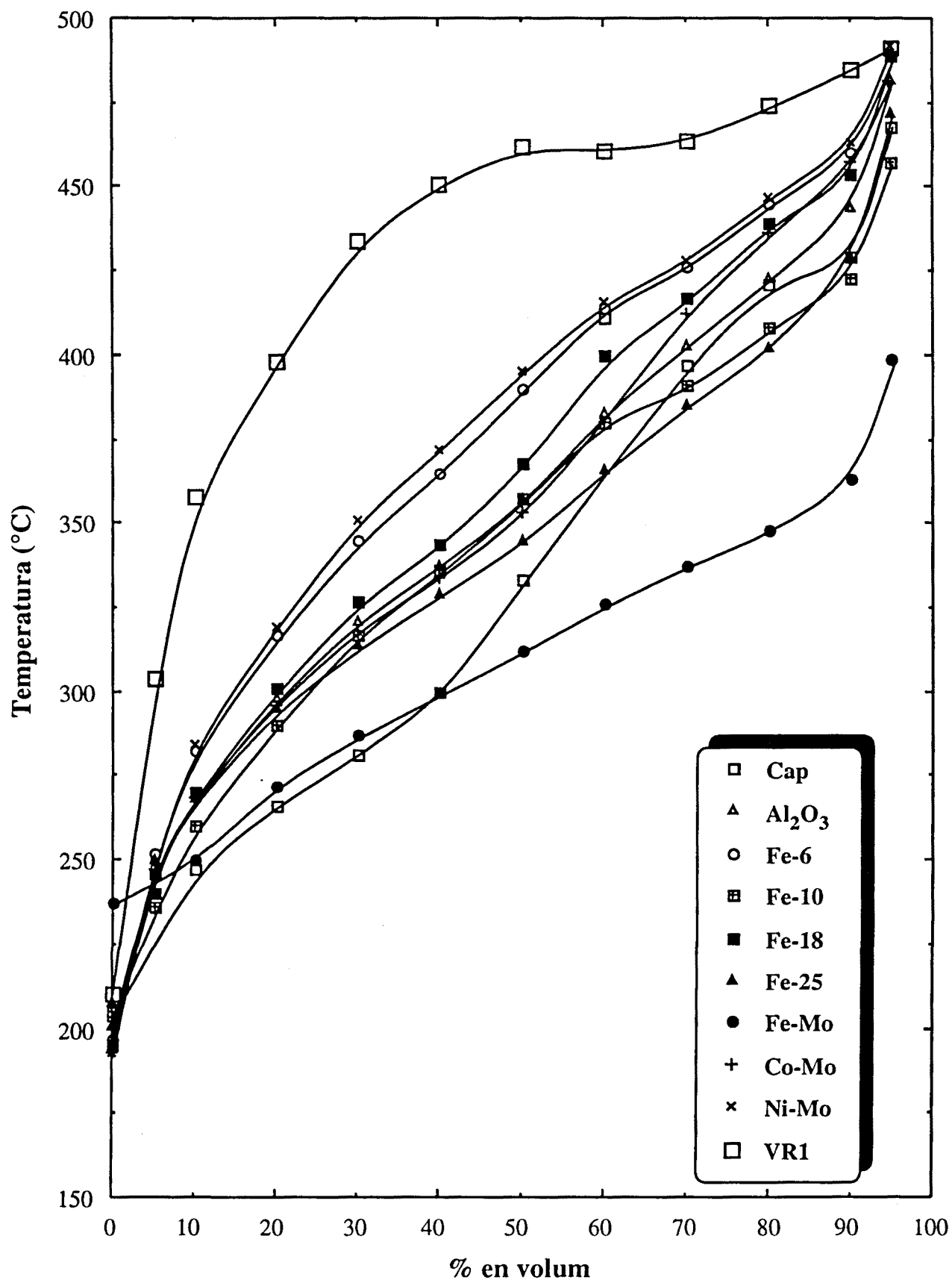


Figura V.35 Efecte del tipus de catalitzador sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis.
Pressió: 12 MPa, Temperatura: 380°C, Residu: VR1

4. ESTUDI DE L'EFECTE CATALÍTIC SOBRE EL LIGNIT DESMINERALITZAT.

La matèria mineral continguda en el lignit provoca, tal com s'ha vist, una interferència molt notable en els resultats obtinguts en comparar els efectes dels diversos catalitzadors. Aquest fet ja s'havia constatat en treballs anteriors. Malgrat que l'efecte catalític propi del carbó és beneficiós per que permet obtenir altes conversions sense catalitzador, amb el consegüent estalvi econòmic, la qualitat dels productes no és llavors, totalment satisfactòria degut a l'excessiu contingut en sofre i al poc grau d'hidrogenació dels productes. La desmineralització del carbó permet eliminar la interferència de la matèria mineral, malgrat que pot modificar l'estructura del carbó, per tant, es pot estudiar l'efecte de les substàncies catalítiques externes sense altres interferències. Per a completar la sèrie d'experiments, s'ha afegit un de nou, en el qual s'han utilitzat les cendres del lignit com a catalitzador. Els resultats obtinguts en aquesta sèrie d'experiments es presenten en les Taules V.18 i V.19.

Les conversions assolides per a cada catalitzador s'han presentat en la Figura V.36. Els catalitzadors comercials, i sobretot el Fe-Mo són els que presenten les conversions més elevades. Aquests valors, molt més elevats que en el cas amb carbó normal, són inesperats ja que està prou reconegut que els catalitzadors comercials d'hidrotractament no són els més adequats en el coprocessat. Els resultats dels catalitzadors de ferro són similars, l'augment del contingut de ferro en el catalitzador no produeix cap conseqüència que sigui notable de ressaltar. El percentatge de ferro presentaria un límit mínim necessari per l'obtenció d'una conversió de carbó interessant, tot augment llavors seria inútil. En comparació amb els resultats observats amb carbó sense desmineralitzar, cal destacar la gran disminució de conversió de carbó pel Fe-25. D'altra banda, l'efecte produït en introduir molibdè en els catalitzadors de ferro està reflectit per un augment de la conversió de prop de 10%. La no inclusió d'un catalitzador o la utilització d'alúmina presenten resultats molt baixos, a diferència dels obtinguts amb carbó sense desmineralitzar. L'experiment utilitzant cendres com a catalitzador reflecteix una lleugera millora respecte a quan no s'utilitza catalitzador, degut a la matèria mineral continguda en les cendres. Aquesta lleugera millora està provocada per la presència de les cendres. Per últim, cal destacar com a fet remarcable que

el nivell de conversió trobat pel Fe-Mo és el més alt assolit en aquest treball.

L'observació dels resultats de conversió d'olis, Figura V.37, permet destacar l'excel·lent comportament dels catalitzadors comercials, amb unes conversions de quasi un 25%. Aquests valors són els més alts que mai s'han obtès. El valor de Fe-Mo és també elevat i molt superior al del Fe-25, realça de forma més important l'efecte beneficiós del molibdè. L'augment del percentatge de ferro en els catalitzadors, contràriament a l'observat quant a conversió de carbó, té globalment una acció beneficiosa. Sorprenentment, la no inclusió de catalitzador, provoca una conversió en olis positiva, deguda probablement a una lleugera fragmentació del carbó que té lloc durant la desmineralització, tal com suggereix Charcosset, quan es realitza un atac amb àcids a l'estructura del carbó. Aquesta fragmentació, juntament amb l'elevada pressió d'hidrogen i possiblement, la presència residual d'una petita quantitat de cendres permet l'estabilització dels radicals. El valor observat per l'alúmina, negatiu, però molt proper a zero fa sospitar encara més que la desmineralització modifica l'estructura del carbó, fet que sembla confirmar-se pels valors tan elevats obtinguts amb els altres catalitzadors. Finalment, les cendres milloren de forma més important la conversió de carbó que la conversió d'olis, reafirmant el caràcter més estabilitzador de radicals, que hidrogenador del residu.

La composició dels olis, com en el cas del lignit sense desmineralitzar, segueix una evolució semblant a la de la conversió d'olis comentada abans, tal com es pot apreciar en la Figura V.38. Els olis addicionals produïts són majoritàriament saturats, sent, per tant, molt hidrogenats. D'altra banda, amb els catalitzadors que contenen molibdè s'observa un percentatge molt elevat d'aromàtics. Aquest més alt nivell d'aromàtics provoca les altes conversions de carbó abans comentades. L'efecte del percentatge de ferro en els catalitzadors no es mostra com una variable significativa en la producció de saturats, ja que el seu nivell es manté quasi constant. On sí es deixa notar, és en la proporció de fracció polar, en la qual l'augment del percentatge de ferro provoca una disminució d'aquesta fracció, la qual cosa significa una major eliminació d'heteroàtoms. Fent servir les cendres com a catalitzador, també s'ha observat un valor molt baix per a la fracció polar, que es pot explicar per la baixa conversió assolida a aquesta temperatura que per tant produeix pocs compostos polars provinents del carbó. Aquesta mateixa explicació

és aplicable a les dades obtingudes sense catalitzador. Tal com era d'esperar, en els experiments amb catalitzadors de molibdè s'observa un baix percentatge de compostos polars, com a resultat de l'alta activitat que presenta aquest element en l'eliminació d'heteroàtoms. En aquest apartat cal destacar els resultats obtinguts amb el catalitzador denominat Ni-Mo.

Les dades obtingudes en la producció de gasos, Taula V.18, mostren una producció global de gasos inferior a les observades amb el lignit sense desmineralitzar. Això sembla indicar que les cendres contingudes en el lignit tinguin una influència sobre la producció de gasos o bé que la desmineralització realitzada afecta a les reaccions de fragmentació. Aquesta reducció en la producció de gasos permet augmentar el percentatge d'olis obtinguts, dada molt important des d'un punt de vista econòmic.

Quant a la producció de gasos no hidrocarburs, Figura V.39, s'observa, en primer lloc, valors d'òxids de carboni inferiors als trobats amb el lignit sense desmineralitzar, de 0.1-0.3 g en comptes de 0.5-0.7g. Això fa suposar que hi ha, inicialment, una menor quantitat d'oxigen en el lignit, ja que l'oxigen s'elimina a baixes temperatures, la qual cosa està d'acord en l'existència d'una modificació de l'estructura del carbó durant el procés de desmineralització, que en aquest cas es tradueix en una eliminació d'oxigen. La major part dels gasos produïts està formada de H₂S, destacant el cas del Ni-Mo pel qual s'ha obtingut la major dessulfuració, cosa que es correspon amb el baix nivell de compostos polars dels seus olis, tal com s'ha comentat abans.

Els valors de la producció de gasos hidrocarburs, representats a la Figura V.40, mostren que la producció total és també inferior (0.3-0.5 g) a l'obtinguda amb el lignit sense desmineralitzar (0.5-0.9 g). La producció és molt homogènia per a tots els catalitzadors, amb valors de metà que superen, en tots els casos, als d'età i propà, a diferència del que s'ha descrit abans per al carbó normal.

Els valors del consum d'hidrogen, presentats a la Figura V.41, són significativament inferiors, en tots els casos, als observats quan s'utilitza carbó normal, excepte quan s'han introduït catalitzadors amb molibdè, pels quals el consum és, inclús, lleugerament més gran. Aquesta tendència es pot relacionar amb la menor producció de gasos observada amb els catalitzadors sense molibdè. Per als catalitzadors amb molibdè, la major producció d'H₂S representa un consum d'hidrogen superior que es pot

observar clarament. De totes formes, la major quantitat d'H₂S format no justifica totalment els alts consums d'hidrogen trobats en aquests casos, per tant, la resta de l'hidrogen s'utilitza en la hidrogenació dels olis, tal com demostra les altes conversions en olis assolides per a aquests catalitzadors amb molibdè. Cal destacar, pels seus resultats globals, el catalitzador Ni-Mo amb una alta conversió en olis, un alt grau de dessulfuració i, en conseqüència, un alt consum d'hidrogen.

De totes formes, no es poden realitzar comparacions completament estrictes entre els resultats obtinguts amb carbó normal i desmineralitzat, ja que el procés de desmineralització suposa un atac àcid sever sobre la estructura del carbó i per força provoca modificacions que, més tard, es reflecteixen en les característiques dels productes. Per exemple, les longituds de les cadenes parafíniques del olis provinents del coprocessat amb carbó desmineralitzat, Figura V.42, són menors que les obtingudes amb carbó normal. Això indica que, en el primer cas, existeix un fraccionament molt més important. En efecte, el percentatge global de cadenes amb més de 24 carbonis ha disminuït des d'un 70% fins al 40%. Aquest fraccionament, no pot ser degut únicament a l'acció dels catalitzadors, ja que la tendència és similar en els experiments sense catalitzador o utilitzant alumina. Així doncs, la desmineralització produeix la ruptura d'enllaços alifàtics de les cadenes laterals. Això explicaria les facilitats trobades a l'hora d'hidrogenar els radicals, traduint-se, d'una banda en una major producció d'olis i, d'altra, un major grau de fragmentació. En canvi, no sembla existir cap influència notable per banda del catalitzador utilitzat. Una altra vegada, s'observa que els catalitzadors comercials, malgrat millorar la distribució de productes obtinguda, no millora les característiques d'aquests.

Aquesta major fragmentació que s'observa quan s'utilitza carbó desmineralitzat, es reafirma amb els pesos moleculars trobats tant pels olis com pels asfaltens. Els pesos moleculars mitjans dels olis, Figura V.43, són, en tots els casos, inferiors en, aproximadament, 100 unitats als obtinguts amb carbó normal. Aquesta tendència es repeteix pels pesos moleculars mitjans dels asfaltens, Figura V.44, amb disminucions que van desde les 400 fins a les 1600 unitats. Igual que en el cas dels olis, no es pot apreciar cap dependència respecte dels catalitzadors.

La quantificació de l'hidrogen aromàtic i alifàtic de la fracció aromàtica dels olis també corrobora l'eliminació de cadenes laterals en l'estructura

del carbó quan aquest es desmineralitza. Els valors superiors obtinguts, en tots els casos, pel percentatge d'hidrogen aromàtic, Figura V.45, demostra una aromatització més gran de les fraccions aromàtiques, que cal cercar en una disminució de les cadenes laterals parafíniques unides a aquestes molècules aromàtiques. L'augment del percentatge d'aromaticitat amb el percentatge de ferro pot ser una prova de que aquest element és capaç d'estabilitzar de forma més eficaç els fragments generats del carbó, passant a formar part de la fracció d'olis i, per tant, incrementant el seu caràcter aromàtic. Resultats similars s'han obtingut pels catalitzadors Fe-Mo, Co-Mo i Ni-Mo, amb la qual cosa sembla que, al menys en aquest aspecte, també són efectius. L'alta aromaticitat juntament amb l'alt percentatge de la fracció aromàtica dels olis pot ser una de les explicacions a les més altes conversions assolides amb carbó desmineralitzat, atès que, anteriorment, s'ha establert la relació entre els compostos aromàtics i el nivell de conversió assolit.

A l'igual que en els casos anteriors, les corbes ASTM D-1160, representades en la Figura V.46, no permeten establir una relació entre la distribució de temperatures d'ebullició i el catalitzador utilitzat en cada cas. Globalment i en comparació a les trobades amb carbó sense desmineralitzar, les corbes indiquen una menor temperatura mitjana d'ebullició, fet que és sinònim de que els olis són més lleugers tal com ja s'havia constatat en mesurar el pes molecular mitjà.

Tal com era d'esperar, els catalitzadors comercials mostren una major eficàcia en l'eliminació del sofre tant en els olis com en els asfaltens, com es constata a les Taules V.20-V.22 en les quals es recullen els resultats de les anàlisis elementals. Dels dos catalitzadors comercials provats destaca sobretot el Ni-Mo, pel qual s'obté una dessulfuració que dobla el valor assolit amb els altres catalitzadors que coincideix amb la major producció de H₂S observada en aquest cas. El nivell de dessulfuració assolit amb la resta de catalitzadors no es diferencia gaire del obtingut sense catalitzador o utilitzant cendres, la qual cosa demostra que el ferro no presenta un efecte catalític determinant en l'eliminació del sofre.

En resum, la desmineralització del lignit permet eliminar una gran part de la matèria mineral present en el lignit, eliminant les interferències que pot produir en l'acció dels catalitzadors. D'altra banda, la desmineralització provoca una fragmentació de l'estructura interna del carbó que modifica l'efecte dels catalitzadors. Els catalitzadors

comercials, Co-Mo i Ni-Mo, i el de Fe-Mo presenten conversions de carbó i en olis més elevades que les corresponents amb carbó sense desmineralitzar. En conjunt, els catalitzadors de ferro no han permès obtenir conversions tan altes, però el elevat percentatge d'aromàtics present en la fracció d'olis fa suposar que encara no s'ha assolit el màxim de conversió possible i, per tant, es podria treballar a temperatures superiors. D'altra banda sí han permès obtenir conversions en olis més elevades. La més gran producció d'olis s'acompanya d'una millora de la qualitat d'aquests, però la utilització de catalitzadors comercials no provoca una millora addicional dels olis. Un altre punt destacable és la baixa producció de gasos, sempre desitjable, que, en aquest cas, permet una utilització més eficaç de l'hidrogen que és principalment utilitzat en la hidrogenació dels productes no gasosos. Finalment, cal resaltar la gran eliminació de sofre produïda amb catalitzador Ni-Mo que, òbviament, es tradueix en una elevada producció de sulfur d'hidrogen.

*Estudi de variables d'operació
en el coprocessat de lignit
i efecte de la
desmineralització prèvia.*

Memòria presentada per en:
CHRISTOPHE BENGOA
per optar al grau de
Doctor en Ciències Químiques
TARRAGONA, juny de 1993

Taula V.18 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit.

Lignit: desmineralitzat.		Temperatura: 380°C										Pressió: 12 MPa			Residu: VR1	
Catalitzador	AR ^(a)	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	Cendres					
X _{Carbó}	(%)	---	43.9	39.5	49.2	52.1	50.0	48.9	60.9	58.6	56.2	43.3				
IOM	(g)	10.7	6.0	6.5	5.4	5.1	5.4	5.5	4.4	4.5	4.7	6.1				
Asfaltens	(g)	6.9	9.7	8.9	8.9	9.2	9.0	8.8	8.9	7.5	6.6	9.2				
Olis	(g)	38.1	38.6	38.0	39.5	39.2	39.7	39.9	41.5	42.5	42.3	38.7				
Gasos ^(b)	(g)	---	1.7	2.6	2.3	2.5	1.9	1.9	1.8	1.9	2.9	2.0				
Total prod.	(g)	55.7	56.0	56.0	56.1	56.0	56.0	56.1	56.6	56.4	56.5	56.0				
X _{Olis}	(%)	---	2.3	-0.7	7.5	6.3	8.8	9.8	18.7	24.7	23.5	3.4				
Consum H₂	(g)	---	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.9	0.7	0.8	0.3				

(a) Abans de la reacció.

(b) No s'inclou l'H₂

Taula V.19 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

Lignit: desmineralitzat.		Temperatura: 380°C										Pressió: 12 MPa		Residu: VR1	
Catalitzador		Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	Cendres				
Parafines	(% en pes)	37.7	38.2	38.1	37.1	37.3	37.7	39.8	39.4	42.2	41.4				
Aromàtics	(% en pes)	43.7	39.6	38.4	42.5	42.7	42.7	41.8	41.9	42.5	42.1				
Polars	(% en pes)	18.6	22.2	23.5	20.4	20.0	19.6	18.4	18.7	15.3	16.5				

Taula V.20 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

Lignit: desmineralitzat.		Temperatura: 380°C										Pressió: 12 MPa		Residu: VR1		
Catalitzador		VR1	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	Cendres				
Carboni	(%)	85.8	84.6	85.4	85.4	85.3	84.9	84.4	84.7	85.4	85.9	85.8				
Hidrogen	(%)	10.9	10.7	10.9	10.9	10.8	10.7	10.8	10.8	11.0	11.2	10.9				
Nitrogen	(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
Sofre	(%)	2.7	2.5	2.3	2.3	2.4	2.4	2.5	2.4	1.6	1.2	2.4				

Taula V.21 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

Lignit: desmineralitzat.		Temperatura: 380°C		Pressió: 12 MPa						Residu: VR1	
Catalitzador	VR1	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	Cendres
Carboni (%)	84.3	83.9	85.6	85.2	85.6	83.4	84.7	84.1	84.0	83.9	85.0
Hidrogen (%)	7.5	6.4	6.2	6.6	6.3	7.5	6.4	7.4	6.6	6.6	5.9
Nitrogen (%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.7	1.4	1.7	1.7	1.7	2.0
Sofre (%)	5.7	5.2	4.8	5.0	4.9	4.6	5.1	4.2	4.0	3.8	4.5

Taula V.22 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit.

Lignit: desmineralitzat.		Temperatura: 380°C		Pressió: 12 MPa						Residu: VR1	
Catalitzador	Cap	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo	Cendres	
Carboni (%)	75.2	59.5	70.0	60.7	65.0	65.4	62.7	56.2	48.0	56.6	
Hidrogen (%)	3.9	3.0	3.4	3.1	3.5	3.5	3.3	3.8	2.8	3.0	
Nitrogen (%)	1.9	2.3	1.7	1.5	1.6	1.6	1.4	1.4	1.4	2.1	
Sofre (%)	4.8	3.8	4.8	4.8	5.4	5.7	5.7	4.6	4.5	6.1	

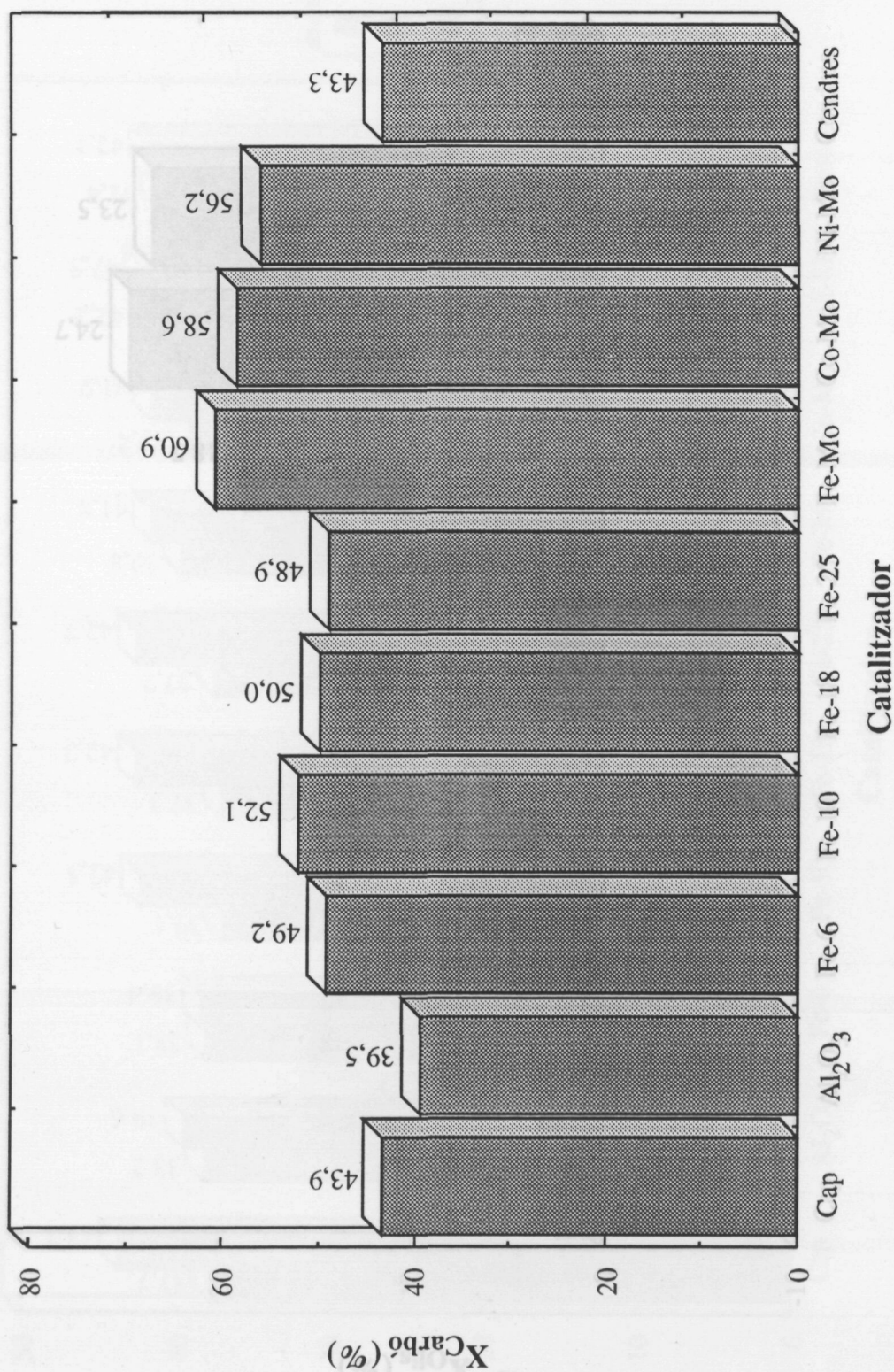


Figura V.36 Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió del lignit desmineralitzat. Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

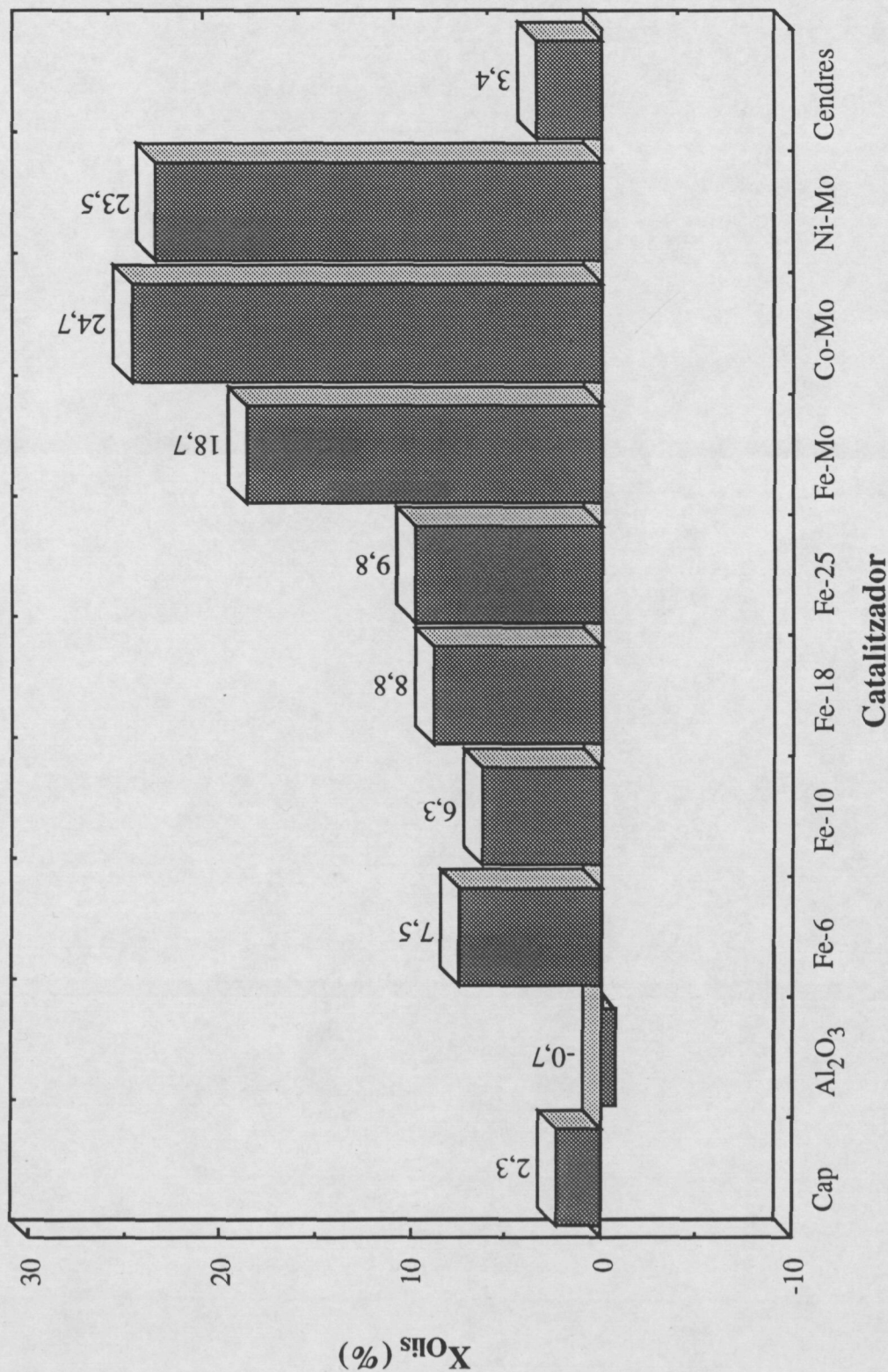


Figura V.37 Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió en olis del lignit desmineralitzat.
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VRI.

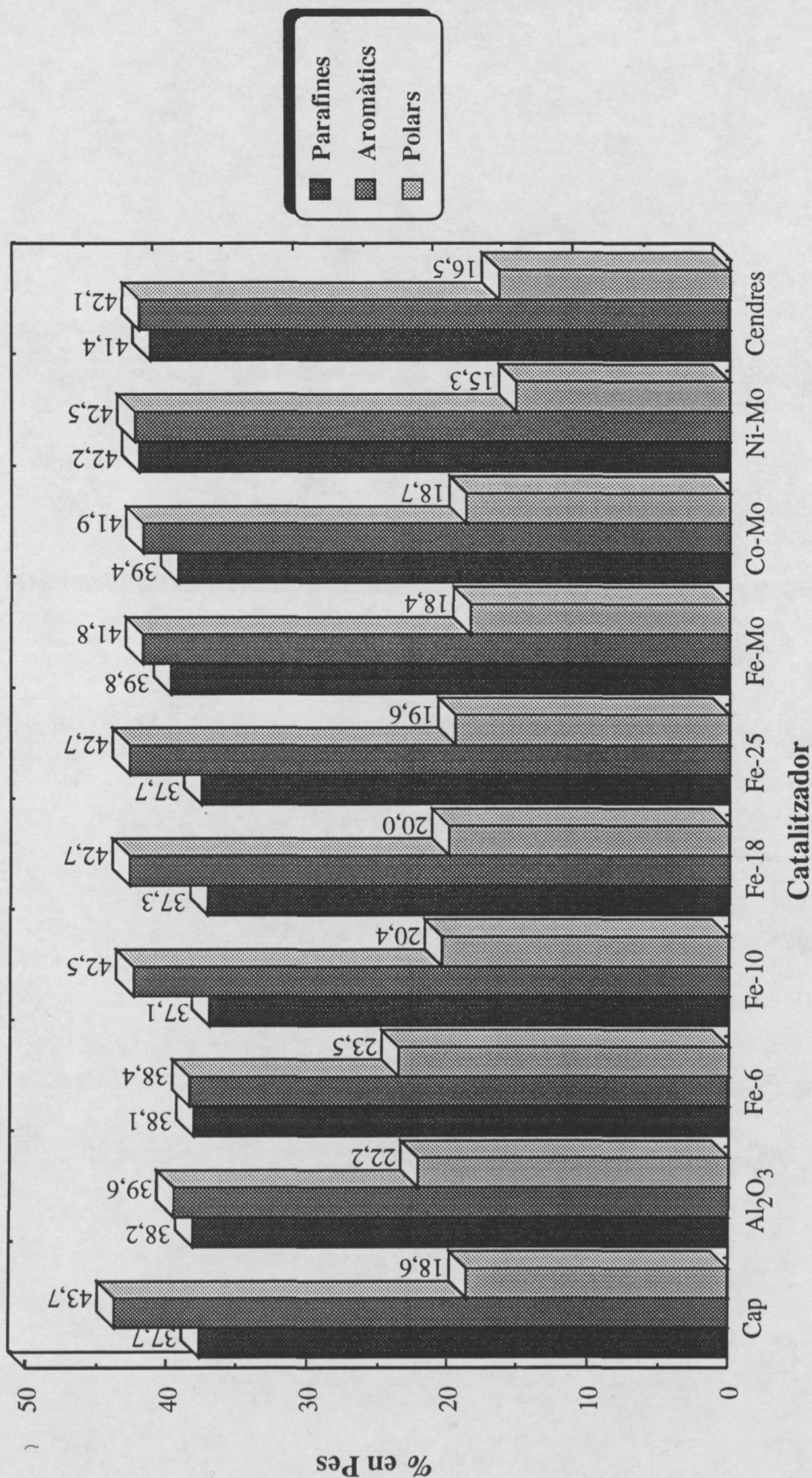


Figura V.38 Efecte del tipus de catalitzador sobre la composició dels olis del lignit desmineralitzat.
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

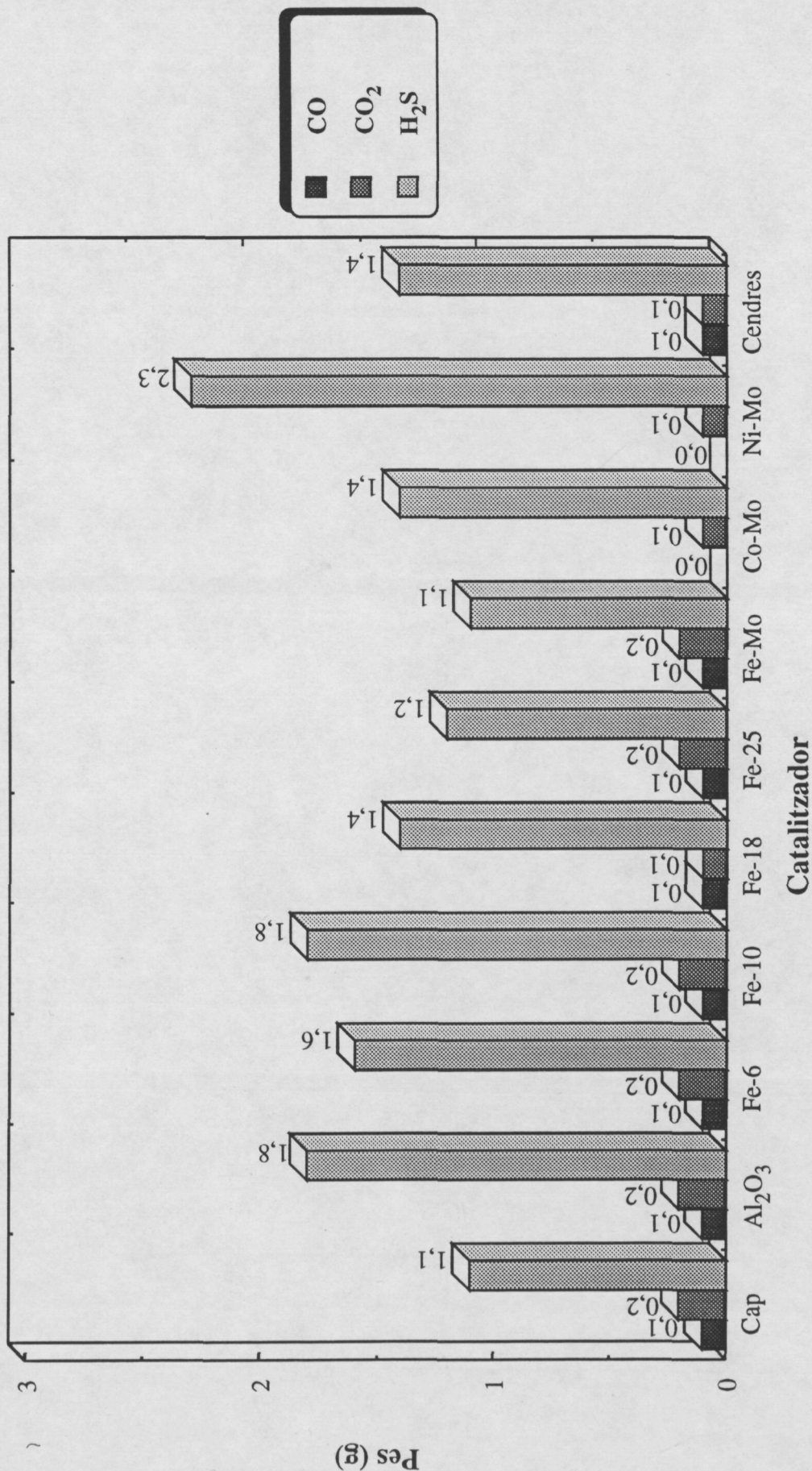


Figura V.39 Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos no hidrocarburs del lignit desmineralitzat.
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

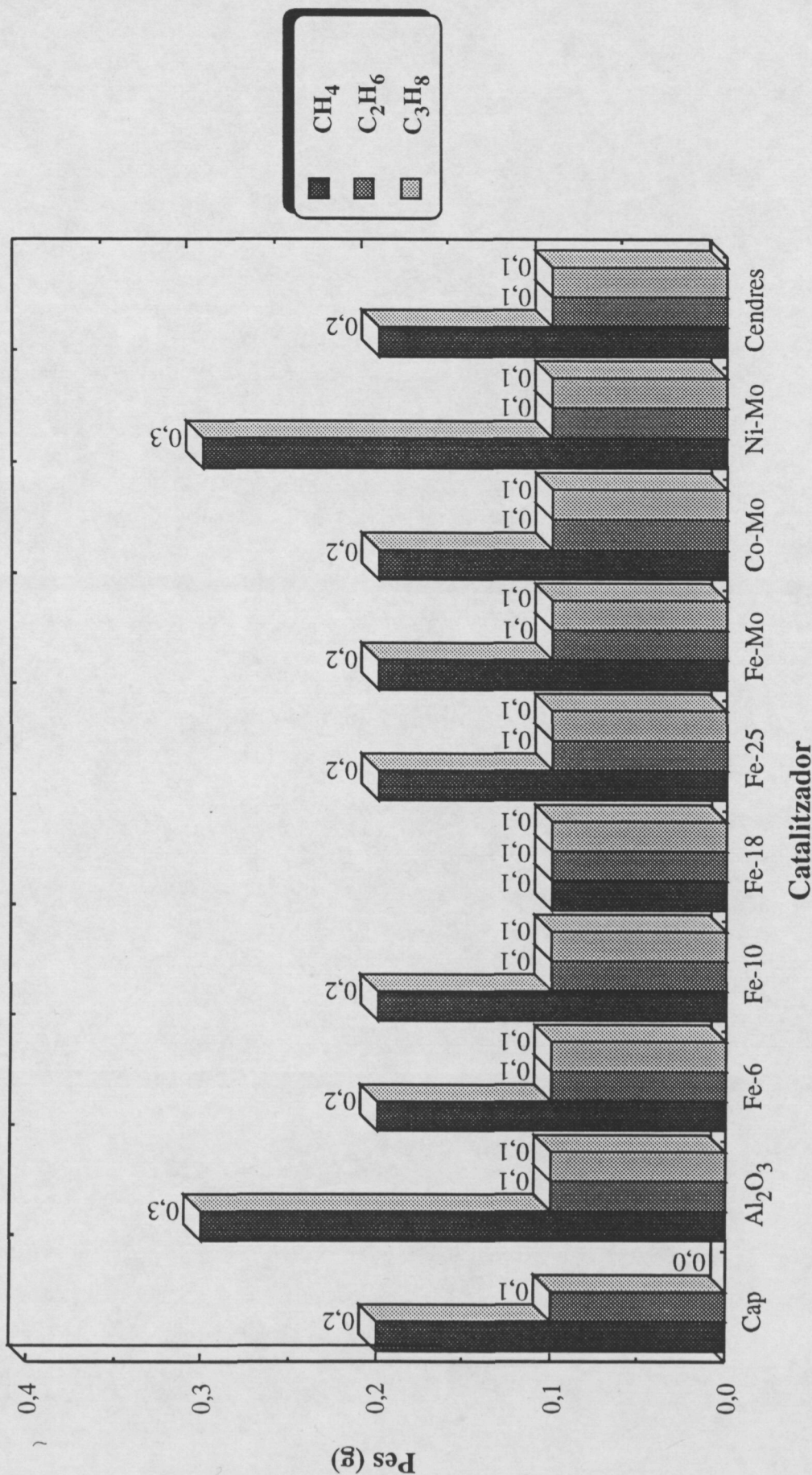


Figura V.40 Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos hidrocarburs del lignit desmineralitzat.
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

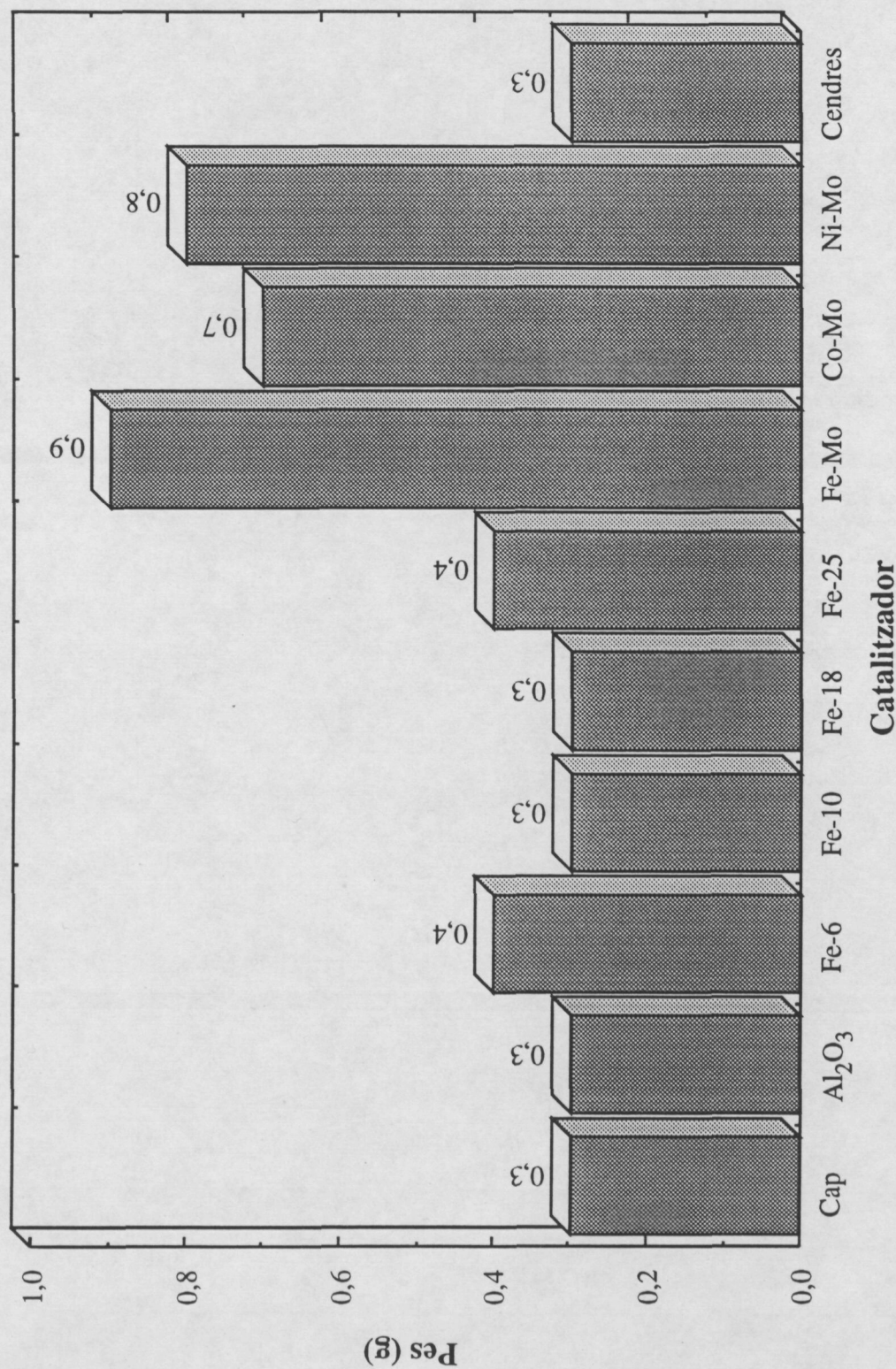


Figura V.41 Efecte del tipus de catalitzador sobre el consum d'hidrogen del lignit desmineralitzat.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

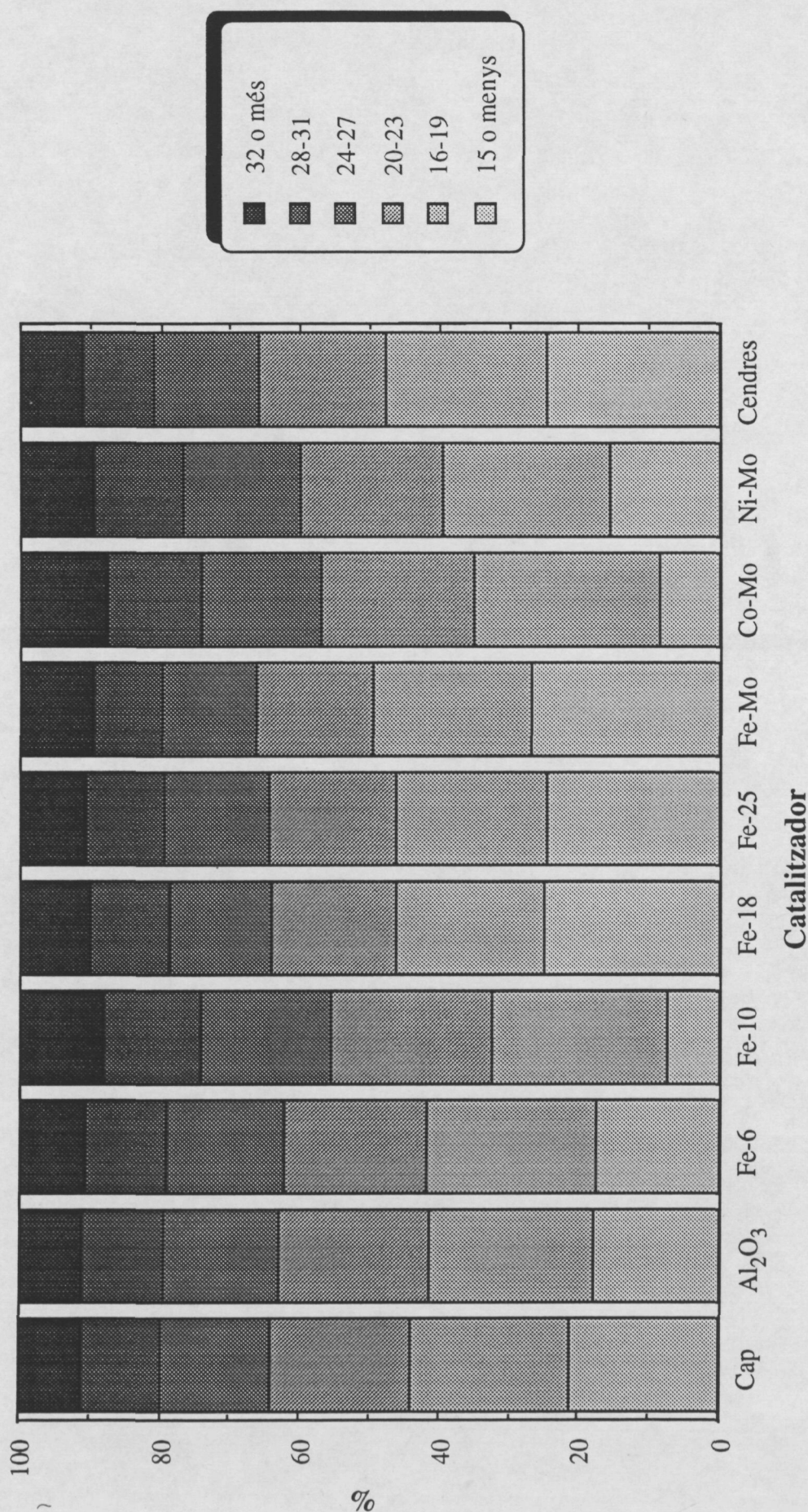


Figura V.42 Influència del tipus de catalitzador en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis del lignit desmineralitzat.
 Pressió: 12 MPa, Temperatura: 380°C, Residu: VR1

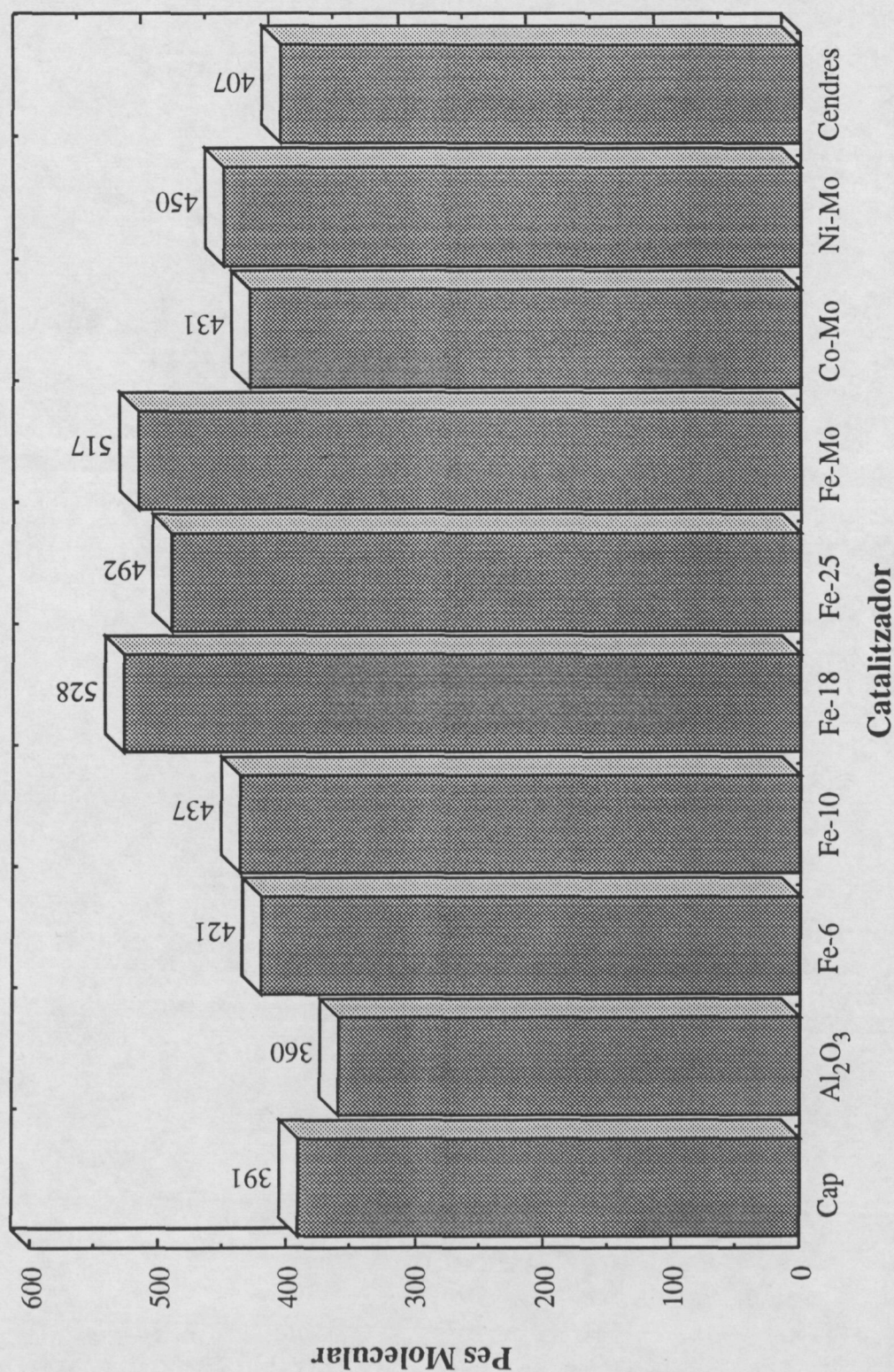


Figura V.43 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels olis del lignit desmineralitzat.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

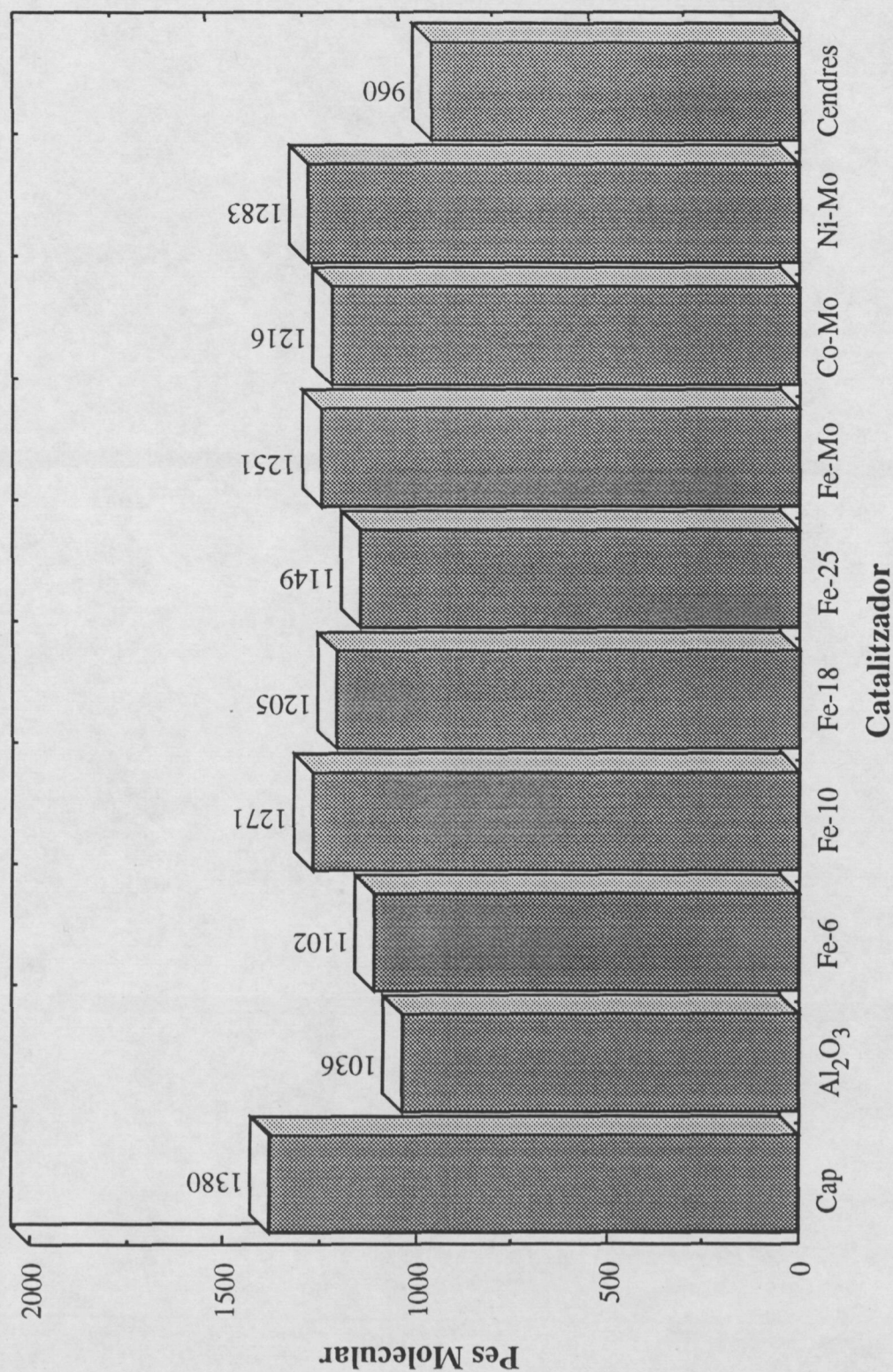


Figura V.44 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens del lignit desmineralitzat.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

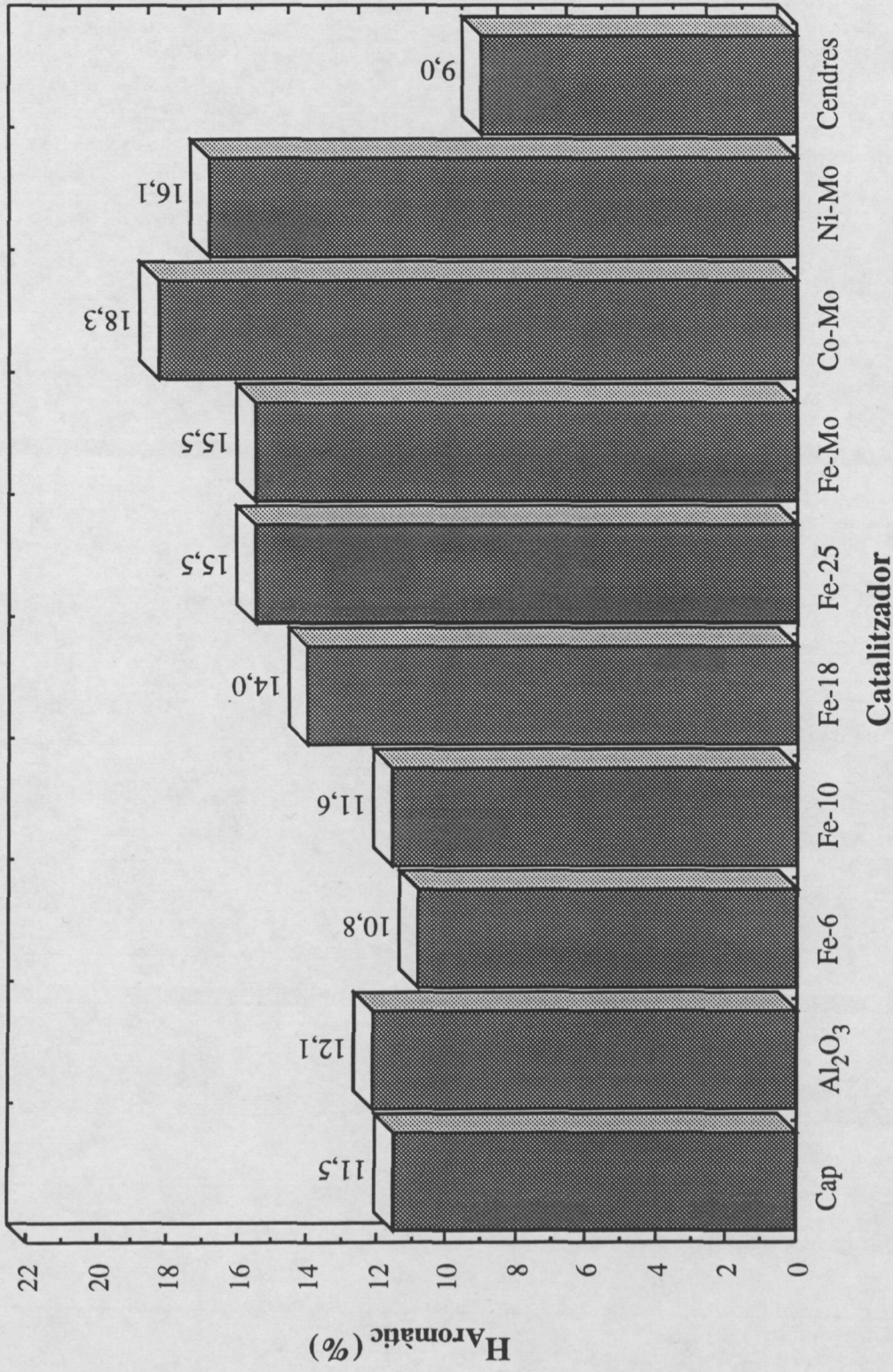


Figura V.45 Efecte del tipus de catalitzador sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis del lignit desmineralitzat. Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR1.

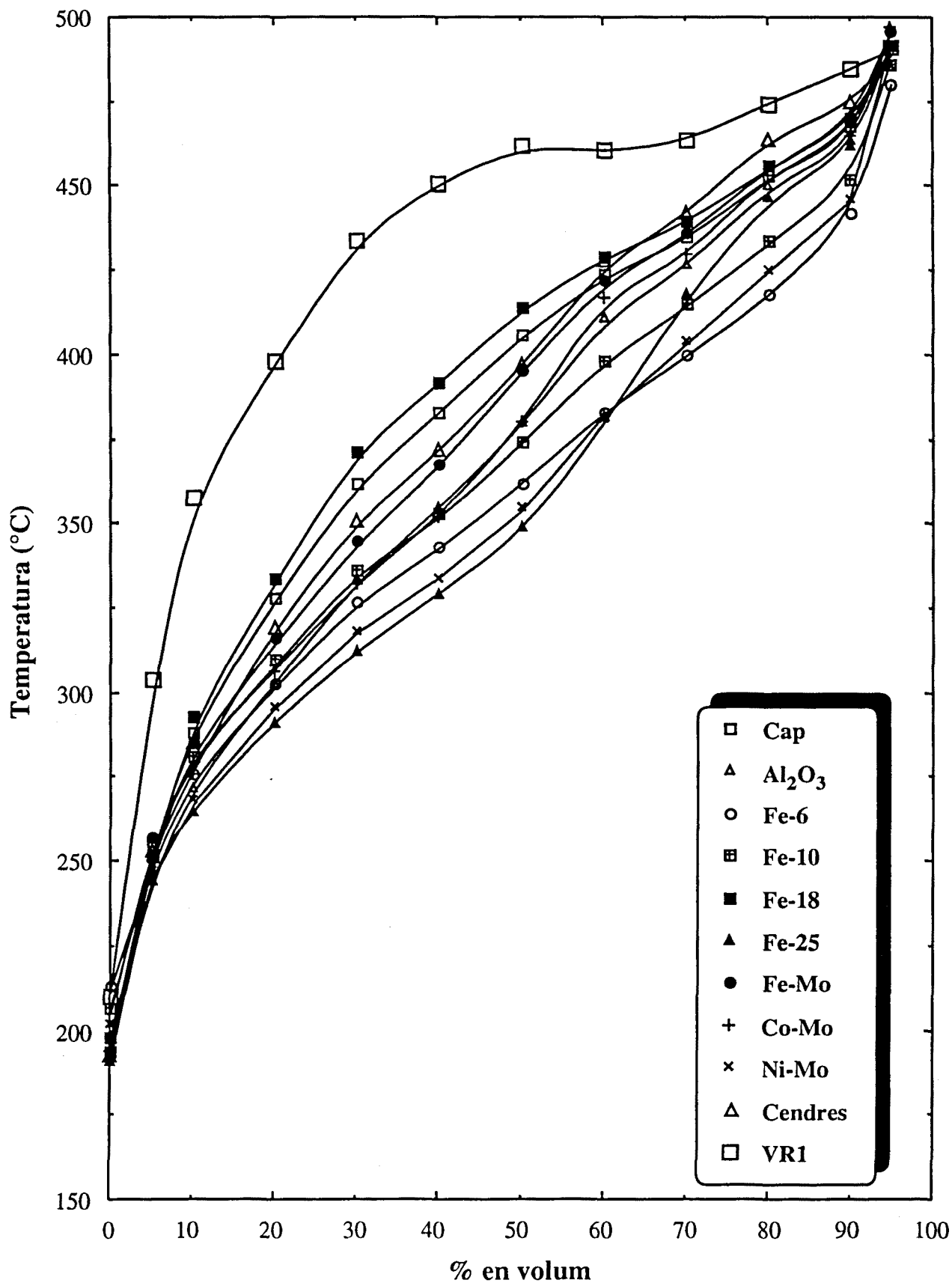


Figura V.46 Efecte del tipus de catalitzador sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis en el carbó desmineralitzat. Pressió: 12 MPa, Temperatura: 380°C, Residu: VR1

5. INFLUÈNCIA DEL RESIDU.

Una vegada estudiats de forma global els resultats obtinguts tant amb carbó normal com desmineralitzat, un dels factors que sembla determinant en el coprocessat és el contingut de compostos aromàtics en el medi reactiu. Per tant, i a fi de corroborar aquest fet, es van dur a terme diverses proves amb un altre residu, denominat VR2, amb unes característiques completament diferents. Els experiments s'han realitzat amb carbó desmineralitzat i en les mateixes condicions, 380°C i 12 MPa, que en els casos anteriors i que corresponen a la zona d'òptima conversió. En l'experimentació es van utilitzar tres catalitzadors diferents, alumina, Fe-6 i Fe-10. Els resultats obtinguts es presenten en les Taules V.23 i V.24.

Des del punt de vista de la conversió de carbó, representada en la Figura V.47, no s'observen diferències apreciables entre els diferents experiments, la qual cosa indica que el catalitzador té un efecte quasi nul en el coprocessat amb aquest residu. Si s'observen les característiques del nou residu de buit, exposades en el capítol IV, es poden notar algunes diferències notables. Aquest residu conté solament un 51% de compostos aromàtics en lloc del 57% de l'altre, a més el contingut d'asfaltens, majoritàriament aromàtics, és de solament un 2%. Globalment, conté un 20% menys de compostos aromàtics, compostos que, tal com s'havia assenyalat anteriorment, són la clau del mecanisme d'estabilització dels radicals formats a partir del carbó. La deficiència hidrogenadora que provoca la falta de compostos aromàtics d'aquest residu es tradueix en l'aparició de reaccions de recombinació a fi d'estabilitzar els radicals, però formen productes de pes molecular molt elevat. Així, aquests productes resten inclúts en la IOM amb la corresponent disminució de la conversió de carbó.

Si es comparen els resultats amb els obtinguts amb el primer residu de buit, VR1, s'observa que la conversió assolida amb alumina és similar però, en canvi, les obtingudes amb els dos catalitzadors de Fe són aproximadament un 10% més baixes en termes absoluts. Això sembla indicar que la conversió que es pot assolir en unes condicions hidrogenadores pobres és del voltant del 40% i tota millora addicional d'aquesta conversió és per efecte de la millora de les condicions d'operació.

Els resultats quant a la conversió en olis, Figura V.48, confirmen plenament la importància dels compostos aromàtics, ja que s'obtenen uns valors negatius molt elevats. L'acció del ferro es fa notar lleugerament en l'estabilització dels radicals lleugers, en tenir valors de conversió en olis superiors en, aproximadament, un 7% per ambdós casos. A la vista dels resultats, cal resaltar sobretot l'increment important de la fracció d'asfaltens com a resultat de les deficientes condicions hidrogenadores del medi que provoquen que el carbó fraccionat passi a la forma d'asfaltens en comptes de formar olis, les espècies més valuoses. Desde d'aquest punt de vista, es pot dir que la utilització d'un residu de buit amb un percentatge baix d'aromàtics i un percentatge quasi nul d'asfaltens no dóna resultats interessants. En la composició dels olis, Figura V.49, queda clarament reflectit la manca de les espècies aromàtiques. En tots els casos, s'observa que el percentatge d'aromàtics està per sota del 40%, la qual cosa justifica l'obtenció de les baixes conversions assolides, tal com s'ha descrit en els apartats anteriors.

La producció de gasos no és elevada, amb uns resultats inferiors als obtinguts amb el primer residu, VR1, com a resultat de la menor reactivitat d'aquest cas. Les dades de gasos no hidrocarburs, Figura V.50, presenten les mateixes característiques per ambdós residus, amb una producció total d'òxids de carboni compresa entre 0.2 i 0.3 g, que confirmen la idea de que l'oxigen és fàcilment eliminable, i amb uns valors de sulfur d'hidrogen lleugerament menors. Quant a la producció d'hidrocarburs, Figura V.51, la baixa reactivitat així com la temperatura de treball poc elevada fan que els valors siguin inferiors. Els consums d'hidrogen obtinguts, Figura V.52, confirmen plenament les baixes conversions assolides, ja que són molt inferiors a les mesurades amb el VR1. A més, en aquest cas, la major part de l'hidrogen s'ha invertit en la producció de sulfur d'hidrogen.

Quant a la qualitat dels productes, és obvi que, amb els antecedents descrits anteriorment, no és d'esperar l'obtenció d'uns productes de qualitat satisfactòria. Així, les distribucions de longituds de les cadenes parafíniques, Figura V.53, són molt similars a les observades amb l'altre residu. En canvi, el pes molecular dels olis, Figura V.54, és clarament superior evidenciant les característiques dels olis originals del residu. D'altra banda, el major pes molecular dels olis obtinguts amb els catalitzadors de Fe reflecteixen l'augment de la proporció d'olis a costa de la disminució de la fracció d'asfaltens. Evidentment, l'eliminació dels

asfaltens més lleugers, provoca un augment de llur pes molecular en aquests casos, tal com es mostra a la Figura V.55, que, per altra banda, són, en tots els casos, superiors als obtinguts utilitzant el residu VR1.

La proporció d'hidrogens aromàtics en la fracció aromàtica dels olis, Figura V.56, permet corroborar la importància d'aquests compostos durant el coprocessat. Per aquest residu, la mitjana d'hidrogen aromàtic és del voltant del 7.7%, netament inferior a l'11.5% present en els aromàtics obtinguts amb l'altre residu. D'altra banda, els aromàtics originals d'aquest residu sofreixen un procés d'aromatització, passa del 5.9% d'hidrogen aromàtic al 7.7%, menor que l'observat amb el residu VR1, pel qual l'hidrogen aromàtic passa del 8.0% al 11.5%.

L'examen de les corbes ASTM D-1160, Figura V.57, proporciona diferències notables respecte les característiques dels olis dels tres experiments. L'acció del ferro en aquest sentit és important. Quant més elevat és el percentatge de ferro, menys elevada és la temperatura d'ebullició dels olis, corresponent a productes més lleugers. Les diferències entre els tres experiments són encara més marcades que amb l'altre residu, demostrant així l'efecte beneficiós del ferro en aquest cas.

L'anàlisi elemental dels productes, Taules V.25-V.27, ofereix uns valors inferiors de sofre en els olis, deguts essencialment al menor contingut de sofre del residu original (1.3%). De totes formes, es pot notar l'efecte dessulfurador inherent al coprocessat, sense que es pugui distingir un cas en concret. D'altra banda es pot senyalar que la denitrogenació és similar a la de l'altre residu.

En resum, la utilització d'un residu amb una fracció aromàtica poc elevada i una proporció insignificant d'asfaltens, VR2, ambdues de pesos moleculars elevats, proporcionen resultats finals poc satisfactoris. La conversió de carbó és baixa, amb valors similars als obtinguts a temperatures inferiors utilitzant l'altre residu. Els valors de la conversió en olis són, igualment, insatisfactoris. De la qualitat dels olis solament es pot dir que reflecteixen les característiques originals del residu que, en general, són pitjors que les del residu VR1.

*Estudi de variables d'operació
en el coprocessat de lignit
i efecte de la
desmineralització prèvia.*

Memòria presentada per en:
CHRISTOPHE BENGOA
per optar al grau de
Doctor en Ciències Químiques
TARRAGONA, juny de 1993

Taula V.23 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit.

		Lignit: desmineralitzat. Pressió: 12 MPa		Temperatura: 380°C Residu: VR2	
Catalitzador		AR ^(a)	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10
X _{Carbó}	(%)	---	41.0	38.3	40.7
IOM	(g)	10.7	6.3	6.6	6.4
Asfaltens	(g)	0.8	5.8	5.4	5.3
Olis	(g)	44.2	41.9	42.7	42.6
Gasos ^(b)	(g)	---	1.9	1.2	1.7
Total prod.	(g)	55.7	55.9	55.9	56.0
X _{Olis}	(%)	---	-20.4	-13.5	-13.8
Consum H ₂	(g)	---	0.2	0.2	0.3

(a) Abans de la reacció.

(b) No s'inclou l'H₂

Taula V.24 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Lignit: desmineralitzat. Pressió: 12 MPa		Temperatura: 380°C Residu: VR2	
Catalitzador		Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	
Parafines	(% en pes)	49.7	41.0	46.3	
Aromàtics	(% en pes)	30.2	38.7	38.2	
Polars	(% en pes)	20.1	20.3	15.5	

Taula V.25 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Lignit: desmineralitzat. Pressió: 12 MPa		Temperatura: 380°C Residu: VR2	
Catalitzador		VR2	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10
Carboni	(%)	86.8	86.3	86.7	86.3
Hidrogen	(%)	11.7	11.8	11.7	11.7
Nitrogen	(%)	0.4	0.4	0.4	0.4
Sofre	(%)	1.0	0.8	0.9	1.1

Taula V.26 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Lignit: desmineralitzat. Pressió: 12 MPa		Temperatura: 380°C Residu: VR2	
Catalitzador		VR2	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10
Carboni	(%)	85.3	84.6	87.0	87.4
Hidrogen	(%)	7.9	6.2	8.2	7.7
Nitrogen	(%)	1.3	1.2	1.0	1.0
Sofre	(%)	3.6	2.6	2.5	2.6

Taula V.27 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit.

		Lignit: desmineralitzat. Pressió: 12 MPa		Temperatura: 380°C Residu: VR2	
Catalitzador		Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	
Carboni	(%)	68.5	52.6	56.4	
Hidrogen	(%)	3.5	3.1	3.0	
Nitrogen	(%)	1.6	1.4	1.3	
Sofre	(%)	3.6	3.5	4.7	

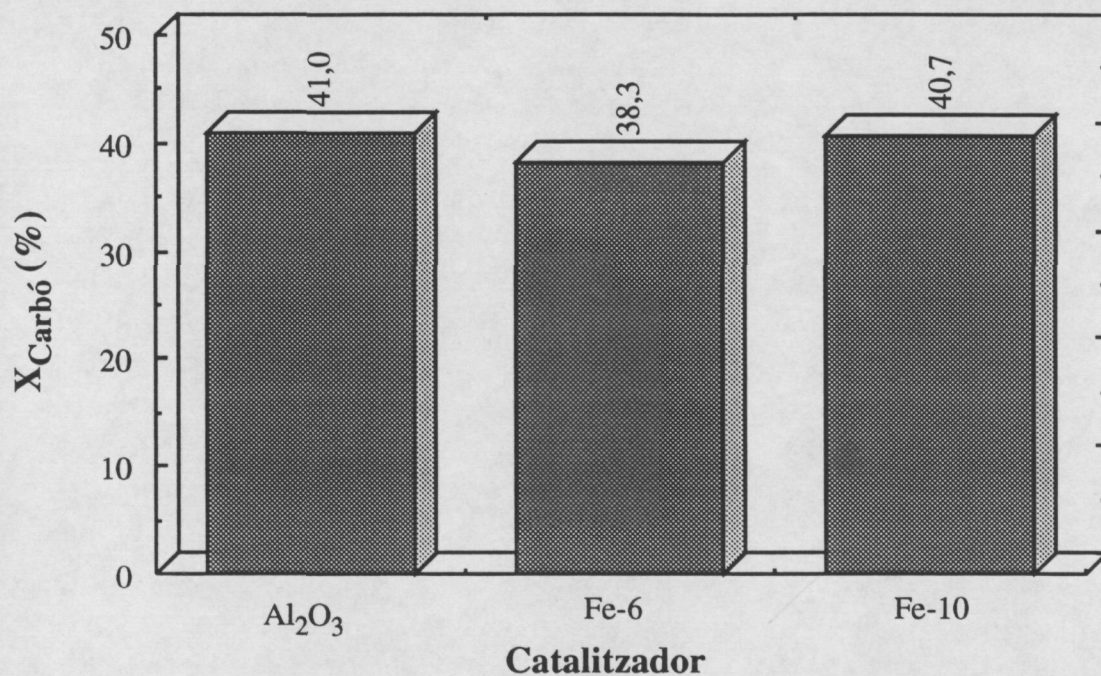


Figura V.47 Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió del lignit desmineralitzat.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

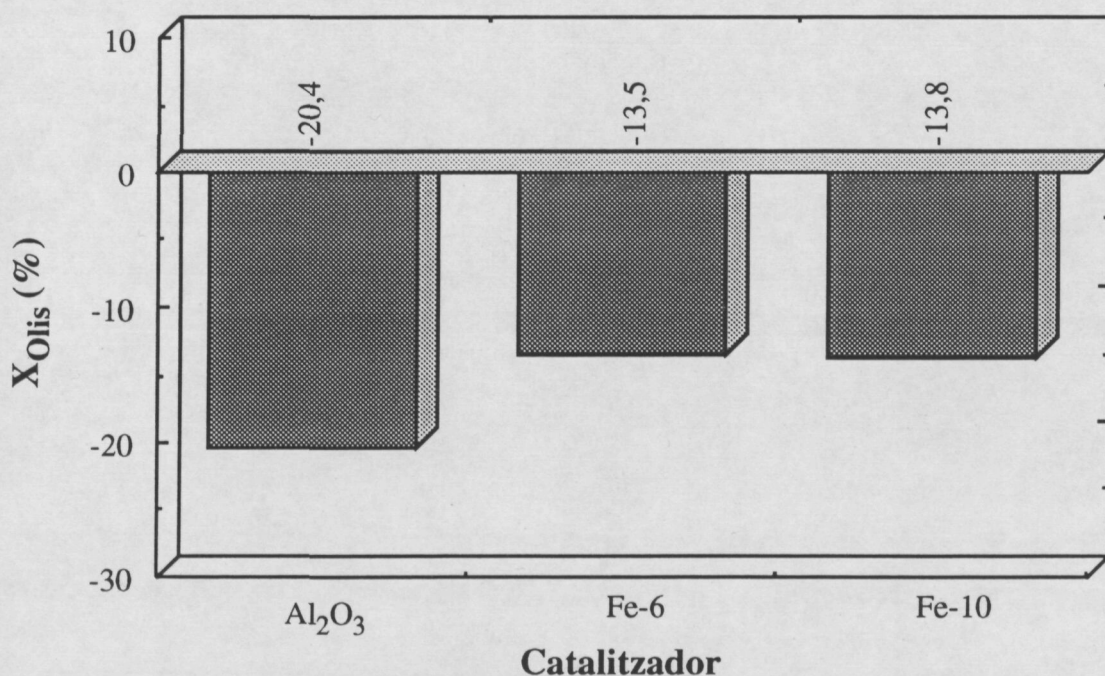


Figura V.48 Efecte del tipus de catalitzador sobre la conversió en olis del lignit desmineralitzat.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

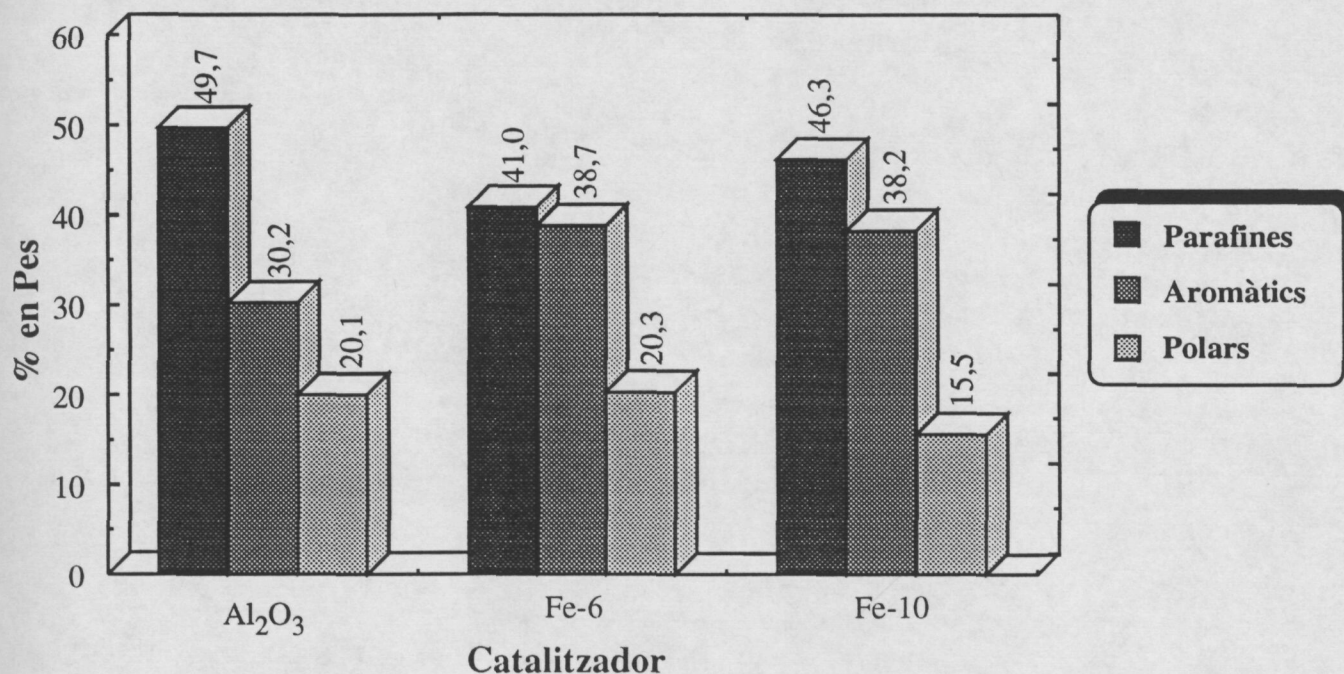


Figura V.49 Efecte del tipus de catalitzador sobre la composició dels olis del lignit desmineralitzat.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

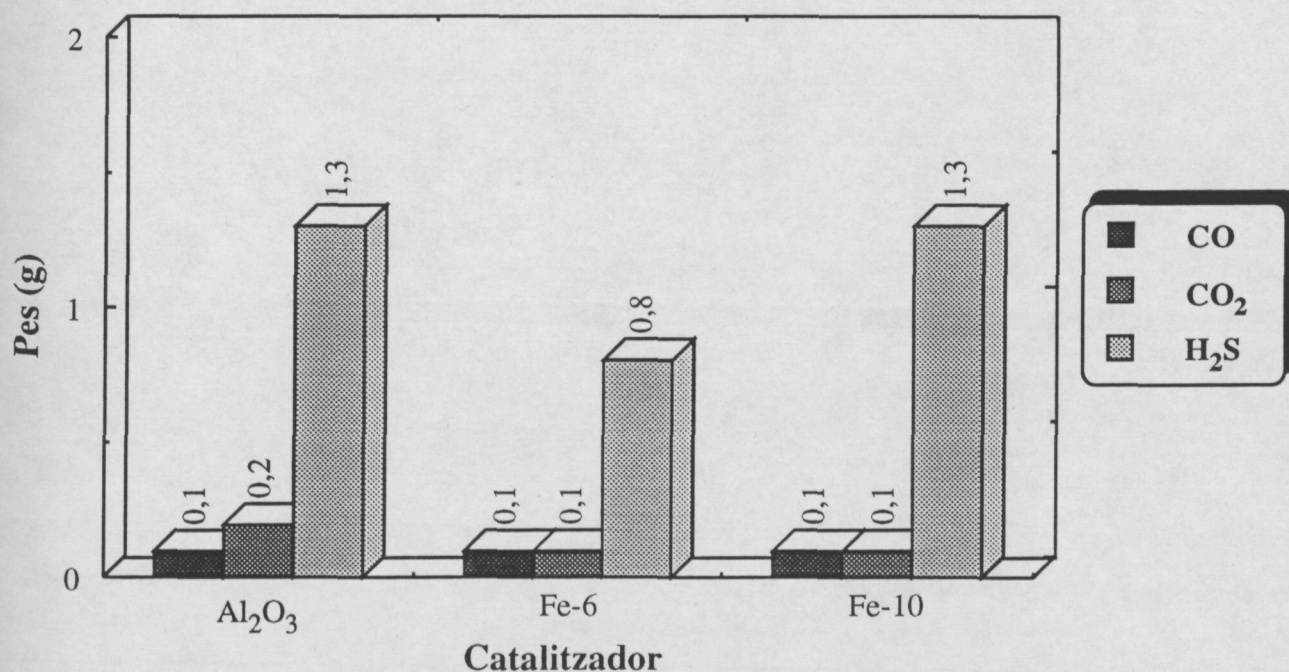


Figura V.50 Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos no hidrocarburs del lignit desmineralitzat.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

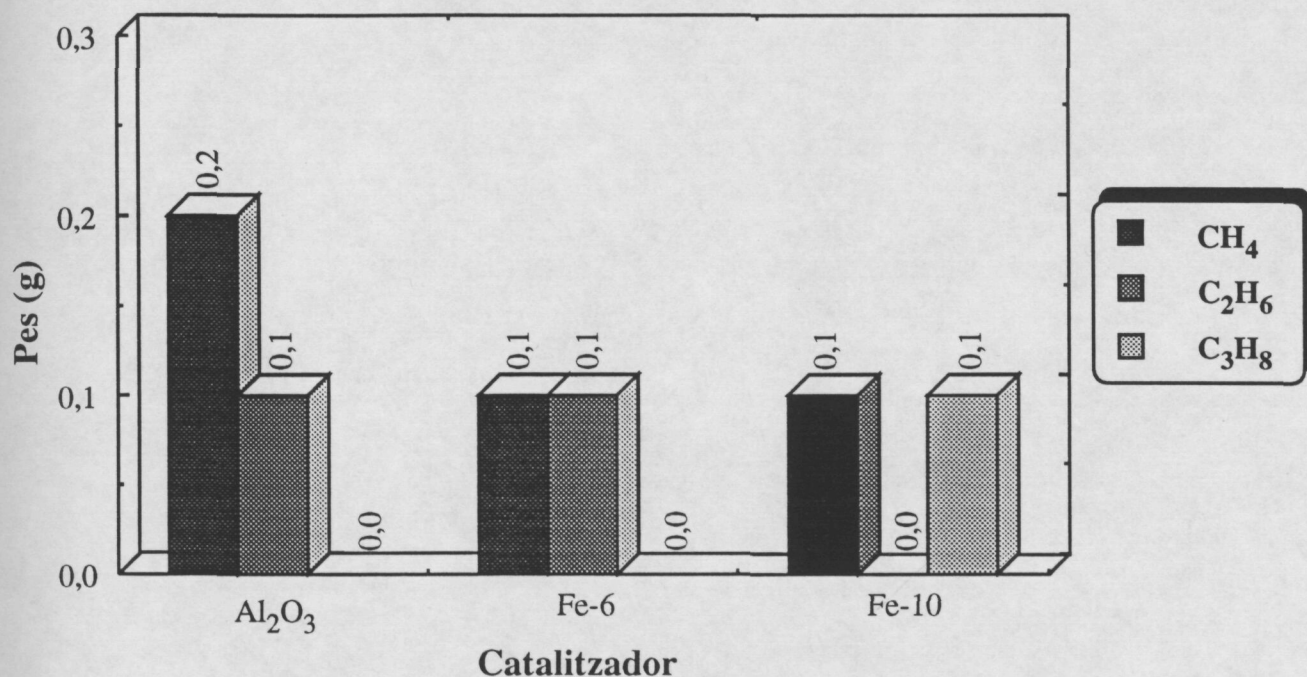


Figura V.51 Efecte del tipus de catalitzador sobre la producció de gasos hidrocarburs del lignit desmineralitzat.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

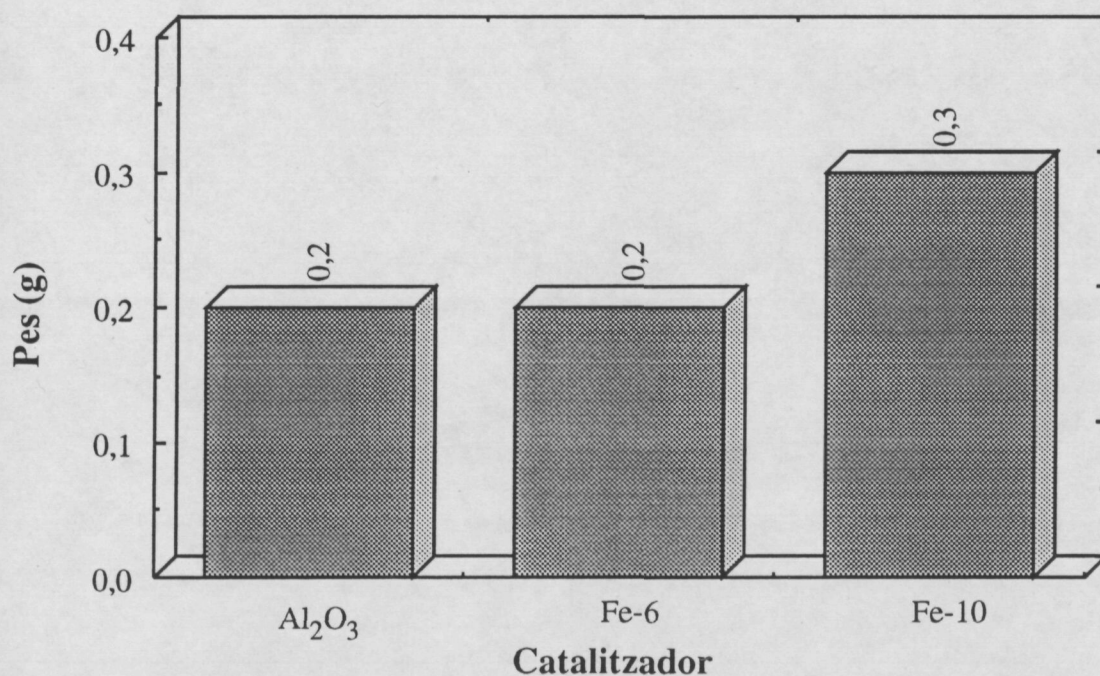


Figura V.52 Efecte del tipus de catalitzador sobre el consum d'hidrogen del lignit desmineralitzat.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

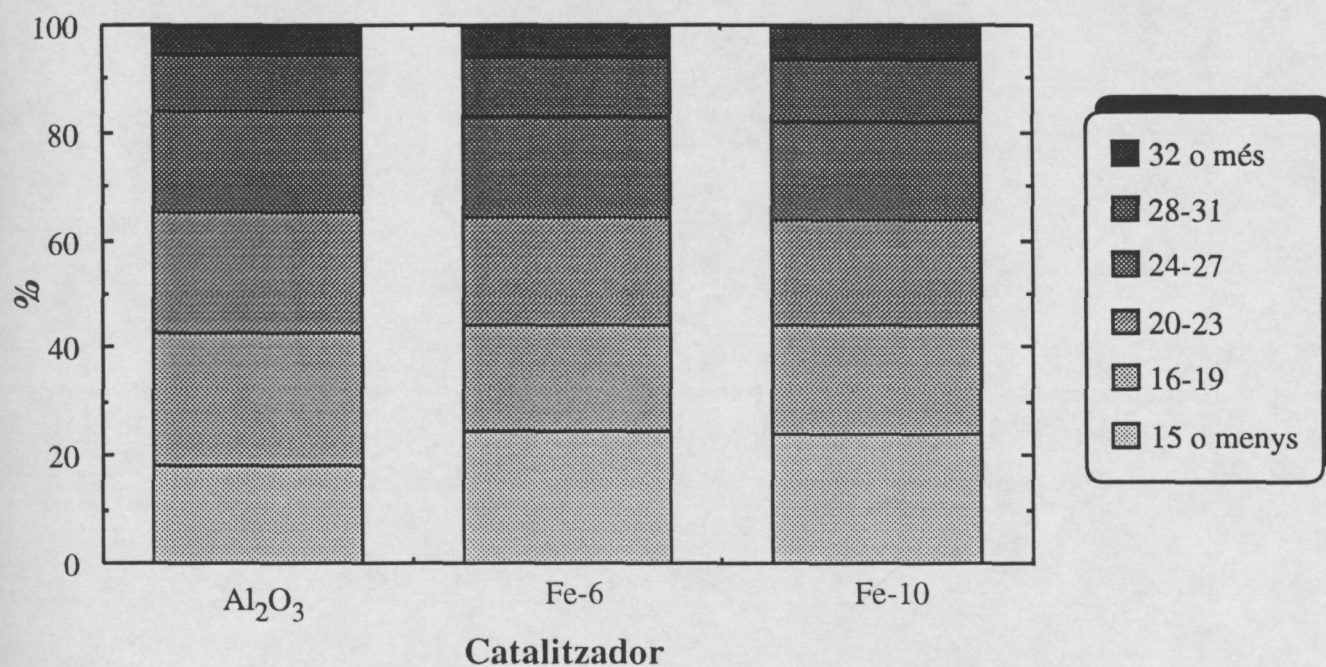


Figura V.53 Influència del tipus de catalitzador en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis del lignit desmineralitzat.
Pressió: 12 MPa, Temperatura: 380°C, Residu: VR2

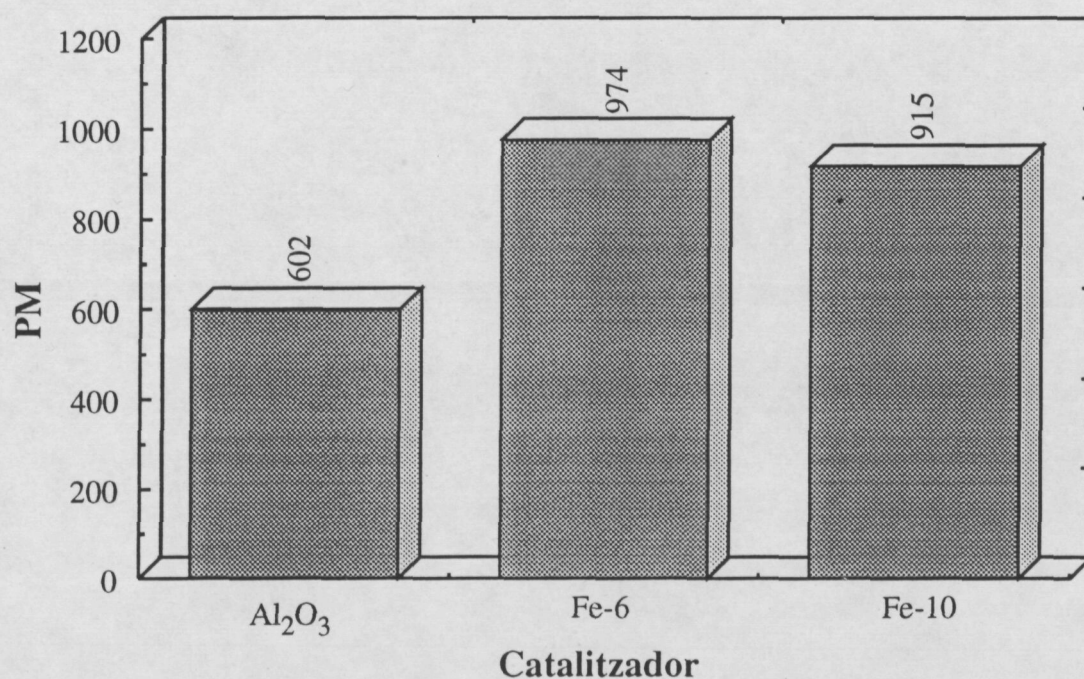


Figura V.54 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels olis del lignit desmineralitzat.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

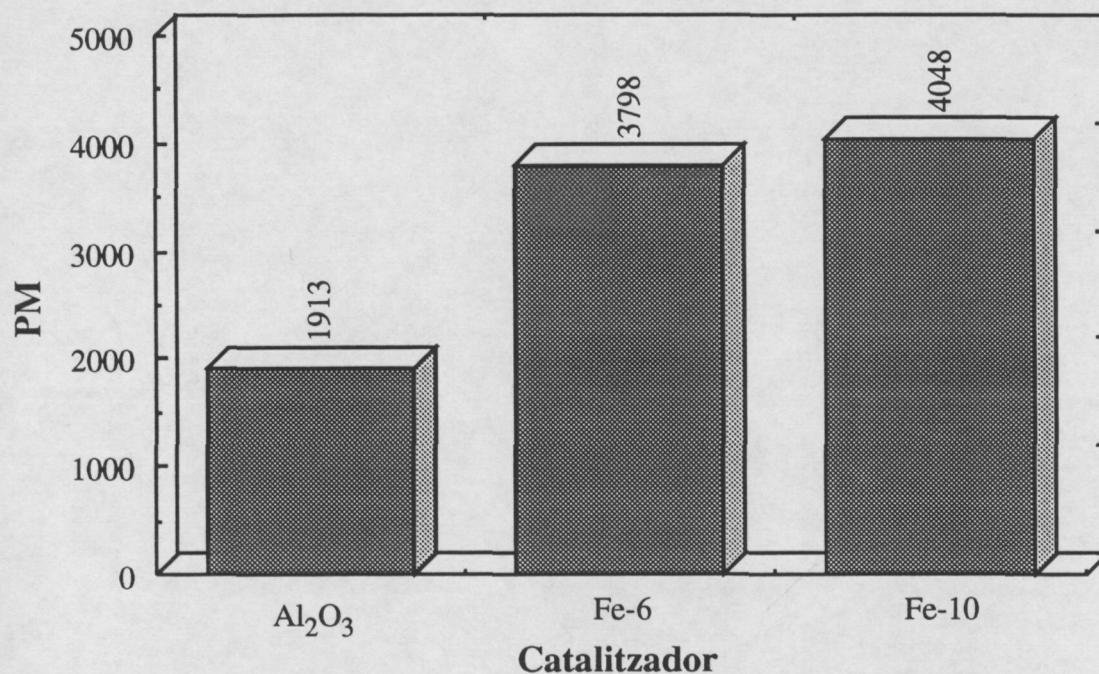


Figura V.55 Efecte del tipus de catalitzador sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens del lignit desmineralitzat.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

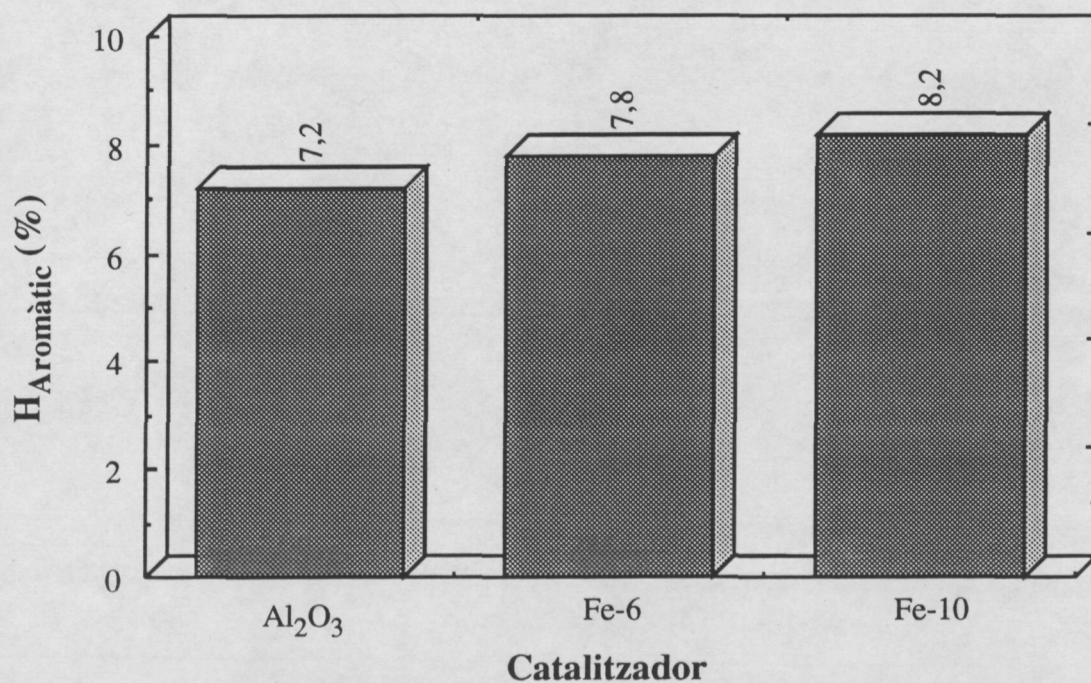


Figura V.56 Efecte del tipus de catalitzador sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis del lignit desmineralitzat.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa, Residu: VR2

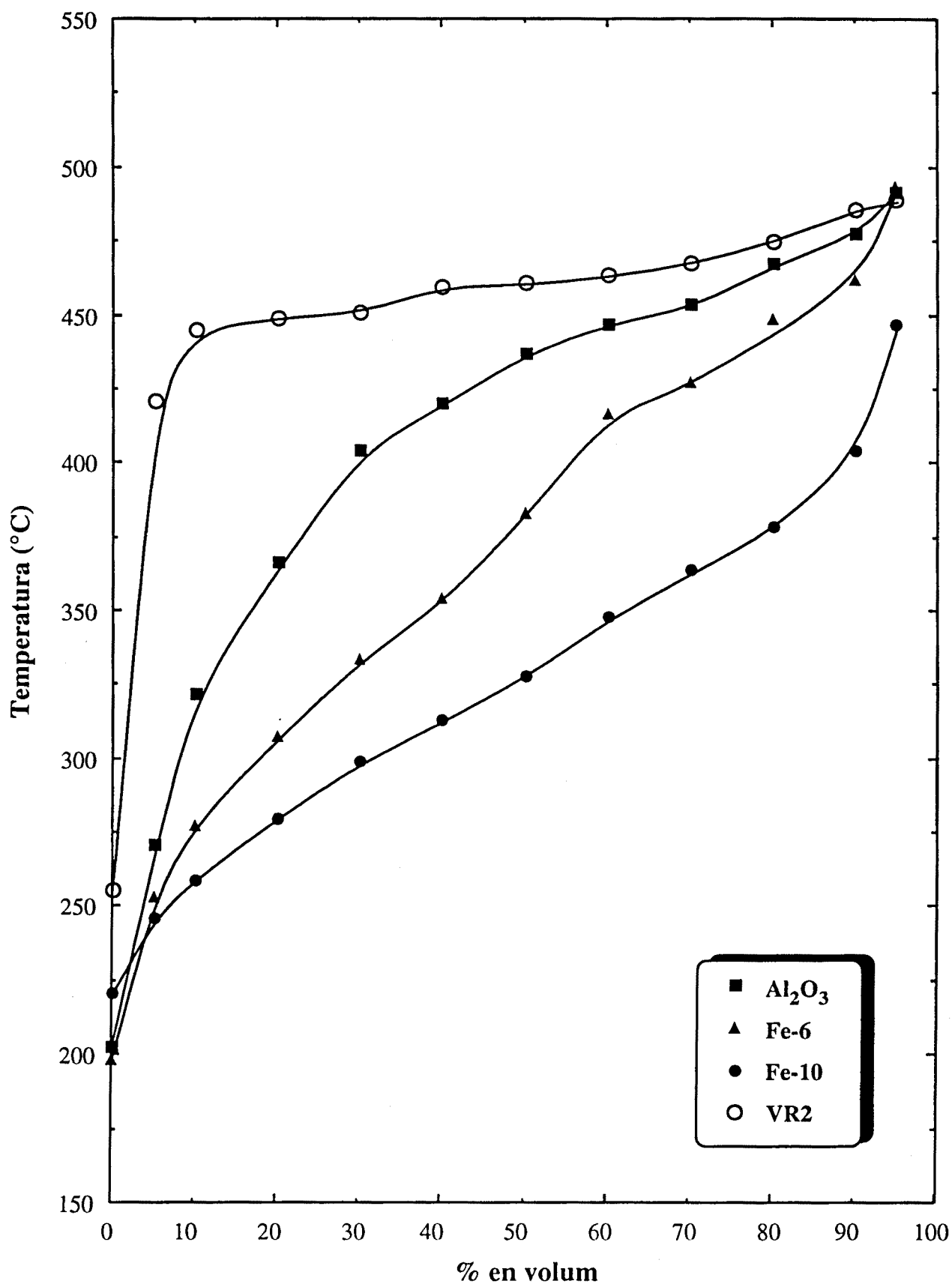


Figura V.57 Efecte del tipus de catalitzador sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis en el lignit desmineralitzat.
Pressió: 12 MPa, Temperatura: 380°C, Residu: VR2

6. HIDROPROCESSAT DEL RESIDU DE BUIT VR1.

A fi d'avaluar el comportament del residu en absència de carbó, s'han realitzat una sèrie d'experiències en les mateixes condicions d'operació que les del coprocessat. Així, la temperatura utilitzada en tots els casos ha estat de 380°C, és a dir, la temperatura del màxim de conversió a 10 i 12 MPa. El catalitzador utilitzat ha estat el Fe-25, malgrat que no és un catalitzador pròpiament d'hidrotractament de residus o derivats de petroli. Les pressions assatjades són les mateixes que les utilitzades al llarg d'aquest treball i en anteriors, sent compreses dins de l'interval 8-12 MPa. Els resultats obtinguts en els experiments es presenten en les Taules V.28 i V.29.

En aquest cas, el terme de conversió de carbó no té sentit, atès que no hi ha carbó en la reacció, malgrat que apareix una petita quantitat de IOM provocada per la coquitació del residu a la temperatura de treball. Aquest fet indica que en el coprocessat, el valor de conversió de carbó és realment superior al calculat, degut a que la part de IOM produïda pel residu s'incorpora a la IOM final de la reacció. En conjunt, durant el hidrotractament hi ha una destrucció d'olis, amb una petita formació de IOM, tal com s'ha comentat abans, fet que està acompanyat per un augment de la quantitat d'asfaltens obtinguts i per una producció de gasos. En conseqüència, existeix una conversió d'olis negativa força elevada. Aquestes conversions negatives, Figura V.58, poden explicar-se pel craqueix del residu que, en combinació amb la no utilització de catalitzadors d'hidrotractament eficaços, provoca una deficiència hidrogenadora amb l'aparició simultànea de gasos lleugers i de productes de recombinació pesants com els asfaltens i el coc. En aquest apartat, i en comparació amb els valors obtinguts en condicions de coprocessat, es pot notar que el valor dels asfaltens produïts són similars, però en canvi la conversió en olis és molt menor. Per tant, es pot afirmar que existeix un efecte sinèrgic entre el carbó i el residu.

En la composició dels olis, Figura V.59, es nota encara més la no presència del carbó. Els valors de les fraccions parafíniques són molt inferiors als obtinguts en el coprocessat, paral·lelament, els valors de les fraccions aromàtiques són superiors, encara que han sofert una disminució respecte al valor original dels olis del residu. Aquest fet reafirma la idea de que l'estabilització dels radicals lliures formats durant el coprocessat es fa mitjançant les espècies aromàtiques. En canvi, els

valors de la fracció polar són similars al trobats en el coprocessat. Quant al comportament respecte a la pressió, no s'observen diferències remarcables en augmentar-la. Per tant, una pressió d'hidrogen elevada sembla innecessària.

Els valors obtinguts en la producció de gasos són poc elevats en comparació amb els del coprocessat, malgrat que la producció de gasos no és un objectiu prioritari ni pel hidroprocessat ni pel coprocessat. Sí és una dada positiva que, en aquests gasos, existeix una proporció elevada de H_2S , Figura V.60. Tal com ha passat en tots els casos estudiats, els nivells d'òxids de carboni són idèntics en els tres experiments i mostren una eliminació quasi total de l'oxigen del residu. Les dades de producció de gasos hidrocarburs, Figura V.61, revelen una producció similar, i d'altra banda baixa, a les tres pressions estudiades, denotant el poc efecte que té la pressió d'hidrogen en la producció de gasos. Aquestes dades, molt inferiors a les del coprocessat, demostren que en el coprocessat els gasos hidrocarburs provenen majoritàriament de la fragmentació del carbó. Quant al consum d'hidrogen, Figura V.62, s'aprecia un major consum a 10 MPa que es pot lligar amb la major quantitat d'olis obtinguda per a aquesta pressió. D'altra banda, els consums mesurats no són molt inferiors als del coprocessat, la qual cosa indica que una bona part de l'hidrogen es consumeix en la hidrogenació dels olis.

L'hidroprocessat del residu no produeix una millora apreciable de les característiques del residu en comparació a les observades en el coprocessat. Això es pot observar, per exemple, en la longitud de les cadenes parafíniques, Figura V.63, per a les quals no s'observen diferències importants en augmentar la pressió parcial d'hidrogen, però en canvi són apreciablement més llargues que les trobades en les parafines del coprocessat. El pes molecular mitjà dels olis, Figura V.64, no presenta tampoc diferències grans entre els tres valors, malgrat que augmenta molt lleugerament amb la pressió, però, en aquest cas, no presenta diferències notables respecte al coprocessat. Globalment els tres valors estan un 30% per sota del valor original. El mateix fenomen pot observar-se en el pes mitjà dels asfaltens, Figura V.65, on els tres valors són similars, però amb un lleuger augment amb la pressió, presentant una millora d'un 25% respecte a l'inicial però un augment al voltant de 400 unitats respecte al coprocessat. En base a aquestes dades, malgrat que, durant l'hidrotractament, hi ha reaccions de recombinació, també s'assisteix a una hidrogenació general dels productes.

Respecte a l'efecte de la pressió sobre el percentatge d'hidrogen aromàtic en la fracció aromàtica dels olis, Figura V.66, els valors obtinguts mostren una pèrdua important d'aromaticitat en tots els casos, més pronunciada a 8 i 12 MPa. Aquests valors estan d'acord amb la idea de que els aromàtics són el mitjà d'hidrogenació, inclús dels olis, i explicaria la forta pèrdua d'olis observada en aquests experiments, menor per a 10 MPa.

L'estudi de les corbes ASTM D-1160, Figura V.67, mostra que, en general, els olis produïts són més lleugers que l'original, malgrat que les diferències entre les tres pressions assatjades són mínimes. En comparació amb les trobades pel coprocessat, aquestes últimes tenen uns punts d'ebullició més baixos, per tant més satisfactoris, que confirmen l'efecte sinèrgic del residu i el carbó quant a una millor fragmentació i hidrogenació dels olis durant el coprocessat. En canvi, les dades obtingudes en l'anàlisi elemental, Taules V.30-V.32, no mostren diferències importants ni entre les pressions ni en comparació amb el coprocessat.

En definitiva, la influència de la pressió en l'hidroprocessat de residu de buit no és molt important, si més no, a baixa temperatura i amb un catalitzador poc efectiu. En general tots els productes estan més hidrogenats que els inicials, sobretot els olis, malgrat que s'hauria d'analitzar si la pèrdua de quantitat està compensada per l'augment de la qualitat. De totes formes, queda clara l'existència d'un efecte sinèrgic entre el carbó i el residu, en comparar els resultats obtinguts en l'hidrotractament i el coprocessat.

Taula V.28 Distribució de productes per al hidroprocessat de residu de buit.

Catalitzador: Fe-25		Temperatura: 380°C			Residu: VR1
Pressió		AR ^(a)	8 MPa	10 MPa	12 MPa
IOM	(g)	0.0	0.1	0.2	0.1
Asfaltens	(g)	6.9	8.1	7.8	7.3
Olis	(g)	38.1	36.2	36.6	36.4
Gasos ^(b)	(g)	---	0.9	0.9	1.4
Total prod.	(g)	45.0	45.3	45.5	45.2
X _{Olis}	(%)	---	-28.7	-22.8	-24.9
Consum H ₂	(g)	---	0.3	0.5	0.2

(a) Abans de la reacció.

(b) No s'inclou l'H₂

Taula V.29 Composició dels olis resultants del hidroprocessat de residu de buit.

Catalitzador: Fe-25		Temperatura: 380°C		Residu: VR1
Pressió		8 MPa	10 MPa	12 MPa
Parafines	(% en pes)	31.5	31.0	30.2
Aromàtics	(% en pes)	49.2	45.2	49.0
Polars	(% en pes)	19.3	23.8	20.8

Taula V.30 Anàlisi elemental dels olis resultants del hidroprocessat de residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25			Temperatura: 380°C			Residu: VR1		
Pressió		VR1	8 MPa	10 MPa	12 MPa					
Carboni	(%)	85.8	84.8	84.7	84.4					
Hidrogen	(%)	10.9	10.9	10.9	10.9					
Nitrogen	(%)	0.5	0.5	0.5	0.4					
Sofre	(%)	2.7	2.7	2.7	2.5					

Taula V.31 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del hidroprocessat de residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25			Temperatura: 380°C			Residu: VR1		
Pressió		VR1	8 MPa	10 MPa	12 MPa					
Carboni	(%)	84.3	84.1	84.4	83.1					
Hidrogen	(%)	7.5	6.7	6.9	6.5					
Nitrogen	(%)	1.5	1.7	1.6	1.7					
Sofre	(%)	5.7	5.6	5.7	5.4					

Taula V.32 Anàlisi elemental del residu resultant del hidroprocessat de residu de buit.

		Catalitzador: Fe-25			Temperatura: 380°C			Residu: VR1		
Pressió		8 MPa	10 MPa	12 MPa						
Carboni	(%)	12.0	10.8	11.1						
Hidrogen	(%)	2.0	1.6	1.5						
Nitrogen	(%)	0.5	0.5	0.4						
Sofre	(%)	8.3	7.9	8.1						

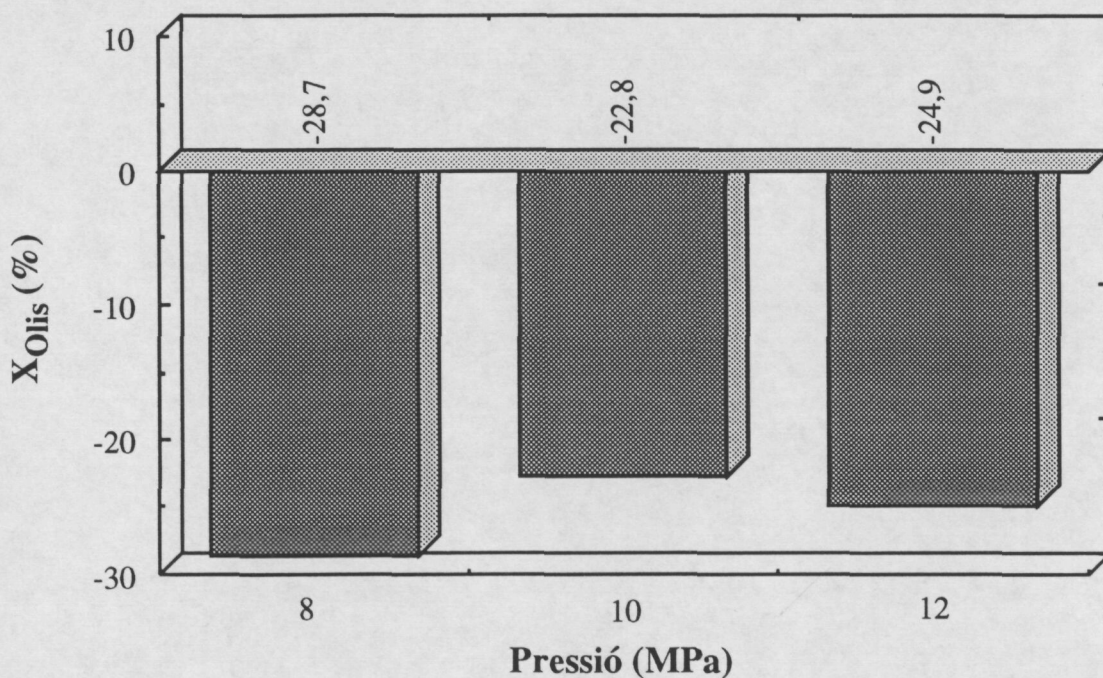


Figura V.58 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre la conversió en olis en el hidroprocessat de residu de buit.
Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

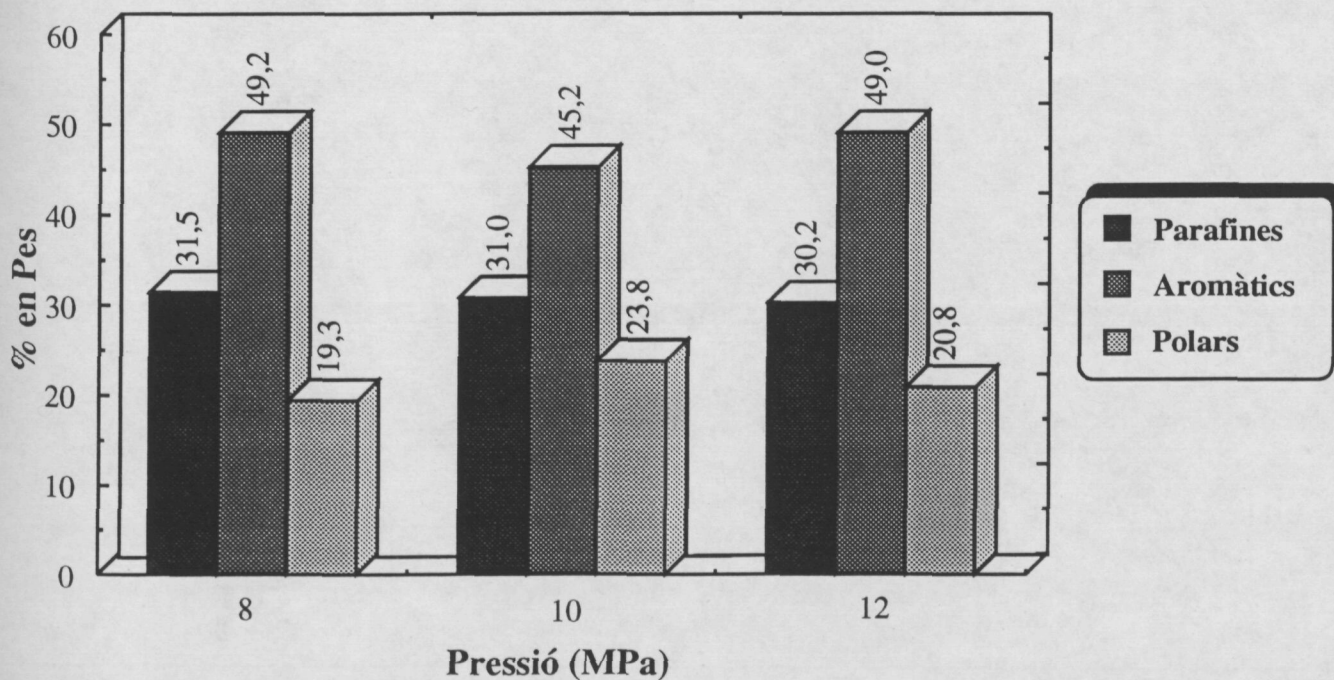


Figura V.59 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre la composició dels olis en el hidroprocessat de residu de buit.
Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

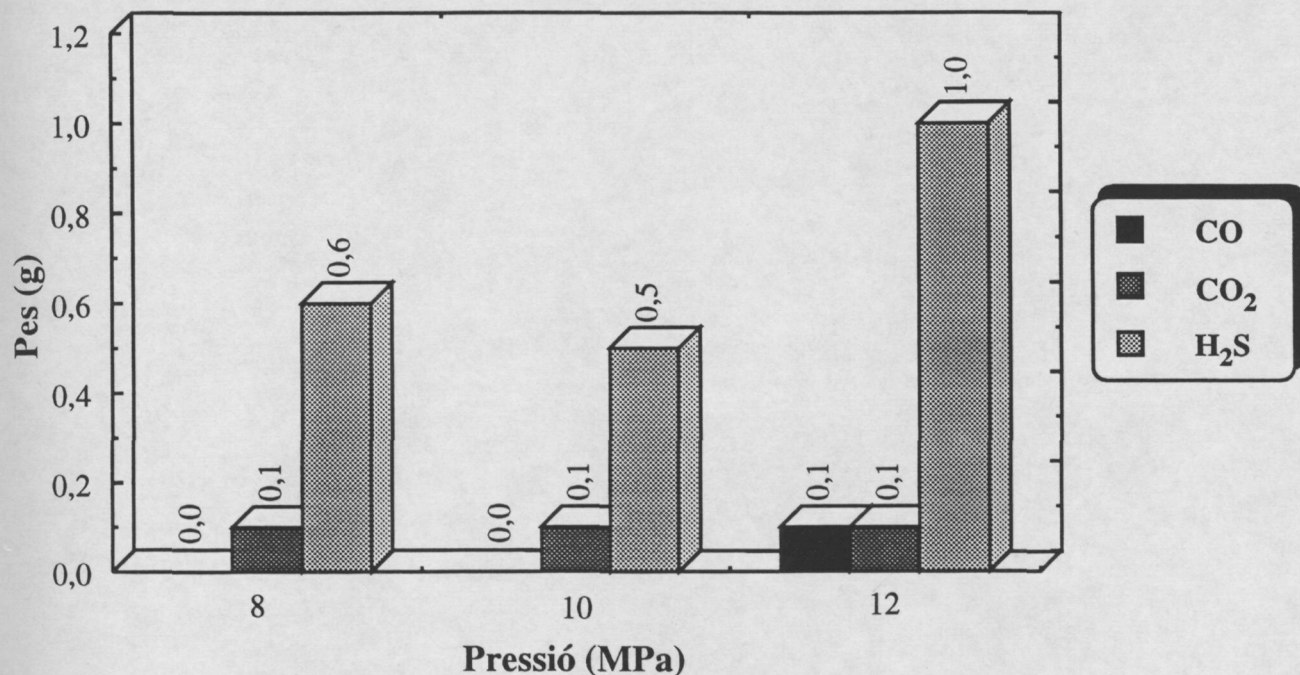


Figura V.60 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre la producció de gasos no hidrocarburs en el hidroprocessat de residu de buit. Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

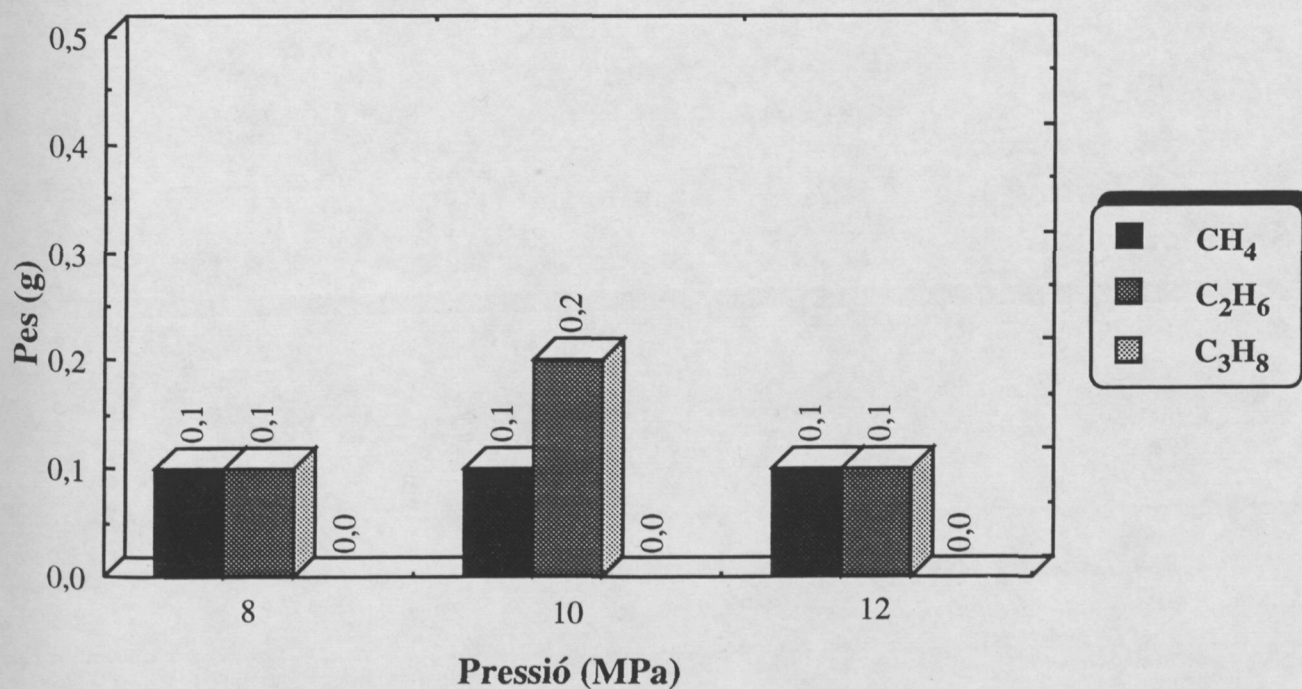


Figura V.61 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre la producció de gasos hidrocarburs en el hidroprocessat de residu de buit. Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

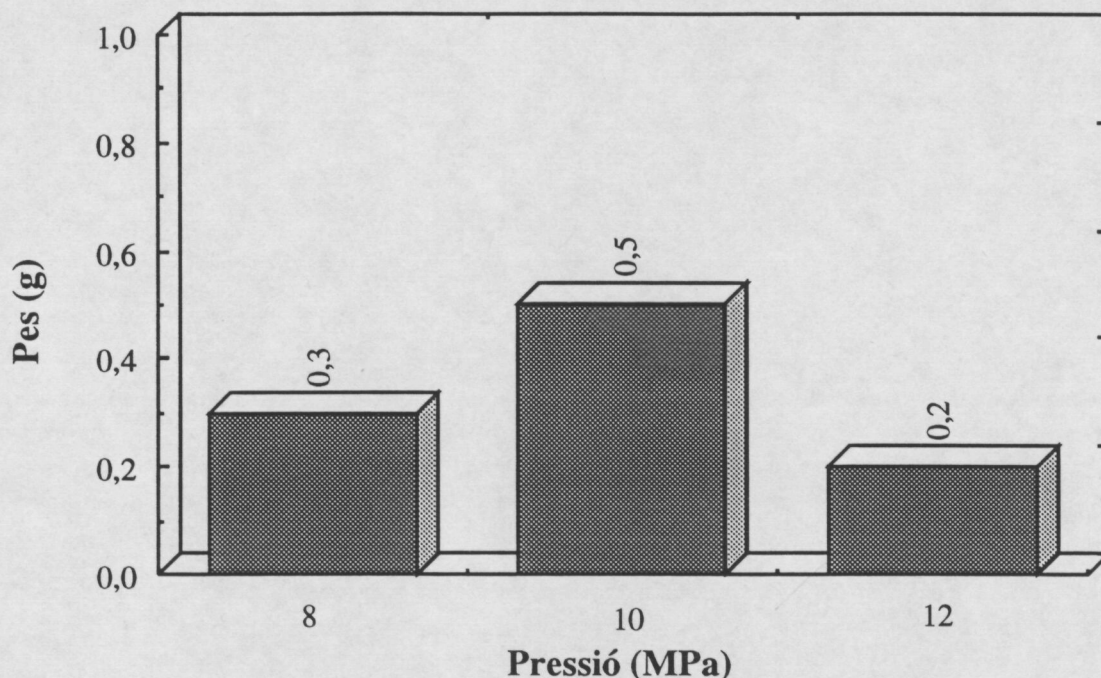


Figura V.62 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre el consum d'hidrogen en el hidroprocessat de residu de buit.
Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

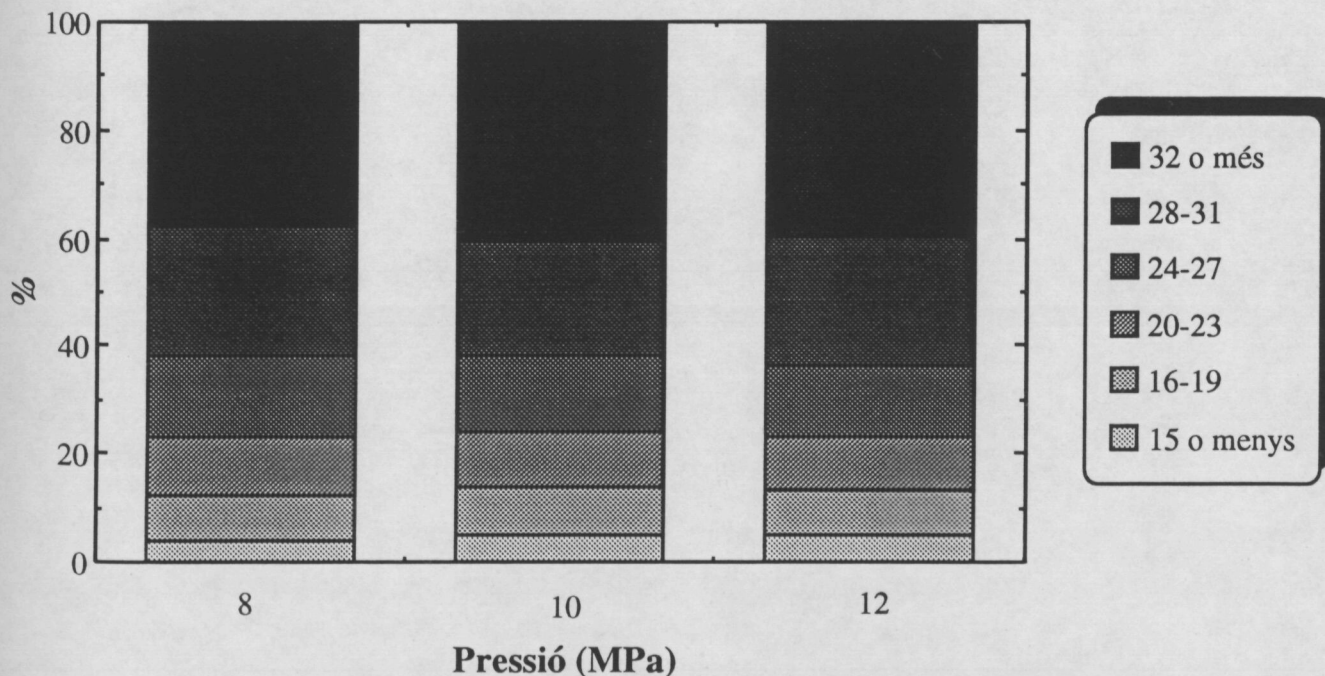


Figura V.63 Influència de la pressió inicial d'hidrogen en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis en el hidroprocessat de residu de buit.
Pressió: 12 MPa, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

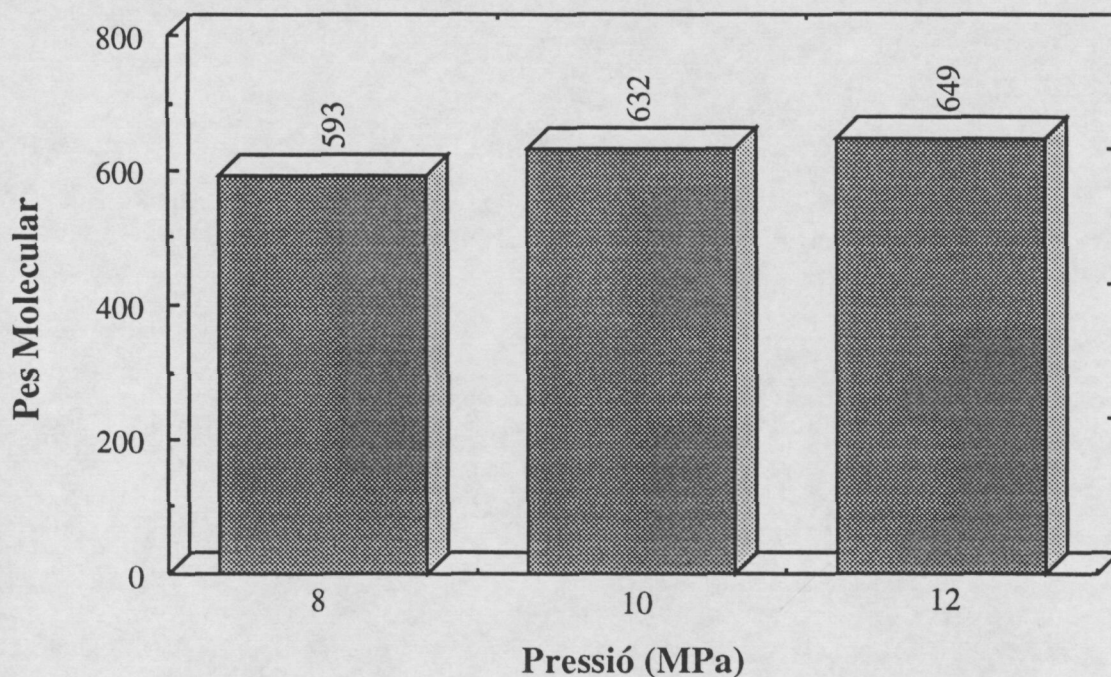


Figura V.64 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre el pes molecular mitjà dels olis en el hidroprocessat de residu de buit.
Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

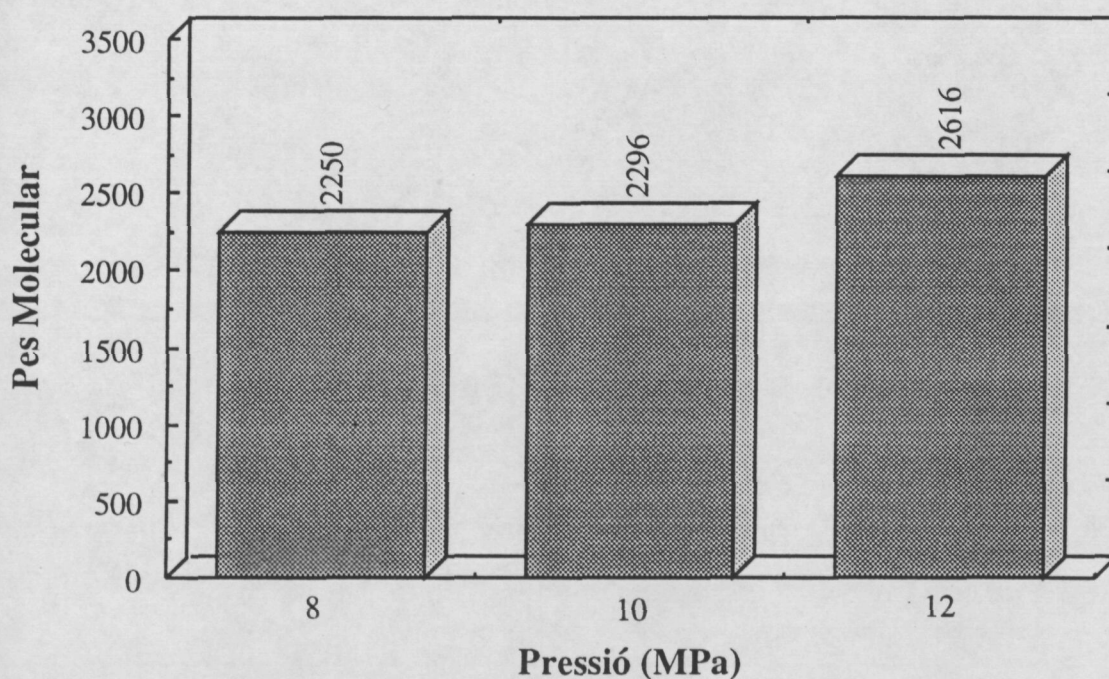


Figura V.65 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens en el hidroprocessat de residu de buit.
Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

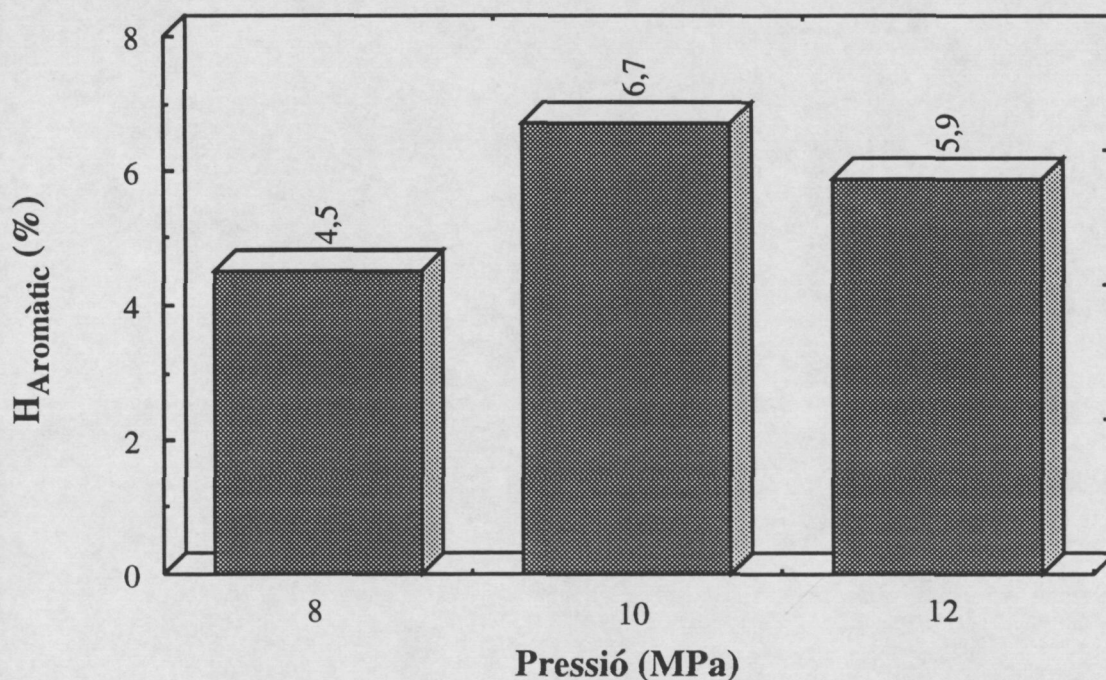


Figura V.66 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis en el hidroprocessat de residu de buit.
Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

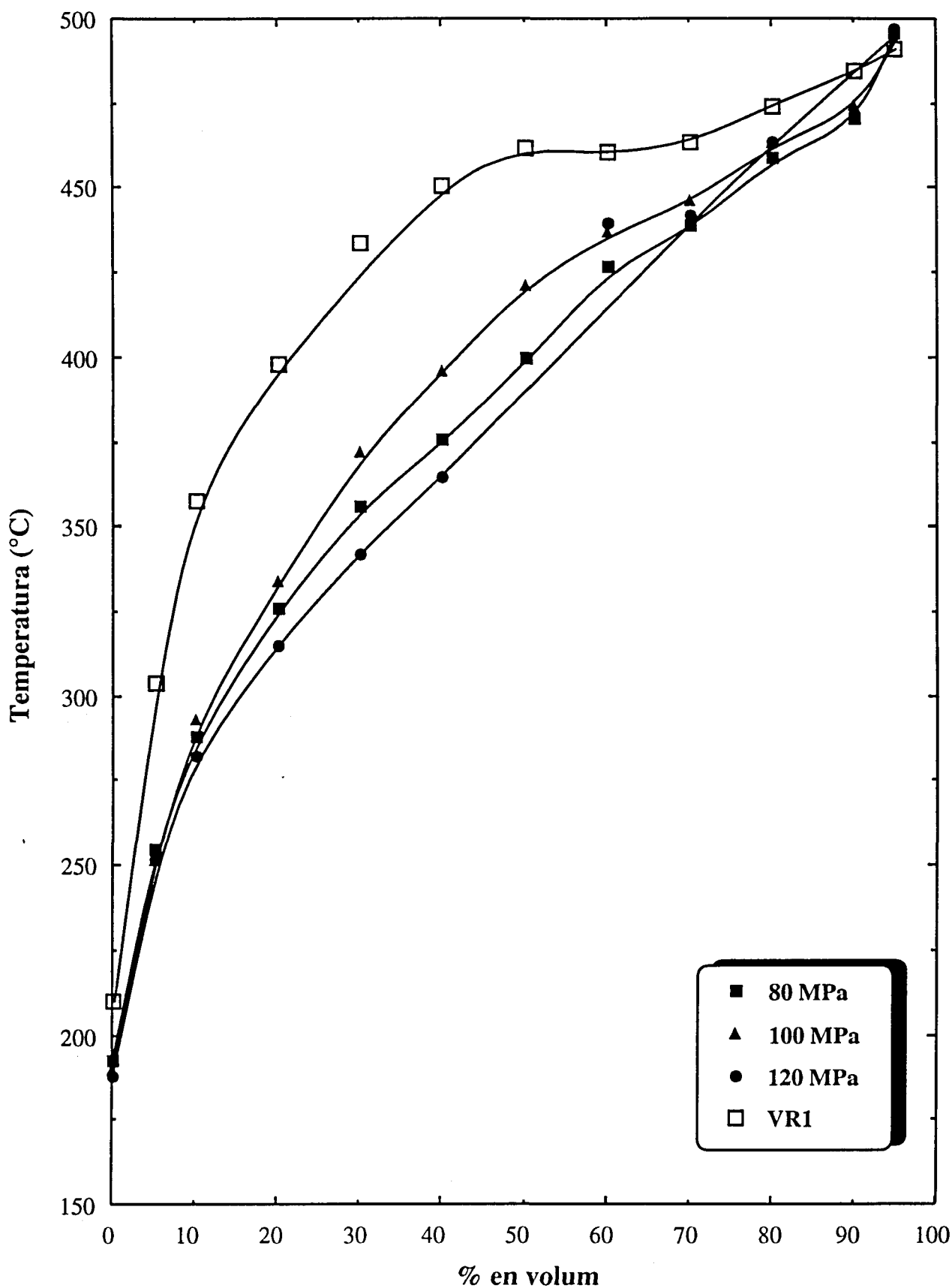


Figura V.67 Efecte de la pressió inicial d'hidrogen sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis en el hidroprocessat de residu de buit. Temperatura: 380°C, Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

*Estudi de variables d'operació
en el coprocessat de lignit
i efecte de la
desmineralització prèvia.*

Memòria presentada per en:
CHRISTOPHE BENGOA
per optar al grau de
Doctor en Ciències Químiques
TARRAGONA, juny de 1993

7. INFLUÈNCIA DEL TEMPS D'ESCALFAMENT I REFREDAMENT EN EL COPROCESSAT.

En un experiment de coprocessat, el temps que s'utilitza per arribar a la temperatura de reacció, per exemple de 380°C que és la temperatura de la majoria dels experiments, és del voltant de trenta minuts. Si s'afegeix el temps de refredament, encara que s'aturin bruscament les reaccions, del voltant de vint minuts, s'obté globalment un valor comparable al temps de reacció real. Durant aquest temps poden succeir moltes reaccions que no es poden conèixer si no és estudiant aquest temps per separat. L'objectiu d'aquest experiment és gaudir del coneixement del que succeix durant el temps de calentament i refredament, amb aquesta finalitat, una vegada assolida la temperatura de reacció es va procedir a refredar el reactor. Les condicions operatives van ser de 380°C de temperatura, 12 MPa de pressió inicial d'hidrogen, utilitzant catalitzador Fe-25. En les Taules V.33 i V.34, es presenten els resultats d'aquest experiment, comparats amb el realitzat en les mateixes condicions però amb una hora de temps de reacció.

El valor obtingut en la conversió de carbó, Figura V.68, és ja relativament elevat, sent la meitat de l'obtingut amb una hora de reacció. El valor es correspon quasi exactament amb el percentatge de matèria volàtil continguda en el carbó, la fracció més reactiva del carbó. La conversió d'olis, Figura V.69, mostra un valor negatiu elevat que es pot justificar per la recombinació dels pocs radicals formats i per la generació de gasos. La producció d'asfaltens és molt superior en aquest cas, provenint segurament tant del residu, on les molècules d'olis s'han recombinat, com del carbó, on els radicals ja formats no s'han pogut estabilitzar per hidrogenació.

La composició dels olis, Figura V.70, mostra un percentatge encara elevat de la fracció aromàtica, demostrant la inexistència de reaccions d'estabilització dels radicals. Però el valor obtingut és similar als valors del hidroprocessat, mostrant, que el residu durant el temps d'escalfament ja ha perdut una gran part de les seves molècules aromàtiques que, en aquest cas, no s'han transformat en parafines. Aquesta fracció s'ha transformat parcialment en polar, que té un augment de quasi el 10% del seu valor.

La producció de gasos és molt inferior degut a que no hi ha hagut temps de produir-se reaccions importants de craqueig. L'observació dels valors

dels gasos no hidrocarburs, Figura V.71, posa de manifest que el sulfur d'hidrogen, gas majoritari, es forma des de l'inici del coprocessat. Els valors d'òxids de carboni són molt inferiors als obtinguts amb una hora de temps de reacció i mostren que l'eliminació de l'oxigen és possible que es fassi via líquida, formant prèviament compostos polars. La producció de gasos hidrocarburs, Figura V.72, és quasi nula i mostra que la producció es fa acumulativament al llarg de tot el temps de reacció.

El consum d'hidrogen, Figura V.73, tal com era previsible veient les conversions assolides, sofreix un descens important. A més, la major part de l'hidrogen s'inverteix en la producció de sulfur d'hidrogen. Aquesta baixa hidrogenació dels productes queda reflectida en la longitud de les cadenes parafíniques representades en la Figura V.74. En aquesta figura es demostra que durant els temps destinats a l'escalfament i refredament de la mescla reactiva no es modifiquen apreciablement les característiques de les parafines originals. El pes molecular mitjà dels olis, Figura V.75, sofreix una augment d'unes 150 unitats respecte al coprocessat i una disminució del voltant de 250 respecte als olis originals del residu. Això indica que el residu és bastant reactiu i es produeixen reaccions ja a baixes temperatures i ens els primers instants del coprocessat. D'altra banda, aquests resultats són similars als observats en el hidroprocessat del residu, cosa que confirma la ineficàcia de l'hidroprocessat del residu en les condicions en que s'ha dut a terme en aquest treball. En el pes molecular mitjà dels asfaltens s'observa el mateix comportament, Figura V.76, ja que els valors són similars als de l'hidroprocessat.

El percentatge d'hidrogens aromàtics de la fracció aromàtica dels olis, Figura V.77, és més baix que l'observat després d'una hora de reacció, malgrat existir una proporció més gran de compostos aromàtics. En conseqüència, aquests compostos aromàtics no han sofert encara reaccions de trencament de les estructures alifàtiques laterals. En canvi, el percentatge d'hidrogen aromàtic disminueix respecte al present en els olis originals del residu, la qual cosa es pot explicar per una hidrogenació de les cadenes insaturades laterals i/o també per una condensació dels compostos més aromàtics amb formació d'asfaltens. L'observació de les corbes ASTM D-1160, Figura V.78, mostra clarament l'efecte del temps mort sobre els olis. La disminució de les temperatures d'ebullició dels olis és significativa però es fa molt més evident en la corba obtinguda després d'una hora de reacció. Finalment, les anàlisis elementals tant dels olis, Taula V.35, com dels asfaltens, Taula V.36, mostren una lleugera

disminució del percentatge de sofre, d'acord amb la baixa producció de sulfur d'hidrogen obtinguda, però, evidentment, menor que l'assolida després d'una hora de reacció.

En conclusió, la conversió de carbó assolida correspon al valor de la matèria volàtil continguda en el lignit, fracció que ja de per sí és la més reactiva. D'altra banda, s'observa una disminució important de la fracció d'olis i, conseqüentment, un augment de la d'asfaltens, la qual cosa indica que es formen asfaltens tant a partir del carbó com dels olis originals del residu. En conjunt, hi ha una lleugera millora global de la qualitat dels productes, molt inferior a la obtinguda després del temps normal de reacció.

Taula V.33 Distribució de productes per al coprocessat de lignit i residu de buit durant el procés de reacció.

Catalitzador: Fe-25
Pressió: 12 MPa

Temperatura: 380°C
Residu: VR1

Temps de reacció		AR ^(a)	sense temps de reacció	Amb 1 hora de temps de reacció
X_{Carbó}	(%)	---	30.3	59.6
IOM	(g)	5.1	3.3	2.1
Asfaltens	(g)	6.9	9.5	6.9
Olis	(g)	38.1	35.9	38.4
Gasos ^(b)	(g)	---	1.6	3.2
Total prod.	(g)	50.1	50.3	50.6
X_{Olis}	(%)	---	-19.0	1.8
Consum H₂	(g)	---	0.2	0.5

(a) Abans de la reacció.

(b) No s'inclou l'H₂

Taula V.34 Composició dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit durant el procés de reacció.

Catalitzador: Fe-25
Pressió: 12 MPa

Temperatura: 380°C
Residu: VR1

Temps de reacció		AR ^(a)	sense temps de reacció	Amb 1 hora de temps de reacció
Parafines	(% en pes)	29.7	26.9	34.0
Aromàtics	(% en pes)	56.9	49.3	44.2
Polars	(% en pes)	14.4	23.8	21.8

(a) Abans de la reacció.

Taula V.35 Anàlisi elemental dels olis resultants del coprocessat de lignit i residu de buit durant el procés de reacció.

		Catalitzador: Fe-25		Temperatura: 380°C	
		Pressió: 12 MPa		Residu: VR1	
Temps de reacció		VR1	sense temps de reacció	Amb 1 hora de temps de reacció	
Carboni	(%)	85.8	84.2	84.2	
Hidrogen	(%)	10.9	10.9	11.2	
Nitrogen	(%)	0.5	0.4	0.5	
Sofre	(%)	2.7	2.5	2.3	

Taula V.36 Anàlisi elemental dels asfaltens resultants del coprocessat de lignit i residu de buit durant el procés de reacció.

		Catalitzador: Fe-25		Temperatura: 380°C	
		Pressió: 12 MPa		Residu: VR1	
Temps de reacció		VR1	sense temps de reacció	Amb 1 hora de temps de reacció	
Carboni	(%)	84.3	84.8	80.9	
Hidrogen	(%)	7.5	7.1	5.6	
Nitrogen	(%)	1.5	1.6	2.0	
Sofre	(%)	5.7	5.8	4.8	

Taula V.37 Anàlisi elemental del residu resultant del coprocessat de lignit i residu de buit durant el procés de reacció.

Catalitzador: Fe-25
Pressió: 12 MPa

Temperatura: 380°C
Residu: VR1

Temps de reacció		sense temps de reacció	Amb 1 hora de temps de reacció
Carboni	(%)	27.8	21.9
Hidrogen	(%)	2.0	1.5
Nitrogen	(%)	0.9	0.7
Sofre	(%)	4.4	4.6

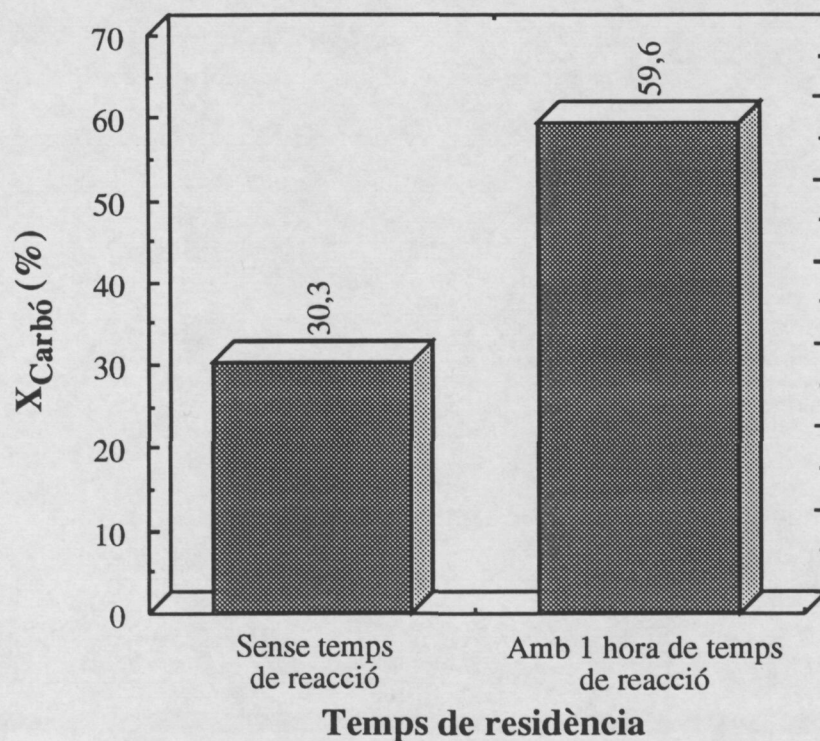


Figura V.68 Efecte del temps de residència sobre la conversió del lignit.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

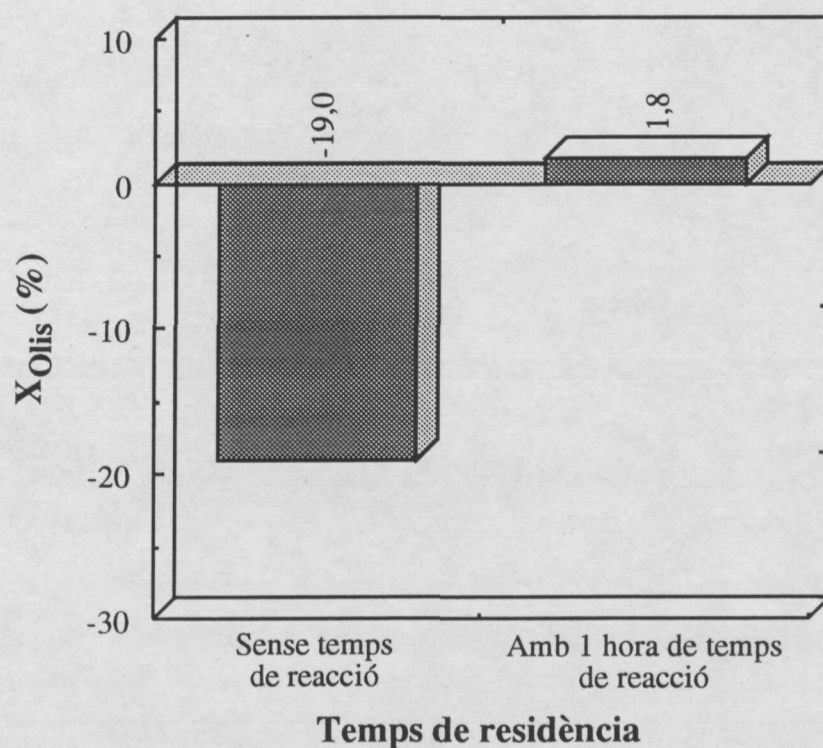


Figura V.69 Efecte del temps de residència sobre la conversió en olis

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

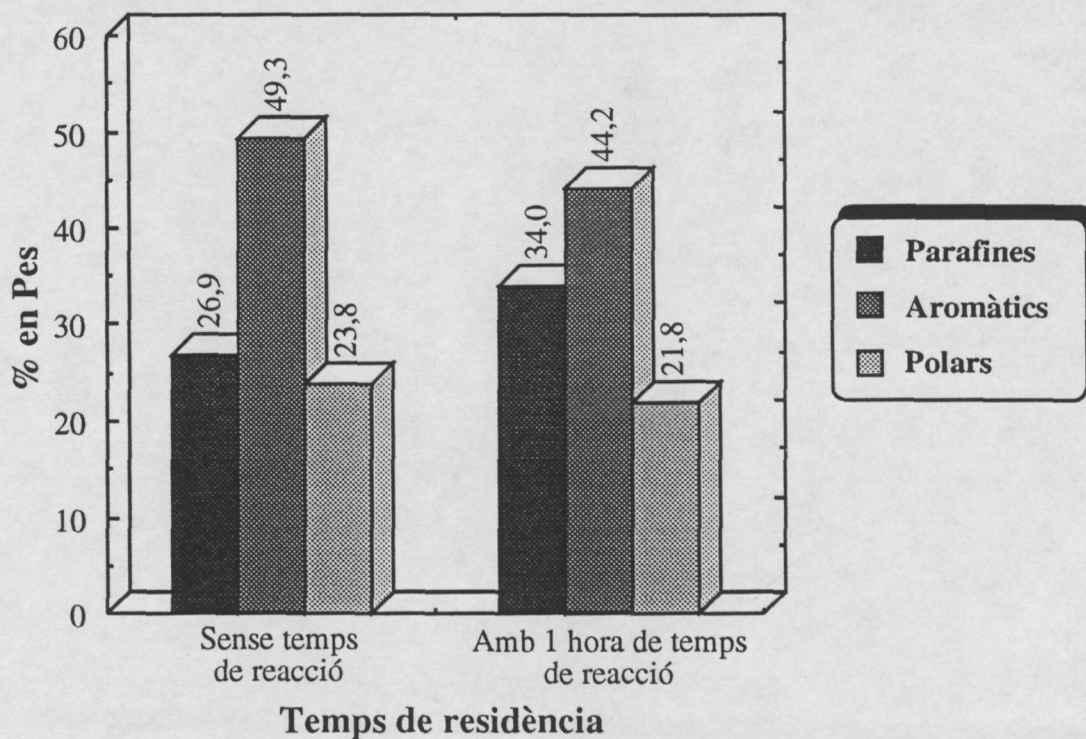


Figura V.70 Efecte del temps de residència sobre la composició dels olis.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

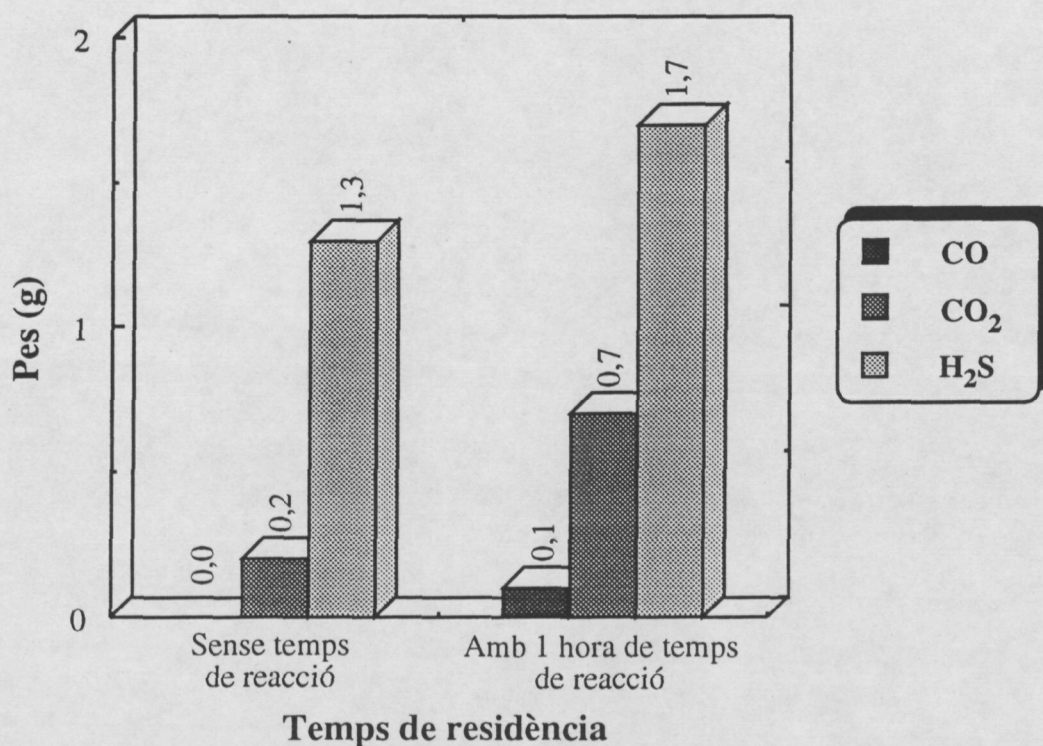


Figura V.71 Efecte del temps de residència sobre la producció de gasos no hidrocarburs.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

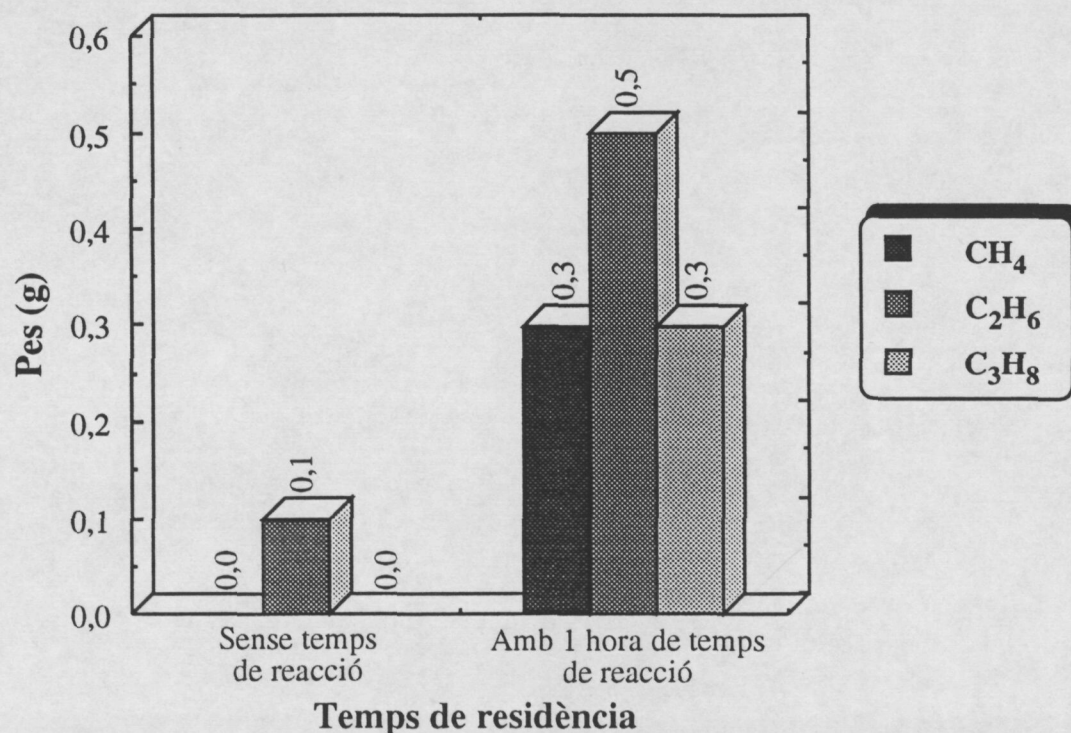


Figura V.72 Efecte del temps de residència sobre la producció de gasos hidrocarburs.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

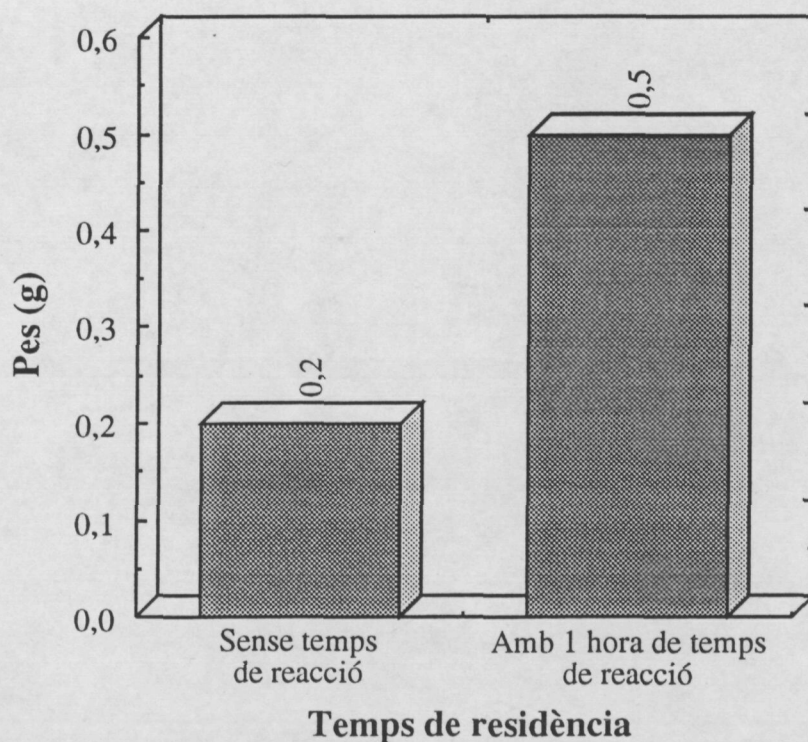


Figura V.73 Efecte del temps de residència sobre el consum d'hidrogen.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

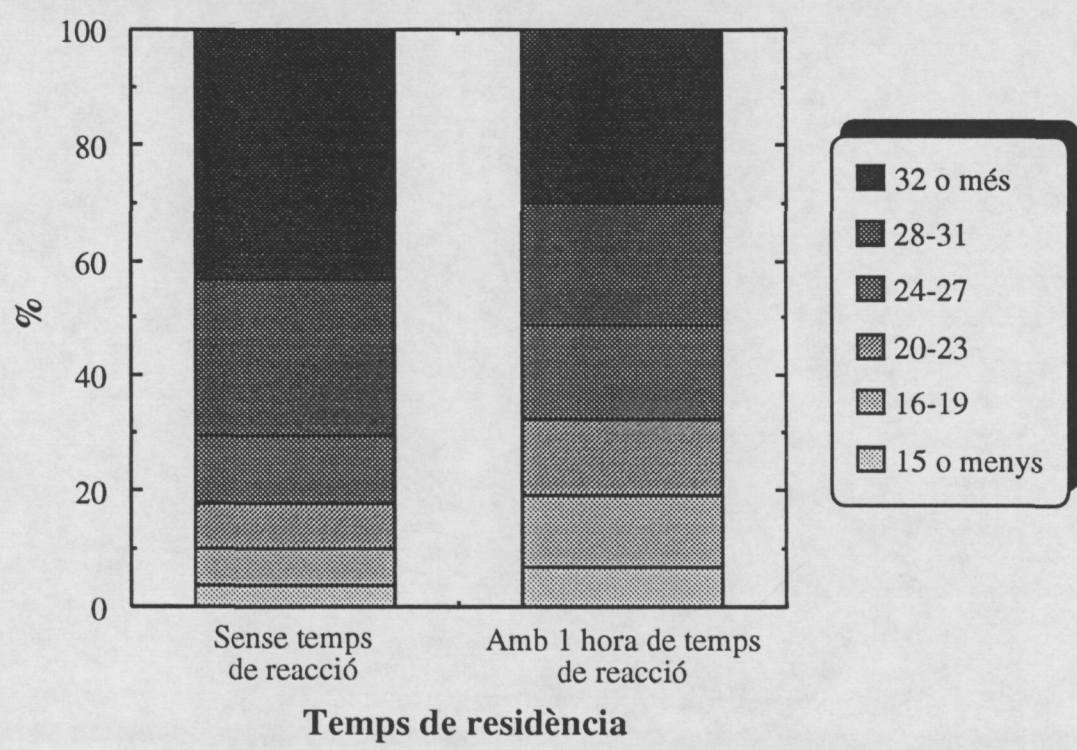


Figura V.74 Efecte del temps de residència en la longitud de les cadenes parafíniques dels olis.
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
 Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

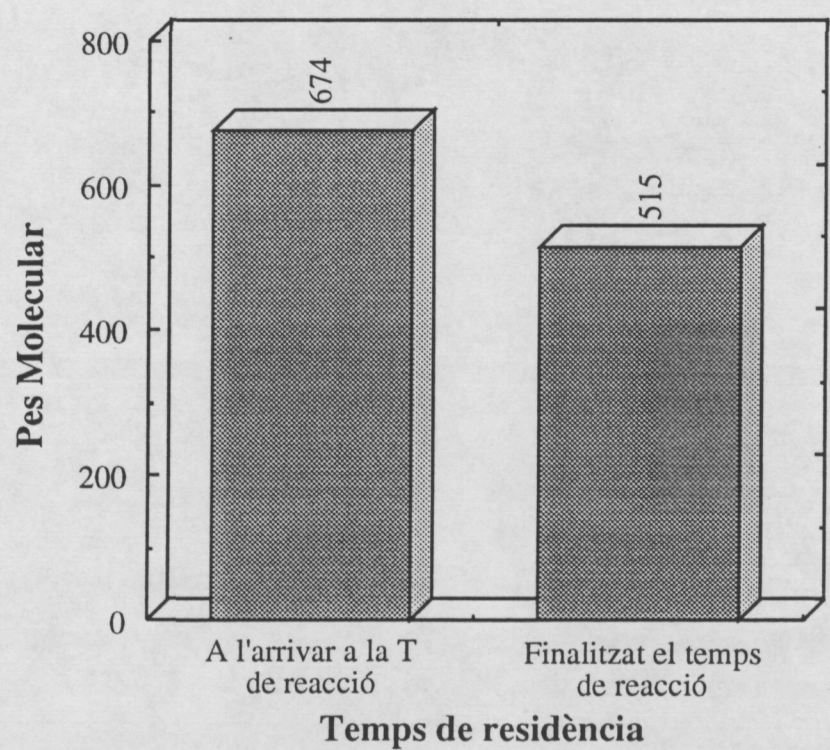


Figura V.75 Efecte del temps de residència sobre el pes molecular mitjà dels olis.
 Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
 Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

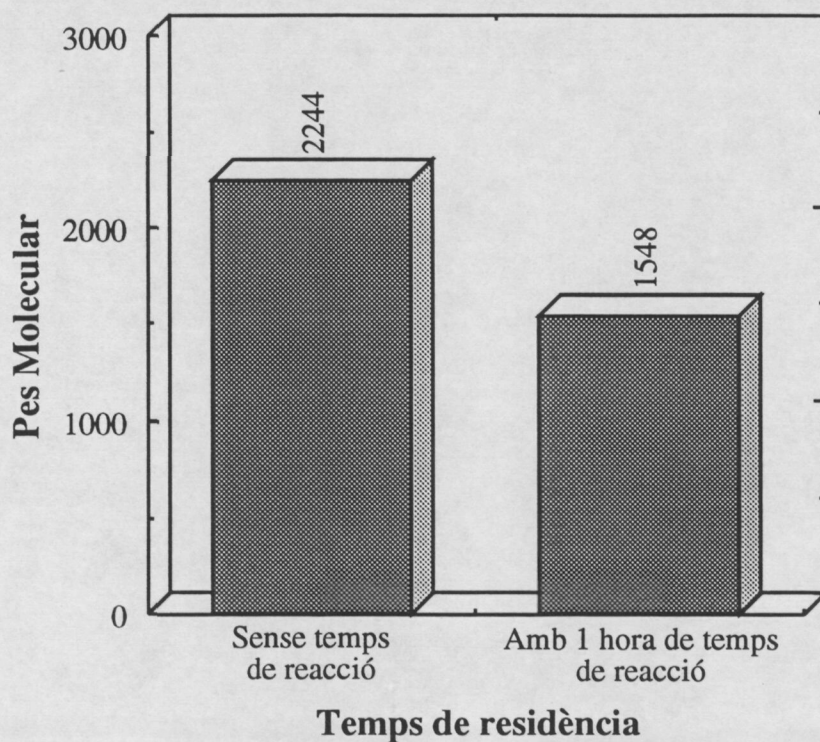


Figura V.76 Efecte del temps de residència sobre el pes molecular mitjà dels asfaltens.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

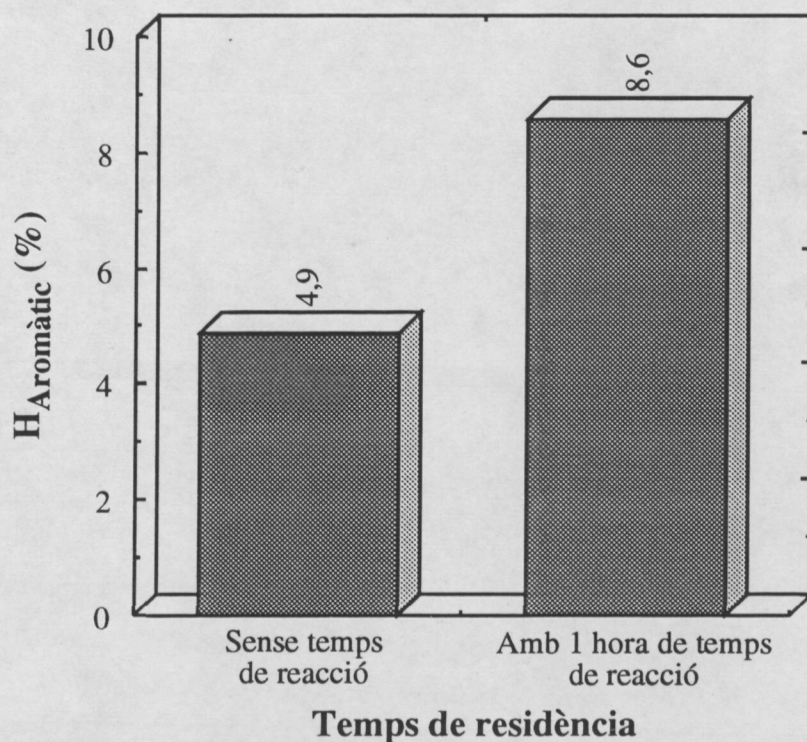


Figura V.77 Efecte del temps de residència sobre el percentatge d'H aromàtic en la fracció aromàtica dels olis.

Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

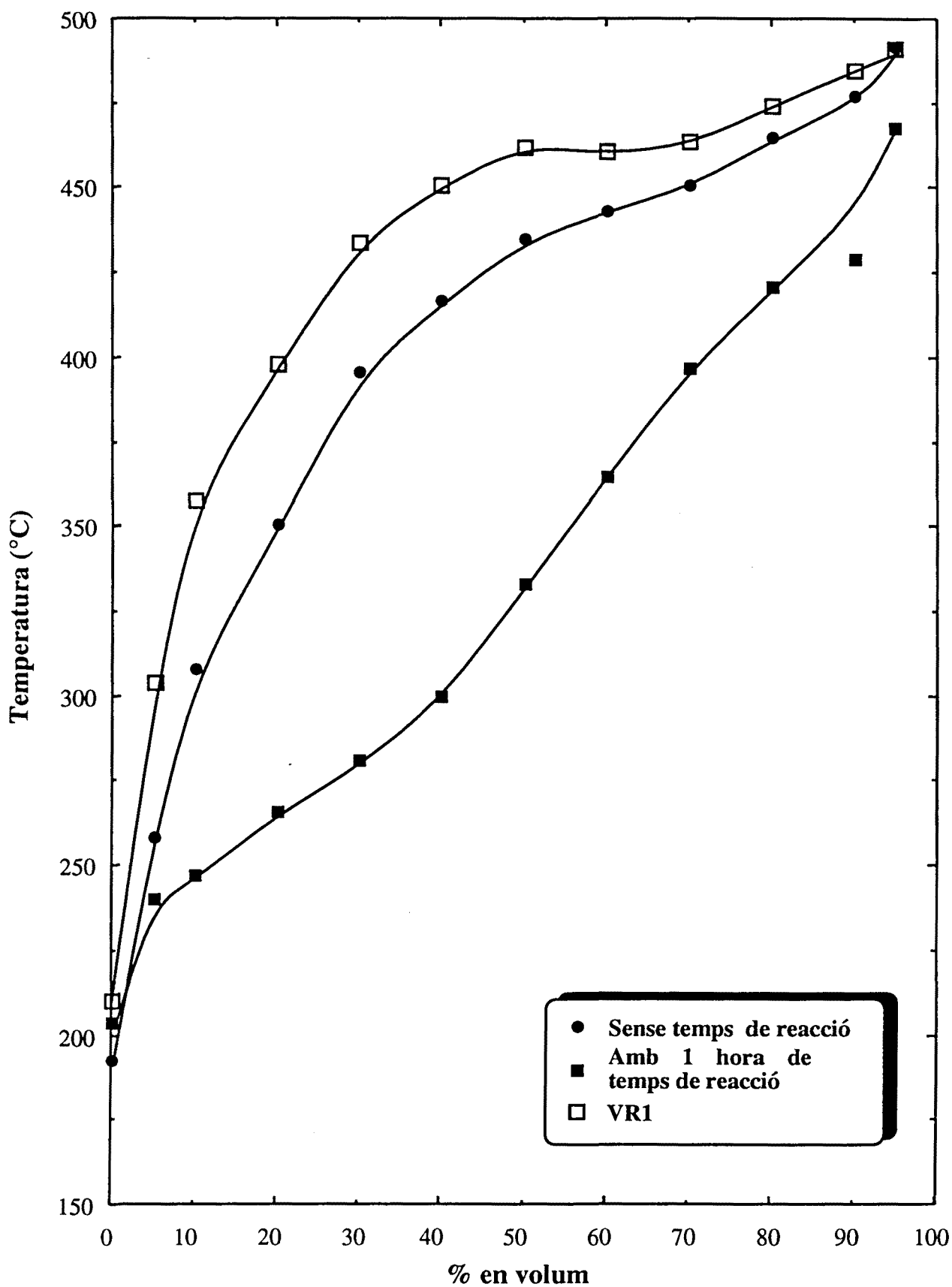


Figura V.78 Efecte del temps de residència sobre les corbes ASTM D-1160 per a la fracció d'olis.
Temperatura: 380°C, Pressió: 12 MPa
Catalitzador: Fe-25, Residu: VR1

CAPÍTOL VI CONCLUSIONS.

Les conclusions generals més importants que es poden extreure d'aquest treball d'investigació són les següents:

1. Entre totes les variables estudiades, les que més afecten al rendiment del coprocessat són la temperatura, i amb menor mesura, la pressió parcial d'hidrogen. El tipus de catalitzador resta relegat a un pla de menor importància en el cas del lignit sense desmineralitzar. En el lignit desmineralitzat, l'efecte tant del tipus de catalitzador, com del tipus de residu emprat afecten molt directament als resultats obtinguts.
2. Un augment de la pressió parcial d'hidrogen és beneficiós ja que augmenta tant el valor de la conversió de carbó com de la conversió en olis a temperatura properes del màxim de conversió de carbó, però no impedeix la disminució d'aquestes conversions a partir de certa temperatura. D'altra banda no hi han variacions importants del consum d'hidrogen entre les diferents pressions i sí una disminució de la producció de gasos hidrocarburs, indicant que els productes són de millor qualitat a elevades pressions.
3. En augmentar la pressió parcial d'hidrogen provoca l'eliminació progressiva de la fracció aromàtica dels olis, responsable de l'estabilització dels radicals produïts per fragmentació tèrmica del carbó, la qual cosa provoca una disminució de la temperatura a la que s'obté la màxima conversió. Així doncs, mentre que s'obtenia a 410°C, per a una càrrega normal i 8 MPa, i a 400°C, per a una càrrega del 75% i 8 MPa, (dades obtingudes en anteriors treballs, Font (1991) Tesi Doctoral U.B.), aquí s'ha obtingut a 380°C, amb càrregues del 75% i pressions de 10 i 12 MPa, observant-se doncs una disminució de 20°C en la temperatura de màxima conversió. En general, un augment de la pressió de 8 a 10 MPa ha suposat millores, tant en la quantitat com en la qualitat dels productes, però, pel contrari, en augmentar de 10 a 12 MPa, el cost suplementari d'hidrogen no està justificat per les millores obtingudes.

4. No s'ha observat cap tendència clara quant l'efecte del catalitzador sobre la conversió, indicant així que hi ha probablement interferència entre la matèria mineral del carbó i els catalitzadors suportats. Aquest fet és confirmat per l'alt valor de conversió de carbó que s'obté en el coprocessat sense catalitzador, que es justifica per l'alt contingut de cendres del lignit emprat.

5. Els catalitzadors comercials s'han mostrat més eficaços, però, els olis obtinguts són gairebé de la mateixa qualitat que els obtinguts amb els altres catalitzadors. Respecte a les característiques finals dels productes, no s'han observat grans diferències, que es puguin atribuir als catalitzadors. Cal destacar que els catalitzadors comercials tenen una major eficàcia en l'eliminació de sofre, degut a la presència del molibdè.

6. La desmineralització del lignit permet eliminar una gran part de la matèria mineral present en el lignit, eliminant les interferències que pot produir en l'acció dels catalitzadors, però aquesta desmineralització ha provocat una fragmentació de l'estructura interna del carbó modificant així l'efecte dels catalitzadors.

7. Amb carbó desmineralitzat, els catalitzadors comercials, Co-Mo i Ni-Mo, i el Fe-Mo presenten conversions de carbó i en olis més elevades que les corresponents a carbó sense desmineralitzar. En canvi amb els catalitzadors de ferro, no s'han obtingut conversions tan altes, malgrat que l'elevat percentatge d'aromàtics present en la fracció d'olis fa suposar que encara no s'ha assolit el màxim de conversió possible.

8. La desmineralització del carbó ha permès, en tots els casos, obtenir conversions en olis més elevades. La més gran producció d'olis s'acompanya d'una millora de la qualitat d'aquests, però la utilització de catalitzadors comercials no provoca una millora addicional dels olis. Un altre punt destacable és la baixa producció de gasos assolida, sempre desitjable, que, permet una utilització més eficaç de l'hidrogen. Finalment, cal resaltar la gran eliminació de sofre produïda amb catalitzador Ni-Mo que, òbviament, es tradueix en una elevada producció de sulfur d'hidrogen.

9. La utilització d'un residu VR2, amb una fracció aromàtica poc elevada i una proporció d'asfaltens molt baixa, no proporciona resultats finals satisfactoris. Els valors de la conversió en olis són, igualment, insatisfactoris, i de la seva qualitat solament es pot dir que reflecteixen les característiques originals del residu que, en general, són pitjors que les del residu VR1. Això demostra la importància dels compostos aromàtics en el transport de l'hidrogen fins als radicals formats.

10. La influència de la pressió en l'hidroprocessat de residu de buit no és molt important, si més no, a les condicions assatjades. En general tots els productes estan més hidrogenats que els inicials, sobretot els olis, malgrat que s'hauria d'analitzar si la pèrdua de quantitat degut a la formació d'asfaltens està compensada per l'augment de la qualitat. De totes formes, queda clara l'existència d'un efecte sinèrgic entre el carbó i el residu, en comparar els resultats obtinguts en l'hidrotractament i el coprocessat.

11. La conversió de carbó assolida durant el temps d'escalfament i de refredament del coprocessat correspon quasi exactament al valor de la matèria volàtil continguda en el lignit, fracció que ja de per sí és la més reactiva. D'altra banda, s'observa una disminució important de la fracció d'olis i, conseqüentment, un fort augment de la d'asfaltens que es pot explicar per la formació d'asfaltens tant a partir de la matèria volàtil del carbó com per reaccions de recombinació dels olis del residu original. En conjunt, hi ha una lleugera millora global de la qualitat dels productes, molt inferior a la obtinguda després del temps normal de reacció.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI DE VARIABLES D'OPERACIÓ EN EL COPROCESSAT DE LIGNIT I EFECTE DE LA DESMINERALITZACIÓ PRÈVIA

Christophe Bengoa

DL:T-1562-2009/ISBN: 978-84-692-4522-4