

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 747**

51 Int. Cl.:

B01J 21/02 (2006.01)

C01F 7/06 (2006.01)

C01F 7/16 (2006.01)

C01G 49/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2011 PCT/EP2011/051223**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11092292**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2011 E 11702431 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2528682**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un catalizador para craquear compuestos carbonados orgánicos**

30 Prioridad:

29.01.2010 EP 10152135

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

13.12.2018

73 Titular/es:

**KRAUSE-RÖHM-SYSTEME AG (100.0%)
Balanstraße 57
81541 München, DE**

72 Inventor/es:

KRAUSE, EBERHARD

74 Agente/Representante:

VÁZQUEZ FERNÁNDEZ-VILLA, Concepción

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 693 747 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un catalizador para craquear compuestos carbonados orgánicos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un catalizador para craquear compuestos carbonados orgánicos, a un catalizador para craquear compuestos carbonados orgánicos así como a un procedimiento para craquear al menos un compuesto carbonado orgánico por medio de un catalizador de este tipo.

10 En el procesamiento de petróleo se fraccionan hidrocarburos de longitud de cadena más larga con ayuda de catalizadores para dar hidrocarburos de longitud de cadena más corta. Esto es necesario, dado que se requieren más hidrocarburos de cadena corta, que los contenidos en el petróleo. Lo mismo es aplicable para el craqueo de hidrocarburos de cadena más larga, tal como aparecen por ejemplo en la biomasa. La composición del petróleo puede ser muy diferente según la procedencia y comprende los más diversos hidrocarburos sustituidos y no sustituidos, tales como por ejemplo alcanos, cicloalcanos, compuestos aromáticos, ácidos nafténicos, fenoles, resinas, aldehidos y compuestos de azufre orgánicos. Por el contrario, la biomasa comprende esencialmente hidratos de carbono complejos, tales como celulosa, almidón, lignina, lignocelulosa o hemicelulosa así como grasas y proteínas. A este respecto, los procedimientos de craqueo catalíticos ofrecen diferentes ventajas con respecto a los procedimientos térmicos, dado que requieren habitualmente temperaturas menores o presiones menores y transcurren con una mayor velocidad de reacción.

20 De gran interés para la industria química son también los hidrocarburos insaturados de cadena corta, tales como eteno y propeno, dado que se requieren para la producción de plásticos. A este respecto, estos alquenos de cadena corta pueden obtenerse no solo a partir de aceite ligero y pesado, sino también a partir de alcanos correspondientes, tales como etano, propano o butano.

25 Del documento DE 10 2007 058 394 A1 puede extraerse un procedimiento para la producción de combustibles a partir de biomásas. Como catalizadores heterogéneos están previstas diferentes zeolitas y metales del grupo Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os, Cu, Zn, Mo y W.

30 En los catalizadores conocidos debe considerarse desventajosa la circunstancia de que estos son comparativamente caros y se contaminan y desactivan rápido especialmente a bajas temperaturas hasta aproximadamente 450°C mediante la formación de alquitrán.

35 Por el documento US 2922893 A se conoce un procedimiento, en el que se mezcla lodo rojo con una sal alcalinotérrica, se calienta a presión atmosférica hasta una temperatura de entre 50°C y 100°C o en el autoclave hasta una temperatura de entre 100°C y 240°C y a continuación se separa en una fase sólida y una líquida, para liberar sales de metal alcalino unidas, en particular NaOH.

40 Del documento US 3 776 717 A puede extraerse un procedimiento, en el que se mezcla lodo rojo en presencia de ácido húmico o derivados del ácido húmico con cal y se calienta hasta temperaturas de entre 80°C y 100°C.

45 Por la publicación WHITTINGTON B I: "The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process" (HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, tomo 43, n.º 1, 1 de noviembre de 1996, páginas 13-35) se conocen diferentes procedimientos, en los que se mezcla lodo rojo con cal y se calienta. Para aumentar la eficacia de la cal añadida se recomiendan temperaturas lo más altas posible y tiempos de reacción lo más largos posible.

50 La publicación YANIK J ET AL: "Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst" (INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, tomo 33, n.º 17, 1 de septiembre de 2008, páginas 4520-4526) aborda la conversión de biomasa con lodo rojo sin tratar.

55 La publicación SUSHIL S ET AL: "Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review" (APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, tomo 81, n.º 1-2, 30 de mayo de 2008, páginas 64-77) da a conocer usos de lodo rojo como catalizador en diferentes tipos de reacción.

La publicación KLOPRIES B ET AL: "Catalytic hydroliquefaction of biomass with red mud and CoO-MoO₃ catalysts" (FUEL, IPC SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS, GUILDFORD, tomo 69, n.º 4, 1 de abril de 1990, páginas 448-455) aborda la licuefacción de biomasa con ayuda de lodo rojo o catalizadores de CoO-MoO₃.

60 Por tanto, existe la necesidad de catalizadores, que sea adecuados también como catalizadores de un solo uso o desechables económicos para denominadas "conversiones catalíticas de un solo pase" y con los que puedan craquearse de manera más económica compuestos carbonados orgánicos.

65 El objetivo se alcanza según la invención mediante un procedimiento según la reivindicación 1 para la producción de un catalizador para craquear compuestos carbonados orgánicos así como mediante un procedimiento según la reivindicación 7 para craquear al menos un compuesto carbonado orgánico por medio de un catalizador de este tipo.

En un procedimiento según la invención para la producción de un catalizador para craquear compuestos carbonados orgánicos se realizan al menos las etapas a) producir una suspensión acuosa, que comprende lodo rojo y al menos una sal de calcio, ajustándose un valor de pH de la suspensión a al menos 10, una relación en peso entre el lodo rojo y agua a un valor de entre 0,8 y 1,2, una relación en peso entre la sal de calcio y el lodo rojo a un valor de al menos 0,15, una relación molar entre calcio y aluminio a un valor de entre 1,6 y 2,0, b) calentar la suspensión entre 10 minutos y 6 horas hasta una temperatura de entre 40°C y 49°C y c) separar al menos una parte predominante de una fase acuosa de una mezcla de productos sólida, generada en la etapa b), comprendiendo la mezcla de productos sólida el catalizador. De esta manera se obtiene un catalizador, que es adecuado como catalizador desechable económico también para denominadas "conversiones catalíticas de un solo pase" y con el que pueden craquearse de manera más económica compuestos carbonados orgánicos.

En la producción de aluminio según el procedimiento de Bayer se disuelve con ayuda de sosa cáustica Al_2O_3 de bauxita triturada de manera fina. A partir de la disolución de aluminato de sodio obtenida este respecto precipita tras la siembra de gérmenes de cristalización $Al(OH)_3$ puro (gibbsite), a partir del cual se obtiene finalmente mediante electrólisis aluminio metálico. Queda una mezcla, que se compone desde el punto de vista químico principalmente de óxidos o hidróxidos de hierro, óxidos de titanio, restos de óxido de aluminio, arena de cuarzo, óxido de calcio, óxido de sodio y sosa cáustica residual. Debido a su color rojo provocado por el óxido de hierro(III), este residuo se denomina lodo rojo (o "red mud").

Por cada tonelada de aluminio producida se producen según la calidad de la bauxita usada de 1 a 1,5 toneladas de lodo rojo como acompañante inevitable. Por tanto, cada año se generan varios millones de toneladas de lodo rojo, que junto con los desechos de lodo rojo ya existentes representan un serio problema medioambiental y de eliminación. El problema principal es la alta alcalinidad del lodo rojo debida a su contenido en sosa cáustica, que presenta habitualmente valores de pH de entre 11 y 14. Además, los iones aluminio que actúan de manera tóxica representan junto con los compuestos de hierro un gran peligro para las aguas subterráneas y dificultan un almacenamiento respetuoso con el medio ambiente.

Por tanto, la eliminación del lodo rojo tiene lugar esencialmente mediante el almacenamiento en vertederos sellados. La sosa cáustica que sale por la base del vertedero se acumula y se devuelve al proceso Bayer. Sin embargo, esta forma de almacenamiento es cara y compleja, dado que se requieren grandes superficies e instalaciones de vertedero y se producen costes elevados para el transporte del lodo rojo. Además, los costes a largo plazo que se generan mediante el emplazamiento en vertedero solo pueden calcularse difícilmente y representan un problema económico adicional. Actualmente existen vertederos con aproximadamente 1,5 mil millones de toneladas de lodo rojo. A estas se le suman anualmente aproximadamente 50 millones de toneladas de lodo rojo.

Por consiguiente, los costes de emplazamiento en vertedero pueden reducirse considerablemente, dado que el lodo rojo considerado hasta la fecha como producto de desecho puede transformarse con ayuda de la invención en un catalizador útil y usarse en el marco de procedimientos de craqueo para la obtención de materiales reciclables.

A este respecto, como sal de calcio se usa preferiblemente un óxido de calcio y/o un hidróxido de calcio, prefiriéndose especialmente cal calcinada, cal blanca y/o cal muerta. Básicamente, en el marco del procedimiento según la invención pueden usarse todas las sales de calcio, posibilitando las sales de calcio solubles en agua por regla general mejores rendimientos. Como sales de calcio solubles en agua se tienen en cuenta por ejemplo: acetato de calcio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, nitrato de calcio, fosfato de calcio o sus hidratos, cloruro de calcio, sulfato de calcio, lactato de calcio, malato de calcio, citrato de calcio y/o nitrato de calcio. Como sales de calcio insolubles o difícilmente solubles en agua se entienden en el marco de la invención aquellas sales, que son solubles en agua a 20°C hasta menos del 0,1% en peso (1 g/l). Tales sales de calcio son, por ejemplo, hidroxifosfato de calcio ($Ca_5[OH(PO_4)_3]$) o hidroxiapatita, fluorofosfato de calcio ($Ca_5[F(PO_4)_3]$) o fluoroapatita, hidroxiapatita dopada con flúor de composición $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$ y fluoruro de calcio (CaF_2) o fluorita, hidroxiapatita, fluoroapatita, espato flúor así como otros fosfatos de calcio, tales como fosfato de di-, tri- o tetracalcio ($Ca_2P_2O_7$, $Ca_3(P_2O_7)_2$, $Ca_4P_2O_9$, oxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6O$) o hidroxiapatita no estequiométrica (por ejemplo $Ca_{5\frac{1}{2}(x+y)}(PO_4)_3_x(HPO_4)_x(OH)$). Son adecuados igualmente los fosfatos de calcio que contienen carbonato, hidrogenofosfato de calcio (por ejemplo $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) y fosfato de octacalcio. Aunque es posible el uso de sales de calcio anhidras, no es necesario dado que la reacción se realiza en un medio acuoso.

Por un valor de pH de al menos 10 deben entenderse a este respecto en particular valores de 10,0, 10,1, 10,2, 10,3, 10,4, 10,5, 10,6, 10,7, 10,8, 10,9, 11,0, 11,1, 11,2, 11,3, 11,4, 11,5, 11,6, 11,7, 11,8, 11,9, 12,0, 12,1, 12,2, 12,3, 12,4, 12,5, 12,6, 12,7, 12,8, 12,9, 13,0, 13,1, 13,2, 13,3, 13,4, 13,5, 13,6, 13,7, 13,8, 13,9 y/o 14,0.

Por una temperatura de entre 40°C y 49°C deben entenderse en el marco de la invención temperaturas de 40°C, 41°C, 42°C, 43°C, 44°C, 45°C, 46°C, 47°C, 48°C y/o 49°C así como temperaturas intermedias correspondientes, pudiendo variarse la temperatura durante la etapa b) básicamente una o varias veces en el intervalo de temperatura indicado.

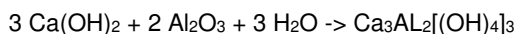
Al llevar la suspensión durante la etapa b) hasta una temperatura de entre 40°C y 49°C, en particular entre 43°C y

48°C, se consigue una transformación cuantitativa o al menos aproximadamente cuantitativa de la hematita presente en el lodo rojo a goetita.

5 Por una suspensión debe entenderse en el marco de la presente invención una mezcla de sustancias heterogéneas a partir de un líquido y sólidos distribuidos finamente en el mismo. En función de la sal de calcio añadida, esta puede triturarse en primer lugar. El propio lodo rojo se encuentra habitualmente ya en forma finamente dispersa y puede usarse básicamente sin etapas de procedimiento adicionales. En función de la composición del lodo rojo y de la sal de calcio puede estar previsto en la etapa a), que el lodo rojo se homogeneice en primer lugar y dado el caso se lleve mediante la adición de cantidades de líquido correspondientes a un estado bombeable y/o semisólido. Además, 10 puede estar previsto que la sal de calcio se disuelva y/o se suspenda en primer lugar en una cantidad de líquido correspondiente. Básicamente pueden calentarse el lodo rojo y/o la sal de calcio en primer lugar por separado y a continuación mezclarse entre sí en el estado calentado. Por ejemplo, el lodo rojo puede mezclarse en primer lugar con agua, calentarse hasta una temperatura de entre 42°C y 49°C o hasta una temperatura de al menos 50°C, en particular hasta al menos 52°C y/o como máximo 69°C, y a continuación mezclarse con la sal de calcio disuelta y/o 15 suspendida.

La reacción puede realizarse básicamente sin adición de ácido húmico o derivados del ácido húmico y con ello libre de ácido húmico, con lo que se producen ahorros de coste adicionales.

20 A este respecto, la invención se basa en el conocimiento de que en el intervalo de temperatura de entre 40°C y 49°C tiene lugar una formación de arcilla, al reaccionar los minerales contenidos en el lodo rojo con calcio con nueva formación de mineral para dar un lodo arcilloso de aluminato de calcio de tipo arcilla hinchable. Como productos predominan principalmente aluminatos de calcio y de sodio, que se forman a partir de los compuestos de aluminio contenidos en el lodo rojo, así como goetita, que se forma a partir de los óxidos e hidróxidos de hierro contenidos en el lodo rojo. Las reacciones principales que transcurren a este respecto son: 25



así como la transformación de hematita en goetita:



La reacción va asociada debido a la transformación de hematita con una variación de color de rojo a amarillo/marrón. A este respecto, a diferencia del estado de la técnica se produce una liberación de NaOH unido electrostáticamente a minerales de Fe y de Al, que por consiguiente puede separarse de manera prácticamente cuantitativa. Por consiguiente, el porcentaje alcalino presente en el lodo rojo no se une adicionalmente, sino que puede separarse en forma de sosa cáustica junto con los aluminatos de calcio/de sodio - por ejemplo mediante retirada - de manera rápida, sencilla y prácticamente cuantitativa de los demás productos de reacción, que contienen esencialmente hierro. A este respecto, debe destacarse que no solo la sosa cáustica unida, sino todos los 40 compuestos alcalinos se reducen con ayuda del procedimiento según la invención debido a la transformación química de los óxidos de hierro y silicatos contenidos en el lodo rojo. Mediante la reducción del porcentaje alcalino se simplifica también el procesamiento adicional, de modo que se vuelven accesibles diferentes materiales reciclables. El rendimiento de aluminato puede (como resulta visible de la ecuación de reacción) controlarse a través de la cantidad de calcio añadida. Mediante la adición de cantidades de calcio más reducidas puede conseguirse un mayor rendimiento de mineral de hierro. Adicional o alternativamente al lodo rojo, la reacción también puede realizarse con bauxita u otros minerales que contengan hierro. 45

A temperaturas por debajo de 40°C no se genera el lodo arcilloso de aluminato de calcio deseado o no a velocidades y rendimientos económicamente aceptables. Por encima de 49°C se generan compuestos de hierro, de calcio y de aluminio que difieren de esto, que no disponen de las propiedades catalíticas necesarias y no permiten ningún aprovechamiento amplio de lodo rojo. El catalizador se produce resumiendo de manera barata a partir de un "desecho" a temperaturas claramente por debajo de 100°C en fase acuosa. Debido a su producción muy económica a partir de un "desecho" presente casi de manera ilimitada de la obtención de aluminio puede usarse la mezcla de productos catalíticamente eficaz sin más de manera continua o como catalizador de un solo uso. 50

55 En una configuración ventajosa de la invención está previsto que en la etapa a) se ajuste un valor de pH de la suspensión a al menos 12. De este modo se consigue un rendimiento especialmente alto de los productos de reacción catalíticamente eficaces, mencionados anteriormente. A este respecto, por un valor de pH de al menos 12 deben entenderse en particular valores de 12,0, 12,1, 12,2, 12,3, 12,4, 12,5, 12,6, 12,7, 12,8, 12,9, 13,0, 13,1, 13,2, 60 13,3, 13,4, 13,5, 13,6, 13,7, 13,8, 13,9 y/o 14,0. A este respecto, se ha mostrado que promueven especialmente la reacción en particular valores de pH de entre 12,0 y 12,5.

En una configuración ventajosa adicional de la invención está previsto que en la etapa a) se ajuste una relación en peso entre la sal de calcio y el lodo rojo a un valor de al menos 0,20 y/o una relación molar entre calcio y aluminio a 1,8. De este modo se consiguen tasas de conversión y rendimientos especialmente altos. 65

En una configuración ventajosa adicional de la invención está previsto que la suspensión se caliente en la etapa b) entre 30 minutos y 2 horas y preferiblemente entre 1 hora y 2 horas. De esta manera puede garantizarse una reacción lo más completa posible de los eductos.

5 En una configuración ventajosa adicional de la invención está previsto que la fase líquida se separe en la etapa c) por medio de un filtro prensa y/o de un filtro prensa de compartimentos y/o de un separador de la mezcla de productos sólida, que comprende el catalizador. Esto representa un método especialmente sencillo y económico para la obtención del catalizador. A este respecto, la separación puede realizarse básicamente de manera continua y/o discontinua.

10 En una configuración ventajosa adicional de la invención está previsto que la mezcla de productos sólida, que comprende el catalizador, se seque tras la etapa c) y/o se purifique el catalizador. De este modo puede adaptarse el catalizador a su propósito de uso posterior.

15 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para craquear al menos un compuesto carbonado orgánico por medio de un catalizador, que está producido mediante un procedimiento según uno de los ejemplos de realización anteriores, realizándose al menos las etapas de a) mezclar el catalizador con el al menos un compuesto carbonado orgánico, b) calentar la mezcla generada en la etapa a) hasta una temperatura de entre 250°C y 450°C y c) separar al menos un producto de reacción gaseoso de al menos un producto de reacción sólido. De esta manera pueden craquearse de manera más económica compuestos carbonados orgánicos usando el catalizador según la invención. A este respecto, el catalizador puede usarse como catalizador desechable en el marco de denominadas "conversiones catalíticas de un solo pase". Las características presentadas en relación con el procedimiento según la invención o el catalizador según la invención y sus ventajas son válidas de manera correspondiente para el procedimiento según la invención.

25 En una configuración ventajosa de la invención está previsto que en la etapa a) se use un kerógeno y/o carbón y/o alquitrán y/o un aceite y/o biomasa como compuesto carbonado orgánico y/o que el catalizador y el compuesto carbonado orgánico se mezclen entre sí en una relación en peso de entre 2 y 3, en particular de 2,5. De este modo se consiguen rendimientos especialmente altos. A este respecto, ha mostrado ser ventajosa una incrustación lo más homogénea posible del compuesto carbonado orgánico en el catalizador finamente disperso para una reacción uniforme y rápida.

35 En una configuración ventajosa adicional de la invención está previsto que la mezcla se caliente en la etapa b) hasta una temperatura de entre 280°C y 400°C y/o durante un periodo de tiempo de entre 30 minutos y 2 horas, en particular entre 40 minutos y 1 hora. Por consiguiente, con ayuda del catalizador según la invención puede realizarse una gasificación de biomasa a temperaturas especialmente bajas. Por el contrario, las gasificaciones de biomasa conocidas por el estado de la técnica tienen que realizarse a temperaturas de al menos 750°C-800°C o experimentan una fuerte formación de alquitrán. Una diferencia esencial adicional consiste en que la gasificación de biomasa transcurre, a pesar de las bajas temperaturas de como máximo 450°C debido a las propiedades catalíticas de la mezcla de productos, libre de alquitrán y sin una formación de ácido carboxílico notable (en particular sin formación de ácido acético y de ácido fórmico). En los procedimientos de gasificación de biomasa conocidos por el estado de la técnica se generan por el contrario incluso a temperaturas esencialmente mayores habitualmente cantidades de alquitrán grandes, que conducen a diferentes problemas considerables.

45 Durante la pirólisis en el intervalo de bajas temperaturas tiene lugar una reducción y nueva formación de óxido de los componentes minerales, una formación de carbonato en el caso de minerales en la atmósfera de CO₂ (30%) y una descomposición de los componentes de la madera orgánicos (celulosa + hemicelulosa) en presencia del catalizador heterogéneo (que comprende: iones Fe, K y Ti). Las reacciones importantes que transcurren pueden explicarse esquemáticamente con las siguientes ecuaciones de reacción a modo de ejemplo:

50 $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_4]_3$ permanece sin descomponerse;

$2 \text{FeO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Fe}_3\text{O}_4) + \text{H}_2\text{O}$ (la goetita reacciona para dar maghemita y/o magnetita)

55 $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$

$\text{SiO}_2 + \text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow$ silicatos de Na

Gasificación de madera o de biomasa:

60 $\text{C}_{50}\text{H}_6\text{O}_{43} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} (30\%) + \text{H}_2 (30\%) + \text{CH}_n (10\%)$ (exotérmica)

(A este respecto "C₅₀H₆O₄₃" corresponde a una composición de manera promedio y sirve únicamente para la ilustración)

65 En una configuración ventajosa adicional de la invención está previsto que la mezcla se caliente en la etapa b) en

ausencia de oxígeno y/o se apantalle durante el calentamiento mediante una cortina de gas protector, en particular una cortina de CO₂. De este modo se evita por un lado una oxidación no deseada de los diferentes eductos y productos, por otro lado puede controlarse de manera dirigida la formación de carbonato de diferentes componentes minerales.

5 En una configuración ventajosa adicional de la invención está previsto que las etapas a) a c) se realicen de manera continua, y preferiblemente en un carburador de contracorriente. De este modo puede realizarse el procedimiento de manera especialmente económica.

10 En una configuración ventajosa adicional de la invención está previsto que en la etapa c) se separe al menos un producto de reacción gaseoso, que comprende CO y/o H₂ y/o CH₄, y/o que se separe un producto de reacción magnético, que comprende al menos magnetita y/o maghemita, y/o que se separe un producto de reacción no magnético sólido, que comprende al menos carbón y/o un hidrocarburo y/o al menos un silicato y/o al menos un carbonato y/o un compuesto de aluminio. Como producto de reacción gaseoso puede obtenerse, entre otros, gas pobre y/o gas de generador (con aproximadamente el 40% de H₂, el 40% de CO y el 20% de CH₄) y/o vapor de agua. El vapor de agua puede usarse a su vez para la obtención de energía y/o para calentar la mezcla generada en la etapa a) en la etapa b), de modo que el procedimiento puede realizarse de manera autotérmica. Como producto de reacción no magnético, sólido, puede obtenerse según las etapas de procedimiento anteriores por ejemplo carbón vegetal a partir de la gasificación de biomasa. Como producto de reacción magnético puede obtenerse en particular un mineral de hierro que comprende magnetita/maghemita y como producto de reacción no magnético un abono de mineral de hierro-cal.

25 Puede estar previsto que el producto de reacción que comprende CO y/o H₂ y/o CH₄ se use para realizar un procedimiento de Fischer-Tropsch y/o un procedimiento de gas a líquidos y/o para hacer funcionar una central de calefacción y/o que el producto de reacción magnético se use para la producción de hierro metálico y/o una aleación de hierro y/o como abono mineral y/o que el producto de reacción no magnético sólido se use como aditivo mineral y/o como acondicionador de suelos y/o clarificante y/o como aditivo para cemento y/o como material de construcción y/o como abono mineral. De este modo se posibilita una obtención de materiales reciclables especialmente amplia a partir del lodo rojo considerado hasta la fecha como desecho, que no era posible sin la producción según la invención del catalizador. A este respecto, el procedimiento puede optimizarse sin problemas para una producción de gas pobre, de generado y/o de síntesis. Los productos gaseosos pueden utilizarse a su vez de manera en sí conocida para la producción posterior de metanol, productos de Fischer-Tropsch y/o de gas a líquidos.

35 Puede estar previsto que el producto de reacción sólido separado en la etapa c) se use como elemento de filtro, en particular para filtrar aceite vegetal y/o de agua contaminada. De ese modo puede accederse a diferentes carburantes o sustitutos del diésel (por ejemplo biodiésel, biodiésel de invierno y similares) de manera sencilla y económica.

40 Se obtienen características adicionales de la invención a partir de las reivindicaciones, los ejemplos de realización así como mediante los dibujos. Las características y mezclas de características mencionadas anteriormente en la descripción así como las características y combinaciones de características mencionadas a continuación en los ejemplos de realización pueden usarse no solo en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones o individualmente, sin abandonar el marco de la invención. A este respecto, muestra:

45 la figura 1, una representación esquemática de un dispositivo para realizar un procedimiento para aprovechar lodo rojo;

la figura 2, un diagrama de flujo de un ejemplo de realización adicional del procedimiento según la invención;

50 la figura 3, un diagrama de flujo de un ejemplo de realización adicional del procedimiento según la invención; y

la figura 4, varias curvas de valoración.

55 La figura 1 muestra una representación esquemática de un dispositivo 10 para realizar un procedimiento para la producción de un catalizador para craquear compuestos carbonados orgánicos. El dispositivo 10 comprende un recipiente 12a de reserva para almacenar lodo rojo. Desde el recipiente 12 de reserva se transporta el lodo rojo en una consistencia semisólida a través de una unidad 14 de pesaje y de transporte configurada como pesadora sin fin con una cantidad de caudal ajustable de 160-250 kg/h a un acondicionador 16 y en el mismo se mezcla con agua y sosa cáustica, que se recircula según la flecha I desde etapas de procedimiento posteriores. A este respecto, se ajusta un valor de pH del lodo rojo a al menos 10, en particular a al menos 12, ajustándose una relación en peso entre el lodo rojo y el agua a un valor de entre 0,8 y 1,2, en particular a aproximadamente 1,0. Desde el acondicionador 16 se bombea el lodo rojo a un reactor 18 y se mezcla con cal calcinada, con lo que se genera una suspensión acuosa, que comprende lodo rojo y sal de calcio. A este respecto, la cal calcinada se almacena en un recipiente 12b de reserva adicional y se transporta en tales cantidades al reactor 18, que se ajusta una relación en peso entre la sal de calcio y el lodo rojo a un valor de al menos 0,15, en particular de al menos 0,20, o una relación molar entre calcio y aluminio a un valor de entre 1,6 y 2,0, en particular a 1,8.

5 La suspensión se calienta en el reactor 18 durante un periodo de tiempo de entre 20 minutos y aproximadamente 4 horas hasta una temperatura de entre 40°C y 49°C. A este respecto, en la fase sólida se genera un lodo arcilloso de aluminato de calcio (CATO) rico en hierro, que representa un componente esencial del catalizador según la invención. En la fase líquida se forman por el contrario aluminatos de calcio/de sodio. El color de la suspensión cambia durante la reacción de rojo a amarillo/marrón. Además, la viscosidad aumenta, dado que el agua se incorpora como agua de cristalización de diferentes sales.

10 Tras haber transcurrido el tiempo de reacción se pasa la mezcla de productos generada del reactor 18 a una unidad 20 de separación configurada como filtro prensa de compartimentos, en la que la fase líquida se separa al menos en su mayor parte de la fase sólida, que comprende el catalizador. La fase líquida, que comprende la lejía de aluminato de calcio/de sodio (composición aproximadamente el 96% de NaOH, el 1,8% de Al₂O₃, el 1,2% de SiO₂), se recoge como material reciclable en un recipiente 22a de captación. A este respecto, la unidad 20 de separación está diseñada para separar entre 200 l/h y 400 l/h de fase líquida.

15 La torta de filtración con la mezcla de productos sólida se transporta a través de un triturador 24 grueso y una cinta 26 transportadora a un triturador 28 fino y se tritura para dar partículas con diámetros de aproximadamente 2,0 a 2,5 mm. A través de una unidad 30a de transporte configurada como esclusa de rueda de celdas se transporta la mezcla de mineral arcilloso con una temperatura de menos de 65°C y un caudal de entre 200 l/h y 400 l/h a una unidad 32 de mezclado configurada como mezcladora de doble husillo y se mezcla con astillas. Las astillas, que representan biomasa con los más diversos compuestos carbonados orgánicos, se almacenan en un recipiente 12c de reserva adicional y se transporta igualmente con una unidad 30b de transporte configurada como esclusa de rueda de celdas con una temperatura de menos de 65°C y un caudal de entre 200 kg/h y 400 kg/h a la unidad 32 de mezclado.

25 A través de una unidad 34 de transporte configurada como transportador de tornillo sin fin y una unidad 30c de transporte adicional configurada como esclusa de rueda de celdas se introducen la mezcla de productos catalíticamente eficaz (CATO) y las astillas con una temperatura de aproximadamente 105°C en un gasificador 36 de biomasa preferiblemente susceptible de funcionamiento continuo y se calienta, preferiblemente en ausencia de oxígeno, hasta una temperatura de entre 250°C y 450°C, en particular entre 280°C y 400°C. La ausencia de oxígeno puede conseguirse, por ejemplo, por medio de una cortina de gas protector de CO₂. La gasificación de biomasa puede realizarse básicamente de manera continua y/o discontinua. Durante la gasificación de biomasa transcurren diferentes reducciones, nuevas formaciones de óxidos y descomposiciones de los componentes de madera orgánicos (celulosa, hemicelulosa, etc.) en presencia del catalizador heterogéneo (catalíticamente eficaz en particular: iones Fe, K y Ti). Debido al contenido en CO₂ de la atmósfera de reacción se produce además una formación de carbonato.

35 Como productos de reacción gaseosos se generan gas de generador (con una composición de aproximadamente el 40% de H₂, el 40% del CO y el 40% de CH₄), CO₂ y vapor de agua. A este respecto, el rendimiento de los productos gaseosos se encuentra regularmente a aproximadamente el 70% de la sustancia seca de astillas utilizada. El gas de generador se separa y se suministra a una central 38 de cogeneración, por medio de la que se obtiene corriente 40 eléctrica y calor 42 de proceso. Esto permite hacer funcionar todo el procedimiento de manera autotérmica o todo el dispositivo 10 de manera autárctica.

45 Los productos de reacción sólidos de la gasificación de biomasa comprenden esencialmente carbón vegetal, minerales de hierro, silicatos, dióxido de titanio y minerales de cal. El rendimiento de carbón vegetal se encuentra regularmente a aproximadamente el 30%-40% de la sustancia seca de astillas utilizada. A este respecto, debe destacarse que la gasificación de biomasa transcurre, debido a las propiedades catalíticas y que fomentan la reacción del CATO tanto a estas bajas temperaturas como prácticamente libre de alquitrán. Los productos de reacción sólidos se transportan con una temperatura por debajo de 320°C y una tasa de entre 200 kg/h y 400 kg/h a través de una unidad 30d de transporte adicional configurada como esclusa de rueda de celdas a un recipiente 44 de temple llenado o que puede llenarse con agua. A través de una separación por densidad puede separarse el carbón vegetal ligero y acumularse en un recipiente 22b de captación. Las sustancias minerales pesadas se transportan a través de una unidad 46 de transporte configurada como bomba helicoidal a un sedimentador 48, en el que tiene lugar una separación y recirculación de sosa cáustica (flecha I) así como una separación por densidad de las sustancias minerales en una fracción más ligera con una densidad de aproximadamente 3 g/cm³ y una fracción más pesada con una densidad de aproximadamente 5 g/cm³. La fracción más ligera se transporta a un recipiente 22c de captación adicional y comprende una mezcla mineral que puede usarse como abono mineral de siderita, que consiste esencialmente en silicatos, dióxido de titanio y minerales de cal. Esta mezcla de minerales puede procesarse adicionalmente dado el caso con polvo de carbón vegetal para dar Terra Preta, pudiendo obtenerse el polvo de carbón vegetal naturalmente de la gasificación de biomasa. La fracción más pesada se transporta a través de una unidad 30e de transporte adicional configurada como esclusa de rueda de celdas a un recipiente 22d de captación adicional y comprende esencialmente mineral de hierro.

65 Por consiguiente, todos los productos finales del procedimiento representan materiales reciclables, que pueden obtenerse de manera neutra para el medio ambiente a partir del lodo rojo considerado hasta la fecha como desecho.

5 La figura 2 muestra un diagrama de flujo de un ejemplo de realización adicional del procedimiento según la invención. A este respecto, en primer lugar se produce una suspensión acuosa de lodo rojo (RM), agua (H₂O) y cal calcinada (BK) como sal de calcio y se calienta hasta una temperatura de entre 42°C y 49°C. A este respecto se forma la mezcla de productos explicada anteriormente a partir de lodo arcilloso de aluminato de calcio (CATO) rico en hierro, sólido, y lejía de aluminato de Ca/de Na (CaNaAlO) líquida. El CATO se separa a continuación de la fase acuosa.

10 En una primera rama de procedimiento se mezcla el CATO obtenido con un aceite vegetal (PO) (por ejemplo aceite de soja, aceite de jatrofa y similares) y se usa como masa de filtro (FM). De este modo pueden obtenerse aceites refinados (RO) (también aceites biológicos) así como sustitutos de carburante y de diésel como materiales reciclables.

15 En una segunda rama de procedimiento se somete el CATO a un proceso de reducción (RP), con lo que puede accederse a mineral de hierro (EE), abono de siderita (ED) y (tras el mezclado del abono de siderita con polvo de carbón vegetal) Terra Preta (TP).

20 En una tercera rama de procedimiento se mezcla el CATO (tal como se describió anteriormente) con astillas (HS) y se usa para la gasificación de biomasa (BV). De este modo puede obtenerse energía (E) en forma de corriente eléctrica y/o calores de proceso, carbón vegetal libre de alquitrán (HK), gas de generador (GG) y vapor de agua (WD). Alternativa o adicionalmente, el gas de generador puede usarse con las ventajas correspondientes para realizar un procedimiento de Fischer-Tropsch y/o un procedimiento de gas a líquidos.

25 La figura 3 muestra un diagrama de flujo de un ejemplo de realización adicional del procedimiento según la invención. En primer lugar se produce de manera análoga al ejemplo de realización anterior una suspensión acuosa de lodo rojo (RM), agua (H₂O) y cal calcinada (BK) como sal de calcio y se calienta hasta una temperatura de entre 42°C y 78°C. A este respecto, la mezcla de productos explicada anteriormente se forma a partir de lodo arcilloso de aluminato de calcio (CATO) rico en hierro, sólido, y lejía de aluminato de Ca/de Na (CaNaAlO) líquida. En el presente ejemplo de realización se separa a continuación la lejía de aluminato de Ca/de Na de la fase sólida, es decir del CATO.

35 En una primera rama de procedimiento se mezcla la lejía de aluminato de Ca/de Na con CO₂, con lo que se inicia una formación de carbonato (CB). De este modo se obtienen sosa (Na₂CO₃) y cal (Ca-CO₃) como materiales reciclables. A este respecto, el CO₂ puede proceder por ejemplo de la gasificación de biomasa descrita anteriormente, con lo que el procedimiento puede realizarse de manera especialmente económica y neutra para el medio ambiente.

40 En una segunda rama de procedimiento se concentra la lejía de aluminato de Ca/de Na (KP), con lo que puede obtenerse una lejía de Ca/de Na concentrada (CaNaAlOH) con propiedades específicas para la aplicación. La lejía de aluminato de Ca/de Na puede utilizarse por ejemplo de nuevo en el marco del procedimiento Bayer, con lo que se suprimen los costes que se producen de lo contrario para la producción de esta lejía.

45 En un ejemplo de realización adicional se obtienen con ayuda de un dispositivo 10 diseñado para el caudal de 100000 t/a de lodo rojo a partir de:

- 50 - 100000 t/a de lodo rojo;
 - 20000 t/a de cal calcinada;
 - 40000 t/a de astillas (35% de porcentaje de agua); y
 - 50000 t/a de agua
- de la manera descrita anteriormente
- 55 - 56400 t/a de minerales de hierro;
 - 58800 t/a de abono mineral de siderita;
 - 60 - 38100 t/a de lejía de aluminato de Ca/de Na
 - 7280 t/a de carbón vegetal;
 - 13104 t/a de gas de generador;
 - 65 - 5616 t/a de CO₂; y

- 30700 t/a de vapor de agua.

En un ejemplo de realización adicional se obtienen a partir de:

5

- 330 t de CATO;

y

10

- 1000 t de aceite vegetal

de la manera descrita anteriormente

15

- 900-930 t de aceite refinado; y

- 430-400 t de CATO mezclado con compuestos residuales orgánicos.

20

El aceite vegetal procede por ejemplo del prensado de plantas oleaginosas. La razón de mezclado de CATO con respecto a aceite vegetal bruto asciende habitualmente a aproximadamente 1:3. El CATO mezclado con restos de porcentajes de aceite vegetal orgánico puede transformarse a continuación de manera análoga al procesamiento de astillas de la manera descrita anteriormente en las materias primas/minerales correspondientes. Los porcentajes de aceite vegetal orgánico pueden convertirse en gas de generador y usarse a continuación para la obtención de corriente eléctrica (20%) y calor de proceso (80%).

25

Resumiendo, el lodo rojo como sustancia de partida proporciona con ayuda del procedimiento según la invención o con ayuda del dispositivo 10, entre otros:

- un catalizador barato para craquear compuestos carbonados orgánicos;

30

- minerales de hierro, minerales de hierro-titanio y "fine ore" para la fundición de hierro;

- carbón vegetal y gas de generador, que pueden utilizarse por ejemplo en centrales de cogeneración para obtener corriente eléctrica y calor de proceso;

35

- abono mineral de siderita y Terra Preta como acondicionador de suelos para neutralizar suelos ácidos así como para la obtención de tierra agrícola;

40

- sosa cáustica y lejía de aluminato, que pueden usarse como agentes de desinfección o de limpieza, como sustancia auxiliar de clarificación o para la limpieza de aguas residuales en la industria química, en fábricas de cerveza, en la industria del aluminio y similares;

45

- minerales arcillosos y silicatos, que pueden usarse como material de construcción de ladrillo, material aditivo para la construcción de carreteras, para la producción de plástico-fibra, como masas de obturación y similares en la industria de la construcción; y

- generar certificados de CO₂, uniendo CO₂ en forma de sosa y/o cal.

50

La figura 4 muestra representaciones gráficas de varias curvas de valoración, en las que se representa el valor de pH de cuatro muestras "1" a "4" explicadas más detalladamente a continuación frente al volumen añadido de ácido acético (ácido acético glacial, CH₃COOH).

55

Para la primera muestra "1" se prensó el CATO descrito en los ejemplos anteriores, que se obtuvo de la reacción de una mezcla de lodo rojo con el 15% en peso de CaO, con ayuda de un filtro prensa de compartimentos. Además, se produjeron tres muestras adicionales de lodo rojo, consistiendo la muestra "2" solo en lodo rojo y comprendiendo las muestras adicionales además del 10% en peso de lodo rojo (muestra "3") o el 15% en peso (muestra "4") de cal calcinada (CaO) añadida. A continuación se ajustó en las tres muestras "2" a "4" mediante la adición de agua una razón de masa seca:líquido de 1:2 así como un valor de pH de 12,4.

60

Las tres muestras "2" a "4" se calentaron con agitación durante 2 horas hasta una temperatura de aproximadamente 48°C, observándose en las dos muestras "3" y "4" mezcladas con cal calcinada un cambio de color de rojo a amarillo/marrón. Tras el enfriamiento y la deposición de la fase sólida podía reconocerse además que con el porcentaje de cal calcinada creciente aumentó enormemente la unión de líquido, de modo que el líquido estaba unido en la muestra "3" que contenía originariamente el 10% en peso de cal calcinada en su mayor parte y en la que originariamente la muestra "4" que contiene al 15% en peso de cal calcinada prácticamente estaba unida de manera completa al lodo arcilloso generado.

65

5 Las fases líquidas de las muestras "2" a "4" se separaron igualmente por filtración y se valoró junto con el filtrado de la muestra "1" frente al ácido acético. La curva de titulación de la lejía de prensado designada como muestra "1" se indica en la figura 4 con cuadrados, la curva de valoración de la muestra "2" designada como lejía de barril con rombos, la curva de valoración del filtrado de la muestra "3" con cruces y la curva de valoración del filtrado de la muestra "4" con triángulos.

10 Como resulta claro a partir de la figura 4, la evolución de la curva de valoración de la muestra "1" corresponde esencialmente a la evolución de una sosa cáustica pura. De manera análoga a la muestra "1", las curvas de valoración de las muestras "3" y "4" también se corresponden debido a las reacciones de formación de arcilla con la curva de valoración de la sosa cáustica pura. Por el contrario, la lejía de tonel "2" obtenida de lodo rojo "puro" muestra una capacidad de tampón esencialmente mayor así como un punto de equivalencia adicional, que es atribuible a la acción de tampón de uniones de tipo intercambiador de iones en el lodo rojo (por ejemplo silicatos de Ca-Na (zeolitas), sodalita, cancrinita, silicatos de Na-Al y similares).

15 Los valores de parámetros indicados en los documentos para la definición de condiciones de proceso y de medición para la caracterización de propiedades específicas del objetivo de la invención deben considerarse también en el marco de desviaciones (por ejemplo debido a errores de medición, errores de sistema, errores de pesaje, tolerancias DIN y similares) como comprendidas también por el marco de la invención.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un catalizador para craquear compuestos carbonados orgánicos, en el que se realizan al menos las siguientes etapas:
 - a) producir una suspensión acuosa, que comprende lodo rojo y al menos una sal de calcio, ajustándose un valor de pH de la suspensión a al menos 10, una relación en peso entre el lodo rojo y agua a un valor de entre 0,8 y 1,2, una relación en peso entre la sal de calcio y el lodo rojo a un valor de al menos 0,15 y una relación molar entre calcio y aluminio a un valor de entre 1,6 y 2,0;
 - b) calentar la suspensión entre 10 minutos y 6 horas hasta una temperatura de entre 40°C y 49°C; y
 - c) separar al menos una parte predominante de una fase acuosa de una mezcla de productos sólida, generada en la etapa b), comprendiendo la mezcla de productos sólida el catalizador.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa a) se ajusta un valor de pH de la suspensión a al menos 12.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la etapa a) se ajusta una relación en peso entre la sal de calcio y el lodo rojo a un valor de al menos 0,20 y/o una relación molar entre calcio y aluminio de 1,8.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la suspensión en la etapa b) se calienta entre 30 minutos y 2 horas y preferiblemente entre 1 hora y 2 horas.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase líquida en la etapa c) se separa por medio de un filtro prensa y/o de un filtro prensa de compartimentos y/o de un separador de la mezcla de productos sólida, que comprende el catalizador.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de productos sólida, que comprende el catalizador, se seca tras la etapa c) y/o se purifica el catalizador.
7. Procedimiento para craquear al menos un compuesto carbonado orgánico por medio de un catalizador, que está producido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, realizándose al menos las siguientes etapas:
 - a) mezclar el catalizador con el al menos un compuesto carbonado orgánico;
 - b) calentar la mezcla generada en la etapa a) hasta una temperatura de entre 250°C y 450°C; y
 - c) separar al menos un producto de reacción gaseoso de al menos un producto de reacción sólido.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque en la etapa a) se usa un kerógeno y/o carbón y/o alquitrán y/o un aceite y/o biomasa como compuesto carbonado orgánico y/o porque el catalizador y el compuesto carbonado orgánico se mezclan entre sí en una relación en peso de entre 2 y 3, en particular de 2,5.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la mezcla se calienta en la etapa b) hasta una temperatura de entre 280°C y 400°C y/o durante un periodo de tiempo de entre 30 minutos y 2 horas, en particular entre 40 minutos y 1 hora.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque la mezcla se calienta en la etapa b) en ausencia de oxígeno y/o durante el calentamiento se apantalla mediante una cortina de gas protector, en particular una cortina de CO₂.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque las etapas a) a c) se realizan de manera continua, y preferiblemente en un carburador de contracorriente.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque en la etapa c) se separa al menos un producto de reacción gaseoso, que comprende CO y/o H₂ y/o CH₄, y/o porque se separa un producto de reacción magnético, que comprende al menos magnetita y/o maghemita y/o porque se separa un producto de reacción no magnético sólido, que comprende al menos carbón y/o un hidrocarburo y/o al menos un silicato y/o al menos un carbonato y/o un compuesto de aluminio.

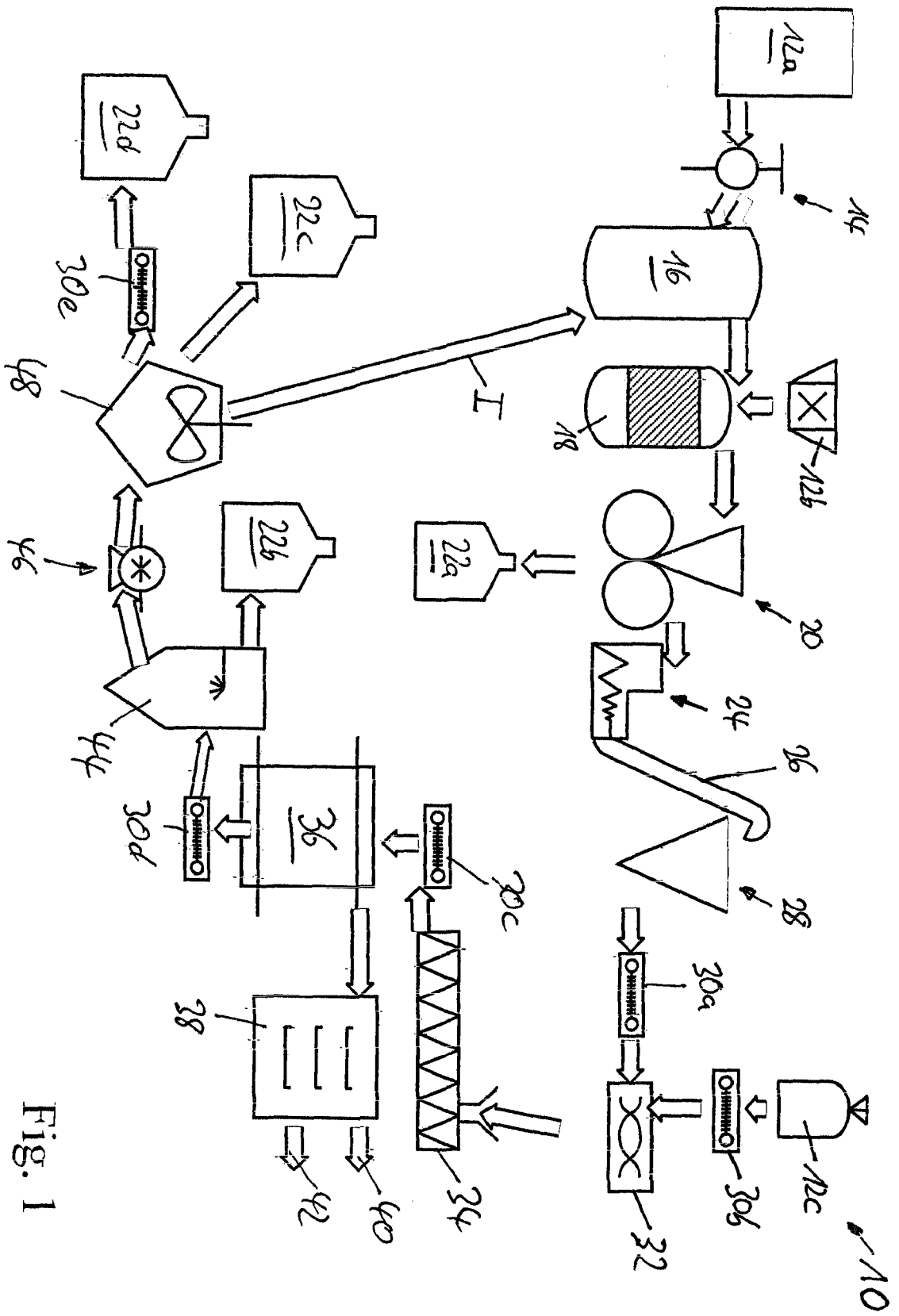


Fig. 1

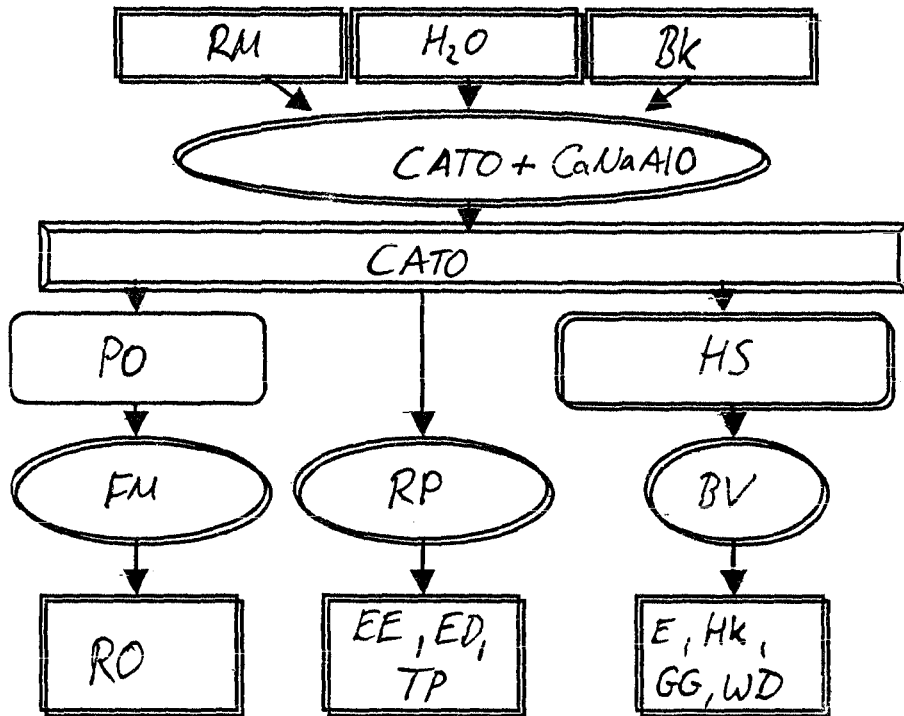


Fig. 2

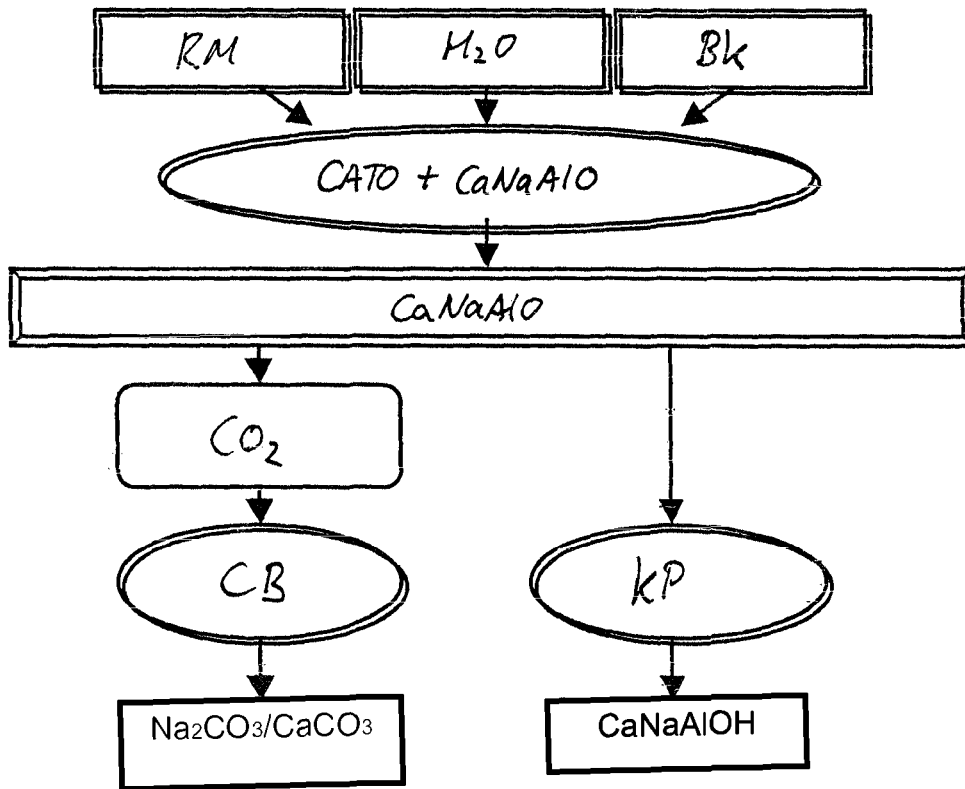


Fig. 3

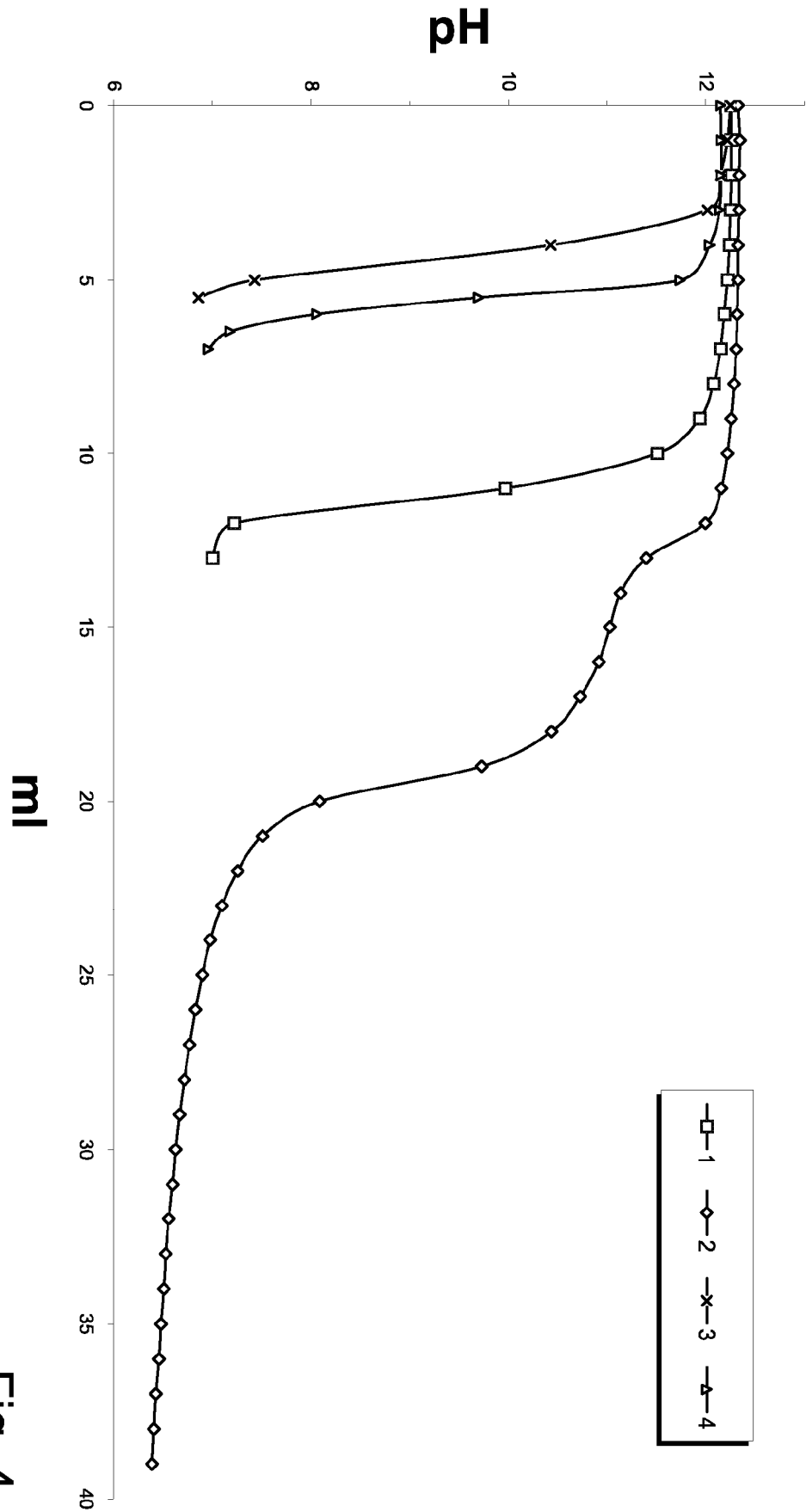


Fig. 4