

DEPOLIMERIZACIÓN DE CARBÓN DE GUASARE EN SISTEMAS EUTÉCTICOS: COMPARACIÓN CON LAS EXTRACCIONES SOXHLET

Quintero, K., Martínez, M., Garbán, G., y González, C.

Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela. Av. Los Ilustres, Los Chaguaramos, Caracas 1040. karlita_ven@hotmail.com

RESUMEN

Se evaluó el alcance de la depolimerización del carbón de Guasare (Paleoceno) mediante tratamiento en varios sistemas eutécticos con temperaturas que oscilaron entre los 80 y 240 °C, y se compararon sus resultados con los obtenidos con un conjunto de solventes orgánicos, bajo condiciones Soxhlet, a fin de determinar las ventajas de la depolimerización asistida por sales fundidas. Los solventes orgánicos mostraron una gran variedad de rendimientos de extracción-depolimerización y en general oscilaron entre menores al 3% para solventes “convencionales”; entre 2 y 18 % para solventes oxigenados, y entre 21 y 51% para solventes nitrogenados; la mezcla NMP / CS₂ proporcionó un rendimiento de 71% de material soluble. El carácter básico del solvente y no la temperatura determinan su habilidad degradativa en el carbón. En contraste, los sistemas de sales fundidas de composición eutéctica ensayados mostraron valores de rendimiento que no superaron el 30 %. La identidad del metal en las sales y en particular su carácter como ácido Lewis, su poder catalítico o ambos, son determinantes en el rendimiento de depolimerización. A pesar de las ventajas de los sistemas eutécticos, no pueden competir con la depolimerización usando solventes nitrogenados como el NMP.

Palabras clave: carbón, depolimerización, eutéctico, ácidos Lewis, sales fundidas.

ABSTRACT

The extent of depolimerization of Guasare coal (Paleocene) by treatment with some eutectic systems was examined, in the temperature interval 80 – 240°C; these results were compared with those obtained under Soxhlet extraction with a suite of organic solvents, with the aim of establishing the advantages of the coal depolimerization assisted by molten salts. Organic solvents exhibited a wide interval of extraction-depolimerization yields, ranging between less than 3% in “conventional” solvents; 2 – 10% for oxygen-containing solvents, and 21 – 51% in nitrogen-containing solvents; the mixture NMP / CS₂ gave an unusual yield of 71%. The basic nature of the solvent and not the temperature is determining its degradative skill in the coal. In contrast, eutectic molten salts systems assayed show yields not more than 30%. Identity of the metal in the salt and particularly the Lewis acid character, its catalytic strength or both, are fundamental in the depolimerization extent. In spite of the advantages of the eutectic systems, they cannot compete with the depolimerization using solvents as NMP.

Keywords: coal, depolymerization, eutectic, Lewis acids, molten salts.

INTRODUCCIÓN

Abundan en la literatura los términos que definen los diferentes procesos de conversión del carbón (licuación, pirólisis, extracción, refinación por solventes, destilación destructiva, etc.). El término depolimerización engloba en general muchas de estas transformaciones. En el caso específico de la acción de solventes, se diferencia una *extracción* de una *depolimerización asistida por solvente* por la magnitud del fenómeno: en el primer caso, sólo se remueve material ocluido en la estructura del carbón (generalmente < 5%), mientras que en la depolimerización (rendimiento de producto soluble superior al 5%) tiene lugar una ruptura de las asociaciones moleculares de la macroestructura del carbón.

Los sistemas de extracción convencionales utilizan sistemas Soxhlet para ensayos a presión atmosférica y el punto de ebullición del solvente, o reactores, que permiten utilizar cualquier temperatura (por ejemplo, 500 °C) y altas presiones, generadas por el solvente en estado vapor, y los productos liberados del carbón durante el proceso. Aunque es la tendencia general la de usar solventes orgánicos, últimamente se ha ensayado con otros líquidos, como los denominados solventes neotéricos (Koel et al., 2001) o sales inorgánicas fundidas (Yamamoto et al., 1994; Nomura et al., 1995; Takahashi et al., 2001). Los sistemas eutécticos de sales fundidas presentan algunas ventajas sobre los sistemas con reactor: a) pueden trabajar a presiones atmosféricas; b) no requieren costosos solventes orgánicos, algunos de ellos particularmente complejos, como el NMP; c) pueden competir favorablemente en la eficiencia de la depolimerización. En

el presente trabajo se explora el alcance del uso de sistemas eutécticos con algunas sales sencillas, y se comparan los resultados con los obtenidos con un conjunto de solventes orgánicos, en un carbón Premium venezolano, como es el carbón de Guasare, en el estado Zulia (Formación Marcelina, Paleoceno), un carbón bituminoso alto volátil, muy rico en vitrinitas, y muy pobre en azufre y en cenizas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con una muestra de carbón proveniente del manto 4 del yacimiento Paso Diablo, en Guasare, Edo. Zulia. Se trata de un carbón bituminoso alto en volátiles tipo A, con bajo contenido de azufre (0,4%) y cenizas (< 2%). El muestreo se efectuó bajo la modalidad de canal perpendicular a la estratificación, lo que permitió la colección de una muestra representativa de todo el manto. Petrográficamente, el carbón de Guasare está constituido principalmente por vitrinitas (> 85%). La muestra fue secada, pulverizada y homogeneizada. Se tamizó posteriormente, seleccionando la fracción de granulometría entre -60 y -100 mallas. La demineralización del carbón (2.0 g) se llevó a cabo con ácido metanosulfónico 2 M (70 mL) durante 24 horas, y con adición de 10 mL de etanol para incrementar la mojabilidad del carbón. El sistema anterior se deja en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, en atmósfera de nitrógeno. Al término, el sistema se filtra, y el carbón es lavado numerosas veces con agua destilada hasta que el pH de los lavados sea aproximadamente 6. Luego, el carbón es secado en estufa a 60°C por 4 horas.

Extracción convencional

Se pesan 2,0 grs. de carbón demineralizado y seco en un dedal de celulosa que se coloca en el sistema Soxhlet; en un balón de 500 mL se colocan 300-350 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), unas pocas perlas de ebullición y varios hilos de alambre de cobre tratado previamente con ácido clorhídrico al 15 % v/v, para remover restos de carbonatos o de óxidos sobre la superficie del metal. La potencia de la manta se ajusta de tal forma que se presente un sifón aproximadamente cada 20 – 30 minutos. La extracción se deja por 24 horas, y luego de filtrar, se remueve el solvente por rotaevaporación a presión reducida.

Extracción en sistemas eutécticos

0,3 g de carbón seco se colocan en un pesafiltro, al que se añaden las sales en la proporción eutéctica previamente calculada, de forma que la masa total de sales sea 10 g. Se añade un agitador magnético pequeño, y el sistema es llevado a un reactor de vidrio, conectado con un refrigerante de reflujo, y el conjunto es colocado sobre una plancha de calentamiento y agitación, se adosa un termómetro al reactor y se calienta hasta alcanzar el punto eutéctico. Una vez estabilizado el sistema fundido, se deja en agitación continua por 3 horas. Luego se deja enfriar, se disuelven las sales con agua destilada, y el material insoluble es separado. Se añade etanol, se filtra, y el filtrado se rotaevapora hasta obtener un extracto seco. Los eutécticos ensayados fueron: AlCl₃-KCl-LiCl ; CaCl₂-LiNO₃; Zn(CH₃COO)₂-CH₃COONa ; NH₄Cl-ZnCl₂; ZnCl₂-SnCl₂ ; FeCl₃-ZnCl₂ . Las temperaturas de ensayo oscilaron entre 80 y 240 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Extracciones convencionales: Se ensayó el nivel de extracción / depolimerización del carbón con un total de 13 solventes (tabla 1).

Tabla 1: Porcentaje de extracción del carbón de Guasare con diferentes solventes

Solvente	T _b (°C)	Rendimiento
n-hexano	68,8	0,17 %
benceno	80,2	0,29 %
tolueno	110,7	0,35 %
diclorometano	40,0	2,25 %
acetona	56,2	2,8 %
N,N-dimetilformamida	152,9	24 %
etilendiamina	118,0	22 %
piperidina	106,1	31 %
N-metil-2-pirrolidona	202	51 %
disulfuro de carbono (cosolvente)	46,1	> 72 % (NMP-CS ₂)
piridina	115,4	21 %
m-cresol	202,1	18 %
tetrahidrofurano	65,9	12 %

Un análisis detallado de la estructura de los solventes que proporcionaron los valores más altos permite establecer que se trata en su mayoría de bases de Lewis, generalmente nitrogenados. Este hecho ya ha sido reportado previamente (Kreulen, 1952; van Krevelen, 1961; Iino et al., 1988; Takanohashi et al., 1996; Pande y Sharma, 2002). Los mejores resultados como era de esperar se presentaron con la N-metil-2-pirrolidona (NMP).

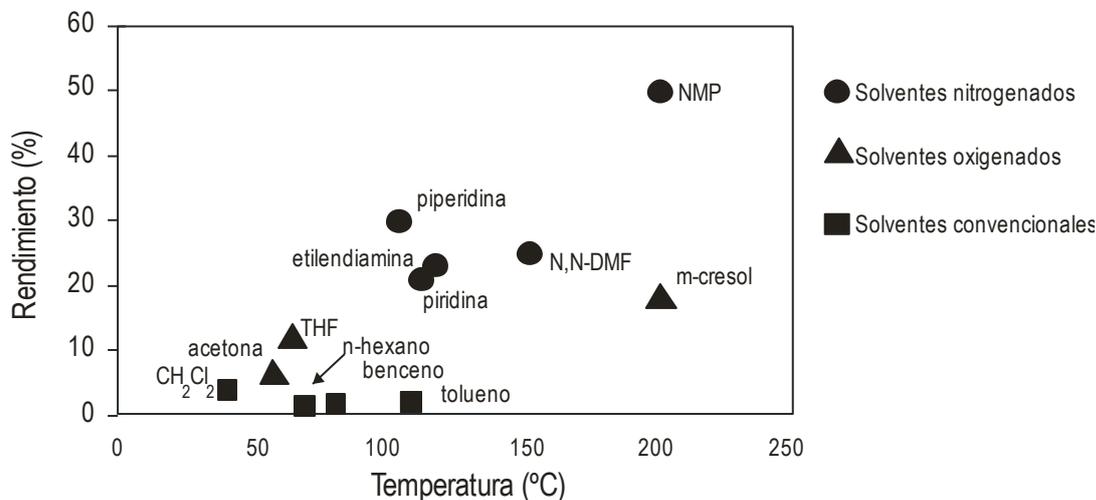


Figura 1: Rendimiento de extracción en carbón de Guasare vs. el punto de ebullición del solvente.

La figura 1 muestra la relación existente entre la temperatura de ebullición y el porcentaje de extracción. Como puede apreciarse, aunque en líneas generales los rendimientos se incrementan con la temperatura, no se trata de una relación sencilla; los solventes “convencionales” (llamados así porque son de uso común en extracciones selectivas en geoquímica) extraen muy poco material soluble, independientemente de la temperatura. Los tres solventes oxigenados de ensayo extraen más material, pero nunca al nivel que lo hacen los solventes nitrogenados. El caso extremo del NMP genera un gran contraste con el m-cresol, pues ambos líquidos tienen igual punto de ebullición, pero sus respectivos rendimientos son muy diferentes, lo que ilustra en forma clara que la temperatura no es tan importante como la estructura o comportamiento químico del solvente.

Ensayos en sistemas eutécticos: En contraste con los sistemas Soxhlet, el tratamiento del carbón en sistemas eutécticos presenta algunas complejidades experimentales:

Tabla 2: Rendimiento de extracción con sistemas eutécticos seleccionados, con carbón de Guasare.

Sistema eutéctico	Composición molar del eutéctico	Temperatura eutéctica	Rendimiento
Cloruro de aluminio / cloruro de potasio / Cloruro de litio	56% / 7% / 37%	84 °C	< 2 %
Cloruro de calcio / nitrato de litio	8,1 % / 91,9 %	238 °C	5 %
Acetato de cinc / Acetato de sodio	25 % / 75 %	200 °C	8 %
Cloruro de amonio / Cloruro de cinc	48,5 % / 51,5 %	180 °C	11 %
Cloruro de cinc / cloruro de estaño	41,8 % / 58,5 %	180 °C	~ 14 %
Cloruro de hierro (III) / Cloruro de cinc	30 % / 70 %	214 °C	~ 28 %

Lamentablemente no se previó, al momento de efectuar los ensayos, que podrían ocurrir descomposiciones en las sales empleadas. Este fenómeno imprevisto se presentó con el uso del sistema $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{ZnCl}_2$ debido a la evolución temprana de amoníaco, y en el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{CH}_3\text{COONa}$

donde los vapores de ácido acético impidieron continuar el ensayo. En el caso del sistema $\text{ZnCl}_2 / \text{SnCl}_2$ el porcentaje obtenido corresponde sólo a la fracción del extracto obtenido que es soluble en etanol, por lo que se presume que el rendimiento real es mayor, pero con muchas dificultades para cuantificar completamente. El sistema $\text{FeCl}_3 / \text{ZnCl}_2$ resultó ser el más prometedor, debido al alto rendimiento obtenido, cercano al 30 %.

Los resultados obtenidos aquí, aunque parciales, contradicen las observaciones previas reportadas por Takahashi et al., (2001) quienes afirman que la densidad de carga del anión es determinante en el rendimiento de extracción. Nuestros resultados sugieren que es el comportamiento ácido de la sal empleada (ácidos de Lewis) quien marca la diferencia en los resultados obtenidos. El sistema $\text{FeCl}_3 / \text{ZnCl}_2$ podría actuar por combinación de dos factores: a) por la actividad como ácido Lewis de ambas sales en estado fundido, y b) por la posible actividad catalítica del Fe^{+++} . Cualquiera sea el caso, este trabajo muestra que a condiciones relativamente suaves (reactor de vidrio, presión ambiental, y temperaturas menores a 220 °C) puede depolimerizarse el carbón hasta en un 28% aproximadamente.

Comparación entre sales fundidas y solventes orgánicos: A pesar de las ventajas que acompañan al tratamiento del carbón con sistema de sales fundidas, es necesario mejorar notablemente el procedimiento para que pueda lucir atractivo frente a un sistema convencional de extracción con un solvente nitrogenado, como por ejemplo el NMP. No obstante, los resultados obtenidos son prometedores y motivan a seguir ensayando con otros sistemas de sales fundidas. Queda por establecer también, si la composición de los productos obtenidos por ambos procedimientos son similares o si por el contrario, y como se sospecha, existen diferencias sustanciales. Actualmente se está trabajando en esta dirección.

CONCLUSIONES

1. La temperatura de ebullición del solvente no es un parámetro determinante en la extracción del carbón de Guasare, en las condiciones de una extracción Soxhlet.
2. Los solventes nitrogenados presentan los mayores rendimientos de extracción – depolimerización en el carbón de Guasare, siendo el NMP el solvente de mejor eficiencia.
3. El sistema $\text{FeCl}_3 - \text{ZnCl}_2$ mostró la mayor eficiencia de depolimerización en el carbón de Guasare.
4. El mecanismo de depolimerización en sistemas de sales fundidas está relacionado con el papel de las sales como ácidos Lewis, y no es relevante el anión.
5. Los sistemas eutécticos representan una alternativa que debe continuar estudiándose, debido a las ventajas que presenta respecto a otras modalidades de conversión del carbón.

REFERENCIAS

1. Iino, M., Takanohashi, T., Oshuga, H., Toda, K. (1988). "Extraction of coals with CS_2 -N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature". *Fuel* **67**, 1639-1647.
2. Koel, M., Ljovin, S., Hollis, K., (2001). "Using neoteric solvents in oil shale". *Pure Appl. Chem.* **73**, 153-159.
3. Nomura, M., Muratani, T., Tajima, Y., Murata, S. (1995). "Liquefaction of Japanese bituminous Akabira coal catalyzed by molten salts under D_2 atmosphere". *Fuel Proc. Technol.* **43**, 213-225.
4. Pande, S., Sharma, D. (2001). "Ethylenediamine-assisted solvent extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidinone: synergistic effect of ethylenediamine on extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidinone". *Energy & Fuels* **16**, 194-204.
5. Takahashi, K., Norinaga, K., Masui, Y., Iino, M. (2001). "Effect of addition of various salts on coal extraction with carbon disulfide/N-methyl-2-pyrrolidinone". *Energy & Fuels* **15**, 141-146.
6. Takanohashi, T., Yanagida, T., Iino, M. (1996). "Extraction and swelling of low rank coals with various solvents at room temperature". *Energy & Fuels* **10**, 1128-1132.
7. Van Krevelen, D. (1961). "Coal". Elsevier Scientific Publishing Company, 513 páginas.
8. Yamamoto, A., Murata, S. and Nomura, M. (1994). "Effects of Pretreatment of Akabira Bituminous Coals with SiCl_4 -NaI Reagents on Pyrolytic Behavior of Extracts". *Chem. Letters*, 1387.