

EFFECTO DE LA ADICION DE AMINAS SOBRE EL RENDIMIENTO DE EXTRACCION EN CARBONES VENEZOLANOS DE DIFERENTE RANGO

A. Macedo, M. Martínez, G. Garbán, K. Quintero, C. González

Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, UCV. Apartado Postal 3895, Caracas 1010 A.
anngieml@hotmail.com

RESUMEN

Se muestran los resultados obtenidos al realizar extracciones con N,N-dimetilformamida (DMF) a tres muestras de carbones venezolanos (Formación Cerro Pelado, subbituminoso; yacimiento Paso Diablo en Guasare, bituminoso alto volátil y Formación El Paraíso, bituminoso bajo volátil), con la finalidad de evaluar el efecto de la adición de cuatro aminas aromáticas sobre el rendimiento de extracción: 1) a temperatura ambiente con asistencia de ultrasonido, y 2) a 200°C con un reactor de acero inoxidable; en ambos conjuntos de experiencias el tiempo de los ensayos fue de 3 horas. Se efectuaron también las experiencias anteriores en ausencia de amina. Los rendimientos alcanzaron valores de 4% a 12% al realizar las extracciones con aditivo a temperatura ambiente; mientras que las realizadas a 200°C arrojaron rendimientos variables entre 6% a 31% mediante la adición de pequeñas cantidades de aminas (25mg /g carbón). Los resultados demuestran que los valores más bajos de extracción se obtuvieron con los carbones más evolucionados, a menor temperatura y sin amina; en contraste, los valores de extracción más altos alcanzados corresponden en general a la combinación de experiencias efectuadas con carbones menos evolucionados, a alta temperatura, y con amina añadida. Los datos obtenidos permitieron establecer que el rango de madurez del carbón es determinante en la extensión de la depolimerización al igual que el incremento en la temperatura. Además, se encontró que el rendimiento de extracción depende de la estructura de la amina y su efecto es el de incrementar en el extracto obtenido, la fracción de compuestos de alto peso molecular insolubles en acetona.

Palabras clave: carbón, rango, depolimerización, aminas, rendimiento.

ABSTRACT

Results from the extraction with N,N,-dimethylformamide (DMF) on three Venezuelan coal (Cerro Pelado Fm., subbituminous; Paso Diablo coalmine, high volatile bituminous, and El Paraiso Fm., low -volatile bituminous), with the aim of to evaluate the effect of the addition of little amounts of aromatic amines on the extraction yield: 1) at room temperature under ultrasonic agitation, and 2) 200 °C in a stainless steel reactor; both experiences were performed during 3 hours. All these assays were done also in the absence of amine, with comparative purposes. Extraction yield reach values between 4 to 12 %, with additive and at room temperetaure; while those carried out at 200 °C show extraction variable yields between 6-31 %, with the addition of little amounts of the considered amine (25 mg amine / g coal). The results evidence that lower extraction yields are provided by coals of higher rank, at lower temperature, without amine; on the other hand, the highest extraction was obtained by combining lower rank coals, higher temperature and added amine. Obtained data allowed to establish that the coal rank is the main factor in the depolymerization yield, together with the temperature. In addition, it was found that the effect of the amine is dependent of its structure, and this effect is the increase in the extract, in the content of heavy compounds, not solubles in acetone.

Keywords: coal, rank, depolymerization, amines, yield.

INTRODUCCIÓN

En la industria carboquímica, la fracción líquida obtenida por conversión del carbón se emplea en la obtención de plásticos, pinturas, cosméticos, medicamentos, solventes, explosivos y alquitranes¹. La obtención de materiales líquidos ha sido llevada a cabo mediante infinidad de procedimientos, entre los que destacan hidrogenaciones, pirólisis, licuefacciones, y refinación por solventes. El uso de solventes orgánicos tiene como ventaja fundamental la posibilidad de trabajar a menores temperaturas que los restantes procesos, mucho más drásticos. Dos limitaciones son la dificultad en hallar condiciones experimentales apropiadas, y los relativamente bajos rendimientos de depolimerización.

El rendimiento típico de extracción en un carbón subbituminoso o bituminoso no alcanza el 3 % con el uso de solventes convencionales; empleando solventes más agresivos, tales como quinoleína, se han obtenido

rendimientos en el orden del 19 -35 %.² Otros solventes específicos como la N-metil-2-pirrolidinona (NMP)³ han permitido elevar los rendimientos de extracción en el orden de 40-65% tanto en sistemas Soxhlet como a temperatura ambiente. De modo que desde 1988, año en que se reportó el papel del NMP en la solvólisis del carbón, éste ha jugado un papel primordial en la mayor parte de los estudios que se efectúan en esta área del conocimiento, aún teniendo en cuenta lo engorroso que resulta su uso y remoción de los extractos⁴. Recientemente se ha analizado el papel de algunos aditivos y cosolventes en el rendimiento de la depolimerización del carbón asistida por solventes. La presencia de disulfuro de carbono, generalmente la mezcla equimolar NMP / CS₂ permite incrementar los rendimientos de extracción hasta un 70%; otra mezcla binaria ensayada ha sido la mezcla NMP / etilendiamina⁵. La adición de acetato de tetrabutilamonio al sistema NMP – carbón incrementa igualmente los rendimientos de extracción de 60 a 84 %⁶. Otros aditivos han sido ensayados, destacando por su efecto el tetracianoetileno. Las aminas aromáticas, añadidas en muy pequeñas proporciones, elevan los rendimientos de extracción en forma notable, de 51,4% a 81,3%⁷.

Jugando con la estructura de las aminas ensayadas, los autores establecen que su papel en la extracción del carbón está ligado a los hidrógenos, y no al par de electrones solitario de nitrógeno⁷. Por otra parte, encuentra que la para-fenilendiamina (p-pda) ejerce un mayor efecto que el isómero meta. Vale la pena destacar que tales ensayos fueron realizados con un carbón específico, (*Argonne Premium coal*), por lo que no pudieron establecer si tales resultados son válidos como generalización para cualquier carbón o si dependen del sustrato o de origen. Los resultados no necesariamente son extrapolables a cualquier carbón porque no fueron evaluados aspectos geoquímicos claves como el efecto de la madurez o rango del carbón, la composición petrográfica del material, ni la composición y proporción de cenizas, cuyo papel catalítico en estos procesos puede ser fundamental. Por otra parte, no existen reportes previos de estudios de esta naturaleza con carbones venezolanos, y menos aún con los solventes y aditivos indicados. Tradicionalmente, nuestros carbones, por ser terciarios (principalmente Paleoceno y Oligoceno-Mioceno) presentan características petrográficas y composiciones macerales diferentes a las de los carbones paleozoicos europeos y norteamericanos. Por consiguiente, los resultados obtenidos en otros carbones no son necesariamente reproducibles en los venezolanos. Por esta razón el presente trabajo tiene la finalidad de presentar una nueva metodología que permita mejorar el rendimiento en la extracción del material soluble del carbón en diferentes rangos de madurez mediante el empleo de solventes orgánicos y la adición de cantidades reducidas de aminas. De esta manera la materia extraída puede ser transformada en productos de interés industrial.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Tres muestras de carbón procedentes de diferentes localidades de Venezuela y con diferencias importantes en rango (Formación Cerro Pelado, subbituminoso; yacimiento Paso Diablo en Guasare, bituminoso alto volátil y Formación El Paraíso, bituminoso bajo volátil), fueron pulverizadas, y se llevaron a un juego de tamices de cobre para obtener la fracción comprendida entre 60 y 100 mallas. Se tomó una alícuota de 5 g de cada carbón pulverizado y fue colocado con 50 mL de ácido metanosulfónico y 7 ml de etanol en agitación continua por 24 horas, con el fin de llevar a cabo el proceso de desmineralización. 1 g de carbón demineralizado fue extraído con 40 mL de DMF con y sin la adición de amina por 3 horas bajo las siguientes condiciones: a temperatura ambiente por medio de un ultrasonido y a 200°C por medio de un reactor. O-fenilendiamina (o-pda), m-fenilendiamina (m-pda), p-fenilendiamina (p-pda) y la p-p-diaminodifenilmetano (p-p) fueron las aminas utilizadas. Los extractos obtenidos, luego de cuantificados, fueron sometidos a un reflujo con 50 mL de acetona por 30 minutos, a fin de establecer la variación de solubles e insolubles en este solvente.

RESULTADOS

Extracción a 25 °C vs. 200 °C (efecto de la temperatura)

Las extracciones efectuadas a temperatura ambiental, con ayuda del ultrasonido arrojan rendimientos no mayores al 11 % en ausencia de aditivo; la presencia de las aminas ensayadas, no modifican sustancialmente los rendimientos, que alcanzan un valor máximo de 12 % en el carbón de Cerro Pelado. Este resultado se apreció en los tres carbones ensayados (figura 1). En las extracciones a 200 °C, se aprecia un incremento en el rendimiento para los carbones de bajo rango, no así en el carbón de El Paraíso. Los resultados muestran que este carbón no posee gran contenido de material que remover, pues la extracción a alta temperatura no produce un incremento en el rendimiento, ni aún en presencia de aminas. Para los restantes carbones, las extracciones se incrementaron a más del doble, llegando a valores de 29 -31 %.

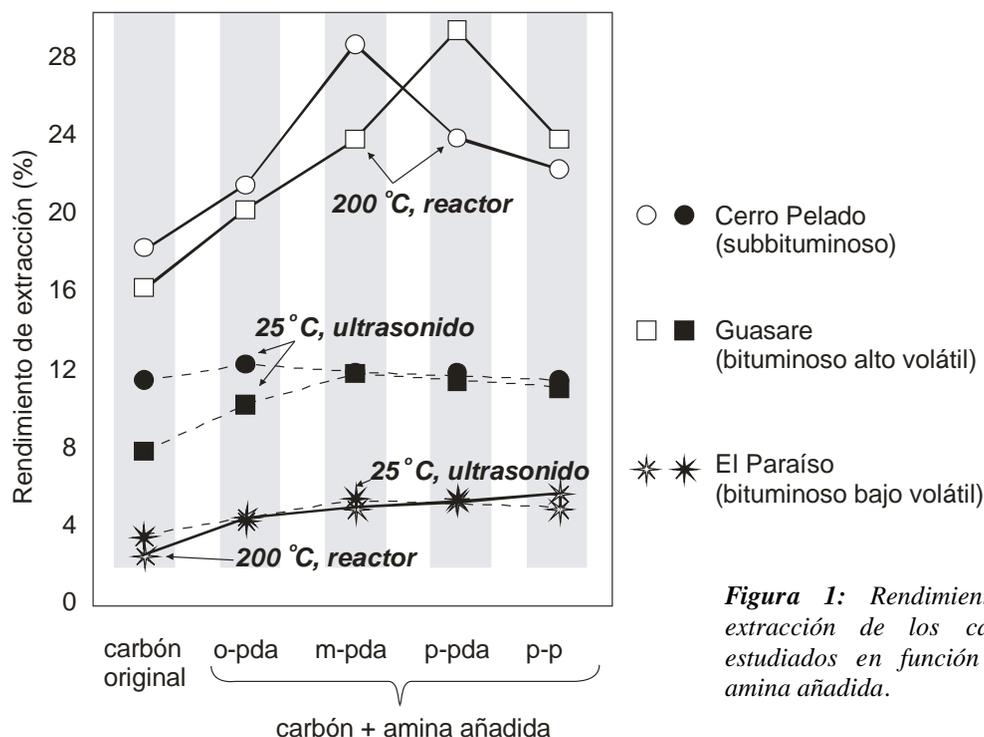


Figura 1: Rendimientos de extracción de los carbones estudiados en función de la amina añadida.

Extracción de carbón original vs. carbón con aditivo (efecto de la amina)

Los resultados mostrados en la figura 1 revelan claramente que las aminas añadidas al sistema de depolimerización ocasionan una modificación sustancial, con un incremento (a excepción del carbón de El Paraíso). De un rendimiento de 16-18 % (izquierda de la gráfica) se alcanzan valores entre 20 y 31 %, dependiendo de la amina añadida. Las aminas m-pda y p-pda son las que arrojan los mayores valores de extracción, mientras que la o-pda es la menos eficiente; la amina p-p también proporciona bajos valores de extracción en comparación a las restantes, pero siempre más que el carbón libre de amina.

Comparación entre los carbones (efecto del rango)

Como ya se dedujo de las observaciones anteriores, y de un cuidadoso análisis de la figura 1, cada carbón se comporta en forma diferente. El carbón menos evolucionado, Cerro Pelado, fue el que mejor se depolimerizó, en las condiciones efectuadas en el presente estudio. El carbón de Guasare, más evolucionado, se comportó en forma similar, aunque generalmente con rendimientos algo menores. Por último, el carbón más evolucionado proporcionó valores menores a los otros, y sin importar ni la amina añadida ni el incremento de temperatura.

Comparación entre las aminas (efecto de la estructura de la amina)

A diferencia de lo aseverado en la literatura, no sólo la p-pda es eficiente: los resultados obtenidos demuestran que dependiendo del carbón, una amina puede ser más eficiente que otra (figura 1). El hecho de que la m-pda supere a la p-pda en el carbón de Cerro Pelado, mientras que la situación inversa tiene lugar con el carbón de Guasare deja claro que todavía hay mucho que investigar antes de proponer mecanismos definitivos acerca de cómo interaccionan las distintas aminas. Nuestros resultados sin embargo, permiten inferir que algunos efectos electrónicos o estéricos pueden estar operando. Por ejemplo, asociaciones intramoleculares en la o-pda pueden explicar su bajo perfil en la promoción de un aumento de rendimiento; en el caso de la p-p, el gran tamaño de esta amina puede impedir una penetración efectiva en los puntos activos de la macroestructura, incidiendo negativamente sobre su desempeño en el incremento de la extracción.

Efecto de las aminas en la composición del material extraído

El fraccionamiento del extracto obtenido en los diferentes ensayos en acetona genera dos productos: una fracción soluble en acetona (SA) y otra que precipita en este solvente (IA). La distribución de SA y de IA en cada extracto obtenido revela que el incremento en la depolimerización observada a causa de la presencia de las aminas, ocasiona una modificación importante en la proporción de ambas fracciones, favoreciendo siempre una mayor cantidad de IA (componentes más pesados) que de SA (componentes más sencillos,

solvatados por la acetona) (figura 2). Así, se puede concretar que las aminas (todas las ensayadas) no sólo incrementan el rendimiento de material soluble en el carbón, sino que también modifican sensiblemente la composición del extracto obtenido.

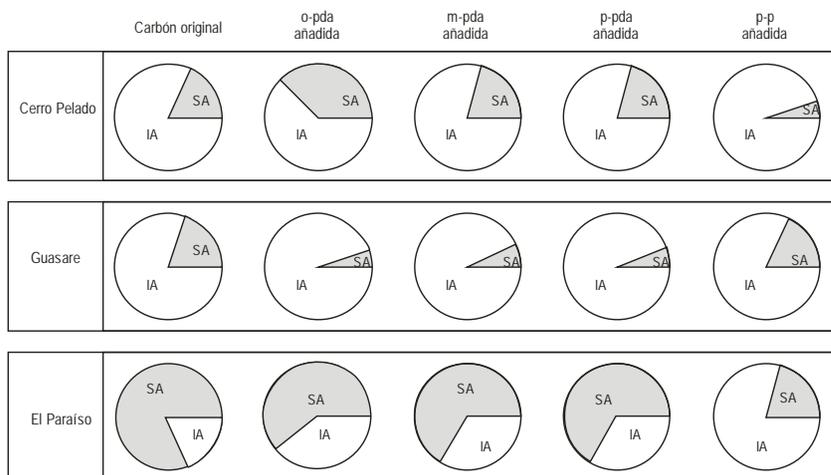


Figura 2: Distribución porcentual de las fracciones obtenidas de cada extracto en los diferentes carbones, entre solubles e insolubles en acetona. SA: fracción soluble; IA: fracción insoluble.

Interpretación general

Todos estos resultados apoyan la idea de que el solvente interactúa básicamente a través de puentes de hidrógeno, y que son éstas las asociaciones fundamentales que operan en el carbón, sobre todo en los de bajo rango o intermedio. Carbones más evolucionados presentan menores asociaciones de este tipo, y sólo están presentes unas pocas interacciones - , siendo el resto interacciones covalentes. Desde esta óptica, el papel que juegan las aminas está relacionado con su habilidad para romper algunas de estas asociaciones moleculares y permitir así al solvente interactuar con la macroestructura carbonosa. Las diferencias de basicidad en las aminas no son tan importantes como los efectos estéricos.

CONCLUSIONES

1. Las aminas ejercen un papel positivo como aditivo durante la extracción de carbones con DMF. Sin embargo, este desempeño depende del rango del carbón, de la temperatura y de la estructura de la amina.
2. La basicidad de la amina no es el factor determinante en el papel que juega como aditivo incrementando la extracción. Otros factores como el tamaño y la ausencia de efectos estéricos son más importantes.
3. Los resultados obtenidos con las aminas apoyan la propuesta de predominio de asociaciones moleculares del tipo puentes de hidrógeno, en los carbones, sobre todo de bajo y medio rango.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue íntegramente financiado por el FONACIT a través del proyecto de Grupo G -2005000438.

REFERENCIAS

1. Van Krevelen, D. (1961). "Coal". Elsevier Scientific Publishing Company, 513 páginas.
2. Martínez, M. (2001). Geología y Geoquímica del carbón mineral. Curso de extensión. Coordinación de extensión. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. , 98 p.
3. Ishizuka, T., Takanohashi, T., Ito O. y Iino, M. (1992). Effects of additives and oxygen on extraction and yield with CS₂-NMP mixed solvent for Argonne Premium coal samples. Fuel **72**, 579-580 pp.
4. White, C, Rohar, P, Veloski, G, Anderson, R. (1997) "Practical notes on the use of NMP for extraction of coal and coal-related materials". Energy & Fuels **11**, 1105-1106.
5. Pande, S., Sharma, D. (2001). "Ethylenediamine-assisted extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidinone: effect of ethylenediamine on extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidinone". Energy & Fuels **16**, 194-204.
6. Takahashi, K., Norinaga, K., Iino, M. (2001). "Effect of Addition of Various Salts on Coal Extraction with Carbon Disulfide/N-Methyl-2-pyrrolidinone Mixed Solvent". Energy & Fuels **15**, 141 -146.
7. Giray, E.S.V., Chen, C., Takanohashi, T y Iino, M. (1999). Increase of the extraction yields of coals by the addition of aromatic amines. Fuel **79**, 1553-1538.